

## ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

© 2023 г. Ю. М. Ганеева<sup>1</sup>, Т. Н. Юсупова<sup>1</sup>, Е. Е. Барская<sup>1,\*</sup>,  
Е. С. Охотникова<sup>1</sup>, В. И. Морозов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
Казань, 420029 Россия

\*E-mail: barskaya@iopc.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2022 г.

После доработки 15 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Проанализированы данные ЭПР-спектров асфальтенов ряда нефтей девонских и карбоновых отложений Южно-Татарского свода Республики Татарстан (РТ), характеризующихся низким содержанием ванадия, а также ванадиеносных нефтей карбоновых отложений Мелекесской впадины РТ. Для асфальтенов девонских нефтей установлен прямой тренд зависимости содержания свободного стабильного радикала (ССР) от содержания ванадиловых комплексов (ВК), для асфальтенов карбоновых нефтей – обратный тренд. Учитывая выявленный ранее обратный тренд для асфальтенов высоковязких нефтей, обогащенных ванадием, сделано предположение, что противоположные направления связей ССР от ВК (прямое и обратное) могут свидетельствовать о различных структурах асфальтеновых молекул в нефтях с разным содержанием ванадия и, соответственно, о различных источниках и условиях формирования нефтяных залежей. Выявлены особенности ЭПР-характеристик асфальтенов керновых и добываемых нефтей, а также нефтей девонских и карбоновых отложений.

**Ключевые слова:** асфальтены, ЭПР-спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S002824212302003X, **EDN:** HJTWGX

Асфальтены – высокомолекулярные соединения, построенные из полициклических ароматических или нафтеноароматических ядер с алкильными цепями, гетероатомами (O, N, S) и металлокомплексами, которые согласно отечественным ГОСТам и международным стандартам (ГОСТ 32269-2013, ASTM 4124, IP 143/90, ASTM D 6560) выделяются из нефти по признаку растворимости: нерастворимы в *изо*-октане или *n*-гептане, но растворимы в ароматических углеводородах [1, 2].

Асфальтены – важная составная часть нафтидов. По мнению И.Н. Евдокимова [3], сделавшего свои заключения на основании обзора современных (на период 2000–2008 гг.), но не утративших своей актуальности в настоящее время, публикаций, молекулярная масса нефтяных асфальтенов составляет

650–800 а.е.м., размер молекул – 1.56–2.36 нм; количество ароматических колец в полициклическом конденсированном ядре – 6–10; количество нафтеновых колец – 2–3. Содержание гетероэлементов составляет до 7.3 мас. % [2]. Согласно современным представлениям, асфальтены в нефти находятся в виде супрамолекулярных структур различных иерархий (стабильные наноагрегаты или их кластеры) [4]. Благодаря пористой структуре асфальтеновые надмолекулярные образования способны, захватывать, а благодаря развитой поверхности, и адсорбировать соединения определенных размеров и структур из окружающей среды (мальтенов) [5].

Самая распространенная гипотеза происхождения асфальтенов в нефти заключается в том, что нефтяные асфальтены представляют собой крупные

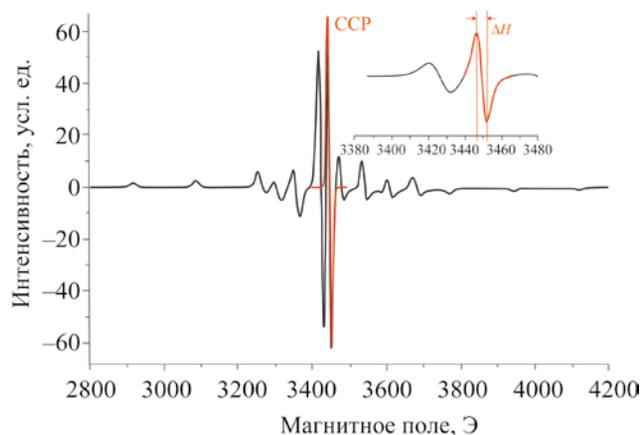


Рис. 1. ЭПР-спектр нефтяных асфальтенов.

растворимые фрагменты керогена, претерпевшие катагенетические трансформации в процессе образования нефти [2]. В этом плане поиск генетических корреляций в ряду «асфальтены битумоидов – асфальтены нафтидов» совершенно оправдан. Существует также мнение, что первичная нефть не содержит асфальтенов и их появление в нефти является результатом процессов гипергенеза [6]. По мнению А.Э. Конторовича и Л.С. Борисовой [7], в природе возможна реализация этих двух вышеперечисленных механизмов образования асфальтенов.

Спектроскопия ЭПР – эффективный метод исследования строения парамагнитных частиц и динамики их локального окружения в различных средах. Основной вклад в парамагнетизм нефтяных систем вносят асфальтены [8–10], типичный ЭПР-спектр которых представлен на рис. 1. Применение метода ЭПР при исследовании нефтей традиционно связано с регистрацией перекрывающихся сигналов двух типов: интенсивного синглета от ССР (неспаренных электронов, делокализованных по полисопряженным ароматическим системам) и многокомпонентного спектра от ВК, если они присутствуют в нефти, являющегося следствием сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного  $3d^1$  электрона со спином  $7/2$  ядра  $^{51}\text{V}$ .

Для изучения химии и геохимии асфальтенов и нефти используются сигналы как от ССР [9–14], так и от ВК [15–22]. По ширине сигнала ССР ( $\Delta H$ ) оценивается «укомплектованность» асфальтеновой

молекулы [10]: чем уже спектральная линия, тем более укомплектованными являются асфальтены.

Изучению взаимосвязи ССР и ВК в нефтях и асфальтенах уделено особое внимание в работах [23–38]. По мнению авторов [26, 38] соотношение интенсивностей пика ВК к пику ССР на ЭПР спектре нефти, названное показателем  $\theta$ , является индивидуальной характеристикой нефти отдельной залежи и характеризует процессы ее образования.

Ф.Г. Унгером с сотр. [31] предложен так называемый параметр нефтяной индивидуальности  $L$ , рассчитываемый как отношение интенсивности пика ССР к пику сигнала ВК на ЭПР спектре нефти. На основании исследования большого количества проб нефтей из разновозрастных отложений разных регионов России было показано, что в девонское время величина  $L$  была высокой в связи с малым количеством парамагнитных ванадилловых комплексов в этих нефтях. Нефти каменноугольного периода характеризуются высоким содержанием ванадия, в связи с чем величина  $L$  для карбоновых нефтей снизилась до значений порядка единиц-десятков. Количество ванадия в пермских нефтях по сравнению с каменноугольными снова снизилось, и величина  $L$  для пермских нефтей находится между значениями этого параметра для девонских и каменноугольных нефтей.

Авторы [27, 29] при исследовании тяжелых высокосернистых нефтей месторождений Ульяновской области указывают на существование обратной зависимости между содержанием ВК и ССР, которую объясняют образованием устойчивых диамагнитных комплексов ВК с фрагментами асфальтенов, содержащими ССР.

Р.А. Галимов в своей работе [28] на основании исследования тяжелых нефтей и природных битумов разновозрастных отложений Татарстана, Западной Сибири, Казахстана, Таджикистана, Азербайджана и Узбекистана выявил обратную зависимость интенсивностей между содержанием ССР ( $I_{\text{ССР}}$ ) и ВК ( $I_{\text{ВК}}$ ) в асфальтенах и показал, что усиление радикального парамагнетизма сопровождается симбатным снижением парамагнетизма ВК. Выявленная взаимосвязь объяснялась окислительно-восстановительным равновесием в асфальтенах. Сделан вывод, что в качестве геохимического показателя для «паспортизации нефтей» соотношение интенсивностей  $I_{\text{ССР}}/I_{\text{ВК}}$  в асфальте-

нах является постоянной величиной для каждой нефти, что позволяет рекомендовать его в качестве геохимического показателя для паспортизации нефтей.

М.Р. Якубов [23]. для нефтей разновозрастных отложений, различающихся по содержанию ванадия и выходу асфальтенов, выявил прямую зависимость содержания ССР от содержания ВК, подтвердил обратную зависимость содержания ССР от содержания ВК для асфальтенов, и показал, что в асфальтенах нефтей более древних отложений содержание ССР повышено, а содержание ВК понижено. Кроме того, отношение содержания ССР к содержанию ВК в асфальтенах, как и в нефтях, коррелирует с возрастом вмещающих отложений, что, по мнению автора, позволяет использовать ЭПР-данные асфальтенов для идентификации нефтей разновозрастных отложений.

В работе М.И. Тагирзянова [32] приведены данные ЭПР-спектроскопии, из которых следует, что асфальтены нефтей разного геологического возраста характеризуются различным содержанием и соотношением парамагнитных центров разной природы и что максимум содержания ВК и минимум содержания ССР приходится на асфальтены нефтей среднего карбона. При исследовании асфальтенов из нефтей Волго-Уральского региона, обогащенных ванадием, им также выявлена обратная зависимость содержания ССР от ВК в них. По мнению автора, тенденция к обратной зависимости содержания свободных радикалов от содержания ванадиловых комплексов в асфальтенах таких нефтей преимущественно обусловлена изменением соотношения полиароматической и нафтено-алифатической частей в составе усредненной структуры асфальтенов ванадиеносных нефтей, а именно, уменьшением первой и увеличением второй. При этом для асфальтенов из девонских отложений автор зафиксировал тренд прямой зависимости содержания ВК от содержания ССР [1, 32].

М.Р. Якубовым [33, 39] высказано предположение, что различия в величине показателя ССР/ВК для асфальтенов нефтей разновозрастных отложений обусловлены особенностями их состава и структуры. Асфальтены девонских нефтей представляют собой концентрат поликонденсированных ароматических блоков (высокая степень конденсированности) с относительно низким со-

держанием гетероатомных компонентов и металлокомплексов, в то время как асфальтены карбоновых нефтей, напротив, характеризуются меньшим числом поликонденсированных ароматических блоков (низкая степень конденсированности) за счет высокого содержания гетероатомных компонентов и металлокомплексов.

С целью дальнейшего изучения особенностей взаимосвязей ССР и ВК в асфальтенах из нефтей различного состава и происхождения, нами проанализирован и обобщен большой объем ЭПР-данных асфальтенов из добываемых и керновых нефтей карбоновых и девонских отложений Южно-Татарского свода (ЮТС): сводовой части (Ромашкинское месторождение), северного склона (Бахчисарайское, Бухарское, Акташское, Зычибашское месторождения), западного склона (Ново-Елховское месторождение), южного и юго-восточного (Бавлинское месторождение), а также из карбоновых отложений восточного борта Мелекесской впадины (Вишнево-Полянское, Нурлатское, Аканское месторождения), полученных за период с 2000 по 2020 гг. при выполнении хозяйственных работ и грантов РФФИ. Известно [40], что содержание ванадия в нефтях месторождений ЮТС составляет 200–350 г/т нефти, а в нефтях восточного борта Мелекесской впадины значительно выше – порядка 500–700 г/т.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны асфальтены из добываемых и керновых нефтей ряда месторождений РТ (табл. 1).

Осаждение асфальтенов из отбензиненных нефтей и экстрактов проводилось 40-кратным избытком *n*-гептана. Экстракты нефти из кернового материала (керновая нефть) были получены последовательной экстракцией резервуарной породы хлороформом и спиртобензольной смесью с последующим упариванием растворителей.

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ЭПР SE/X-2544 фирмы «RadioPAN» при комнатной температуре. На ЭПР-спектре фиксировали сигналы двух типов – синглет от ССР с *g*-фактором = 2.0023 и многокомпонентный спектр от ВК. При подсчете количества ВК использовали линию +1/2, находящуюся по соседству с линией ССР в обла-

**Таблица 1.** Информация об образцах, из которых были выделены асфальтены

Месторождение, площадь	Отложение/горизонт/глубина отбора	Тип коллектора	Количество образцов	
<b>Добываемые нефти</b>				
Ромашкинское м-е: Абдрахмановская пл.	Девон/пашийский г-т	Песчаник	7	
	мулинский г-т		2	
	старооскольский г-т		1	
Бавлинское м-е	Карбон/бобриковский г-т	Песчаник Глины	7	
	Девон/пашийский г-т		2	
	воробьевский г-т		1	
Ново-Елховское м-е	старооскольский г-т	Песчаник	2	
Аканское м-е	Карбон/	Карбонатный	10	
Вишнево-Полянское м-е	Карбон/башкирский ярус	Карбонатный	6	
Нурлатское м-е	Карбон/	Песчаник	2	
	Карбон/	Песчаник	3	
<b>Керновые нефти</b>				
Ромашкинское м-е: Абдрахмановская пл.	Девон/ 1653–1745 м	Песчаник	12	
Западно-Ленинбургская пл.	1825.5–1889.3 м		8	
Южно-Ромашкинская пл.	1697–1705 м		8	
Павловская пл.	–		5	
Верхне-Сулеевская пл.	–		6	
Ташлярская пл.	–		3	
Бавлинское м-е	Девон/пашийский г-т 1853–863 м	Песчаник	6	
Аканское м-е	Карбон/башкирский ярус 1252–1275 м		Карбонатный	3
	Верейский г-т 1276–1291 м			1
Вишнево-Полянское м-е	Карбон/ 1392–1410 м	Песчаник	6	
Нурлатское м-е	Карбон/ 1282–1295 м		Песчаник	6
Бахчисарайское м-е	Карбон/1 160–1254 м	Песчаник	3	
Бухарское м-е	Карбон/ 1113.6 м		Песчаник	1
Акташское м-е	Карбон/ 1113.1–1113,5 м	Песчаник	2	
Зычибашское м-е	Карбон/ 1210–1309 м		Песчаник	2

сти более слабого магнитного поля. Содержание ССР и ВК (в условных единицах) оценивали по интенсивности соответствующего сигнала с последующим нормированием на массу использо-

ванной навески ( $I_{ССР}$  и  $I_{ВК}$  соответственно). Для удобства при обсуждении результатов были использованы логарифмические величины нормированных интенсивностей сигналов ( $\lg I_{ССР}$  и  $\lg I_{ВК}$ ), а

показатель нефтяной индивидуальности  $L'$  рассчитывался по параметрам ЭПР спектра асфальтенов и  $L' = \lg(I_{\text{ССР}}/I_{\text{ВК}})$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [34], при исследовании асфальтенов из добываемых нефтей девонских отложений Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения было показано, что с увеличением глубины залегания нефти в асфальтенах увеличивается содержание ССР и несколько снижается или остается таким же содержание ВК, что приводит к тому, что с увеличением глубины залегания нефти (от пласта Д1 «а» до пласта Д1 «г3+д», затем до пластов Д2 и Д3) показатель нефтяной индивидуальности  $L'$  увеличивается (принимает значения 0.88, 0.99, 1.07 и 1.35 соответственно). При сравнении параметров спектров ЭПР асфальтенов добываемых и керновых нефтей этих же отложений установлено, что в последних концентрация парамагнитных центров (КПЦ) заметно ниже. В [34] показано, что на породах Ромашкинского месторождения, обогащенных железосодержащими минералами, адсорбируются в большей степени асфальтены с пониженной ароматичностью, повышенным содержанием окисленных структур и пониженным содержанием ванадилпорфириновых комплексов. Пониженные КПЦ в асфальтенах керновых нефтей по сравнению с добываемыми нефтями замечены М.Р. Якубовым при исследовании нефтей Волго-Уральского региона [23], а также Г.Г. Халитовым [41] при исследовании нефтей, как он выразился, «типичных месторождений России». Учитывая «обеднение» ванадилпорфириновыми комплексами асфальтенов из керновых нефтей, можно предположить, что меньшие значения показателя  $L'$  (в среднем 1.1 против 0.8), рассчитанные для керновых нефтей Абдрахмановской площади, обусловлены в большей степени пониженными значениями ССР в асфальтенах из них.

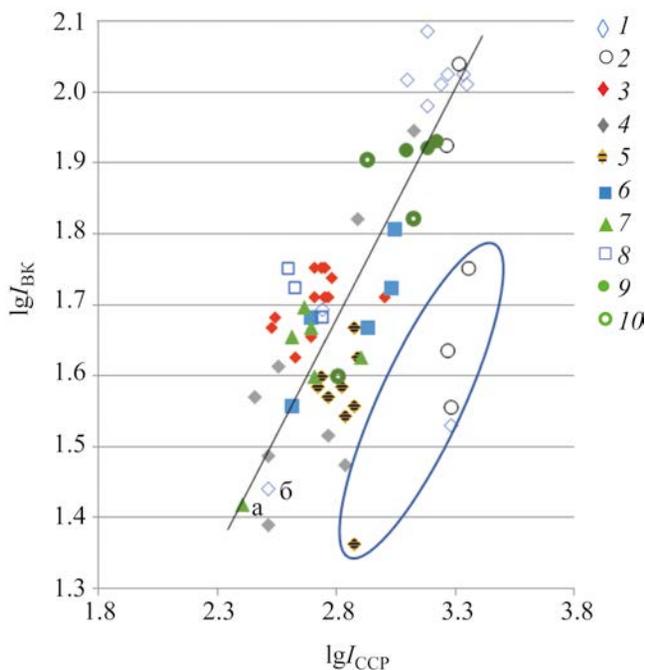
При исследовании асфальтенов из нефтей Абдрахмановской площади замечено также, что укомплектованность асфальтенов [10] добываемых нефтей ниже по сравнению с укомплектованностью асфальтенов керновых нефтей ( $\Delta H = 6.1$  против  $5.7$  Э), выявлена прямая зависимость укомплектованности асфальтенов от содержания ВК, что подтверждает зависимость, выявленную

М.И. Тагирзяновым [1] для асфальтенов высоковязких нефтей, обогащенных ванадием. Возможно, большая укомплектованность асфальтенов керновых нефтей обусловлена их повышенной полярностью и меньшей молекулярной массой [42].

При анализе ЭПР-данных асфальтенов из нефтей многопластового Бавлинского месторождения выявлены схожие закономерности взаимосвязи ССР и ВК от глубины отбора пробы [35, 36]. Так, установлено, что в асфальтенах добываемых нефтей девонских отложений содержание ССР выше ( $\lg I_{\text{ССР}} = 3.3\text{--}3.4$  против  $3.0\text{--}3.2$ ), а содержание ВК – ниже ( $\lg I_{\text{ВК}} = 1.6\text{--}1.9$  против  $1.8\text{--}2.2$ ) по сравнению с асфальтенами карбоновых отложений. Такая же тенденция наблюдается и для асфальтенов из керновых нефтей: для девонских отложений содержание ССР выше ( $\lg I_{\text{ССР}} = 3.2$  против  $2.0\text{--}3.1$ ), а ВК – ниже ( $\lg I_{\text{ВК}} = 1.9$  против  $1.9\text{--}2.4$ ) по сравнению с карбоновыми отложениями. Подобные закономерности приводят к тому, что с увеличением глубины нефтяного отложения (от карбоновых к девонским) показатель нефтяной индивидуальности  $L'$  увеличивается: для добываемых нефтей от  $0.9\text{--}1.2$  до  $1.7$  и для керновых нефтей от  $0.6\text{--}1.0$  до  $1.3$ . Причем, максимального значения этот показатель достигает для наиболее глубокого староскольского горизонта девонских отложений. При этом, как и в случае нефтей Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения, величина  $L'$  для асфальтенов керновых нефтей несколько ниже по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей в основном за счет более низкого содержания в первых ССР.

Для асфальтенов нефтей Бавлинского месторождения так же, как и для асфальтенов Абдрахмановской площади, зафиксирована более высокая укомплектованность асфальтенов керновых нефтей по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей ( $\Delta H = 5.4\text{--}5.7$  против  $6.0\text{--}6.7$  Э), а также большая укомплектованность асфальтенов нефтей девонских отложений по сравнению с асфальтенами карбоновых нефтей ( $\Delta H = 5.8\text{--}6.0$  против  $6.2\text{--}6.4$  Э). Скорее всего, большая укомплектованность асфальтенов девонских нефтей объясняется большей катагенетической преобразованностью отложений этого возраста.

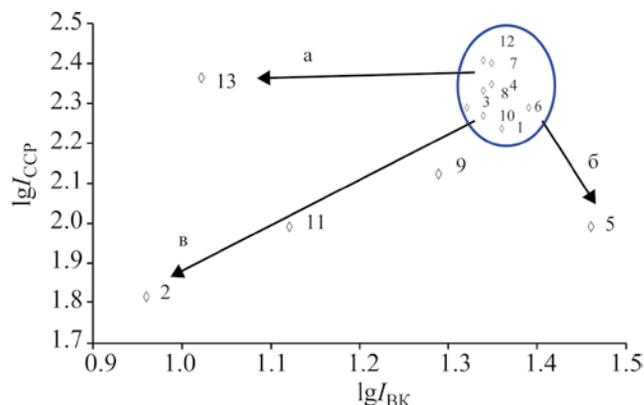
Таким образом, на примере нефтей Абдрахмановской площади Ромашкинского и Бавлинского



**Рис. 2.** Изменение содержания ВК с изменением концентрации ССР для асфальтенов добываемых нефтей девонских отложений Абдрахмановской площади Ромашкинского (1), Бавлинского (2) месторождений; керновых нефтей девонских отложений Абдрахмановской (3), Западно-Ленинградской (4), Южно-Ромашкинской (5), Павловской (6), Верхне-Сулеевской (7) и Ташлярской (8) площадей Ромашкинского, Бавлинского (9), в том числе из зоны ВНК – (10) месторождений Татарстана.

месторождений показано, что с увеличением глубины залегания величина показателя нефтяной индивидуальности увеличивается и это в большей степени обусловлено увеличением содержания ССР в асфальтенах с ростом глубины. Показано также, что асфальтены добываемых нефтей по сравнению с асфальтенами керновых нефтей этого же возраста характеризуются несколько большими значениями показателя  $L'$ , что свидетельствует о повышенной доле в них конденсированных ароматических структур.

Обсужденные выше параметры ЭПР-спектров асфальтенов, а также ряда других асфальтенов из нефтей девонских отложений ЮТС нанесены на график (рис. 2). Можно заметить, что для большей части асфальтенов девонских нефтей ЮТС наблюдается тренд прямой зависимости содержания ВК от содержания ССР (коэффициент корреляции



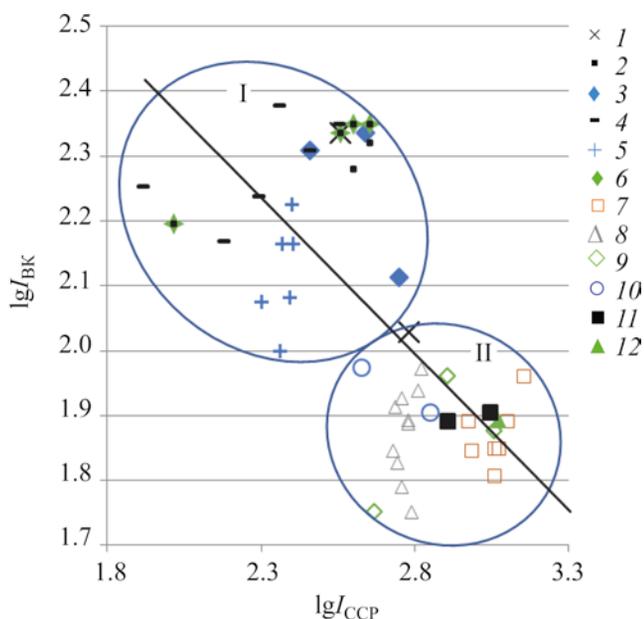
**Рис. 3.** Зависимость содержания свободных стабильных радикалов углерода от содержания ванадилловых комплексов в асфальтенах добываемых нефтей Абдрахмановской площади (объяснения в тексте).

Спирмена  $R_s = 0.68$ ). Отдельную область (обведена линией) образуют образцы из более глубокого старооскольского горизонта девонских отложений – эти образцы характеризуются пониженным содержанием ванадилпорфириновых комплексов. Анализ расположения всех образцов на рис. 2 подтвердил выявленные ранее закономерности, а именно, что в пределах одной площади (одного месторождения):

1) асфальтены из нефтей более глубоких горизонтов девонских отложений характеризуются пониженным содержанием ВК;

2) асфальтены керновых нефтей в большинстве случаев характеризуются пониженными КПЦ по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей.

Достаточно широкий тренд прямой зависимости содержания ВК от содержания ССР можно объяснить результатами диссертационной работы Е.Е. Барской [43], в которой на основании анализа состава и свойств 13 проб нефти девонских отложений Абдрахмановской площади, длительное время добываемой методом заводнения, сделаны предположения относительно возможных направлений изменения параметров спектров ЭПР асфальтенов при этом (рис. 3). Так, если для основной группы асфальтенов (обведено линией) величины  $lgI_{CCP}$  и  $lgI_{BK}$  меняются в сравнительно узких диапазонах 2.2–2.4 и 1.3–1.4 усл.ед. соответственно, то заметное снижение содержания ССР, сопровождающее-



**Рис. 4.** Изменение содержания ВК с изменением концентрации ССР для асфальтенов карбоновых отложений Мелекесской впадины (область I): Вишнево-Полянского (добываемые – 1, керновые – 2), Нурлатского (добываемые – 3, керновые – 4) и Аканского (добываемые – 5, керновые – 6) месторождений; и ЮТС (область II): Ромашкинского (добываемые – 7), Ново-Елховского (добываемые – 8), Бахчисарайского (керновые – 9), Акташского (керновые – 10), Зычибашского (керновые – 11) и Бухарского (керновые – 12) месторождений РТ.

ся незначительным увеличением содержания ВК, объяснялось (и доказывалось) автором новообразованием асфальтенов из смол при окислении нефти в процессе длительной разработки (рис. 3, путь б), а одновременное снижение содержания ССР и ВК в асфальтенах (рис. 3, путь в) – накоплением в них кристаллической фазы твердых парафинов (содержание твердых парафинов увеличивается в ряду 9–11–2) [44, 45]. Путь а иллюстрирует генетическое уменьшение концентрации ванадия в асфальтенах при переходе к более глубокозалегающим пластам, от Д1 к Д3 (образец 13 извлечен из нефти старооскольского горизонта).

Тенденция к увеличению показателя нефтяной индивидуальности  $L'$  с увеличением степени катагенетической преобразованности нефти подтверждается исследованиями Г.П. Каюковой [46], в которых показано, что с увеличением степени термokatалитических превращений в асфальтенах

продуктов увеличивается содержание ССР и резко уменьшается содержание ВК.

Следует отметить, что одновременное снижение КПЦ в асфальтенах из нефтей длительно разрабатываемых месторождений, может быть обусловлено не только сосаждением твердых парафинов (рис. 3, путь в), но и присутствием в асфальтенах мелкодисперсных частиц горных пород или неорганических солей [37]. Этим, скорее всего, можно объяснить расположение на рис. 2 образцов, основные группы которых (образцы Сулеевской и Абдрахмановской площадей) находятся значительно выше.

На рис. 4 в координатах параметров ЭПР-спектров расположены образцы асфальтенов, выделенных из нефтей карбоновых отложений месторождений, расположенных на территории Мелекесской впадины (область I) и ЮТС (область II). В отличие от асфальтенов девонских нефтей здесь прослеживается достаточно широкий обратный тренд зависимости ССР от ВК ( $R_s = -0.67$ ), о котором упоминалось в работах Р.А. Галимова [28], М.Р Якубова [23] и М.И. Тагирзянова [1, 32].

Образцы Мелекесской впадины и ЮТС располагаются на рис. 4 отдельными группами. Асфальтены из нефтей Мелекесской впадины (область I) характеризуются повышенным содержанием ВК и пониженным содержанием ССР. Большой разброс значений ЭПР-параметров в этой области можно объяснить особенностями формирования месторождений данного региона [47]. Ранее было установлено [29], что нефти Мелекесской впадины относятся к генетическому типу вторичного обогащения металлами, которое обусловлено, главным образом, вторичным поступлением ванадия в нефть вследствие взаимодействия нефтей с минеральными компонентами пород (меднистые песчаники, содержащие 4 мас. % ванадия, и волконскоитовые песчаники, содержащие 0.01–0.04% ванадия [28]) и обогащения за счет металлов нефтей предшествующих генераций. Выявленная в [34] зависимость показателя нефтяной индивидуальности  $L'$  от содержания в нефти смолисто-асфальтеновых веществ также подтверждает предположение о многостадийности формирования залежи. Для таких нефтей, согласно Ф.Г. Унгеру [31], характерны большие колебания параметра нефтяной индивидуальности  $L$ .

В область II входят асфальтены из карбоновых нефтей ЮТС с пониженным содержанием ванадия. Эти асфальтены характеризуются пониженным содержанием ВК и повышенным содержанием ССР по сравнению с образцами Мелекесской впадины. КППЦ в этих асфальтенах сравнима с КППЦ в асфальтенах из девонских нефтей ЮТС.

Обратная зависимость содержания ВК от содержания ССР для асфальтенов ванадиеносных нефтей объяснялась М.И. Тагирзяновым [1] особенностями их структуры, а именно, тем, что асфальтены тяжелых нефтей, обогащенных ванадием (более 0.3 мас. % в асфальтенах), имеют более объемную форму молекул и содержат полиароматические фрагменты во внутренней части структуры, поэтому в таких молекулах увеличение доли ВК приводит к снижению в них доли конденсированной ароматики – полиароматического ядра. По-видимому, асфальтены карбоновых нефтей, которые характеризуются несколько большим содержанием ванадия по сравнению с асфальтенами девонских нефтей ЮТС, имеют подобные структурные особенности – повышенную долю нафтено-алифатической части и пониженную долю конденсированного ароматического ядра по сравнению с девонскими асфальтенами.

Общий прямой тренд, обнаруженный для асфальтенов девонских нефтей ЮТС, говорит о том, что формирование нефтяных залежей в этих отложениях происходило в сходных геологических условиях (величина показателя  $L'$  изменяется в сравнительно небольшом интервале), а также свидетельствует о том, что в этих асфальтенах с низким содержанием ванадия ванадилпорфириновые комплексы приурочены к наиболее конденсированным ароматическим фрагментам асфальтенов. Можно предположить, что асфальтены в этих нефтях имеют преимущественную структуру типа остров [4], а ванадилпорфириновые комплексы, согласно терминологии Г.Г. Халитова [41], являются полярными, т.е. имеют преимущественно неразветвленную структуру и небольшое количество боковых радикалов, что позволяет им встраиваться в стекинг-структуры асфальтенов. Подобные взаимосвязи конденсированной ароматики с ВК являются свидетельством генетической связи ванадия с нефтью [48], когда образование комплексов с органическими соединениями происходило еще в

материнских породах.

Различные направления связей трендов зависимостей – прямое и обратное, выявленные для парамагнитных центров асфальтенов девонских нефтей месторождений ЮТС и асфальтенов карбоновых нефтей Мелекесской впадины и ЮТС являются свидетельством различных источников и/или условий формирования этих залежей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено обобщение литературных данных по исследованию нефтей и асфальтенов методом ЭПР-спектроскопии, а также большого объема экспериментальных данных по ЭПР-спектроскопии нефтяных асфальтенов, полученных в лаборатории Химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН за период с 2000 по 2020 гг. при выполнении хозяйственных работ и грантов РФФИ, и выявлено следующее:

1) палеозойские нефти, в отличие от нефтей других эр, характеризуются высоким парамагнетизмом. Повышенное содержание парамагнитного ванадия в карбоновых отложениях позволило Ф.Г. Унгеру по соотношению ССР/ВК в нефтях, названному им параметром нефтяной индивидуальности  $L$ , расчленять палеозойские нефти по стратиграфическим слоям;

2) соотношение  $I_{ССР}/I_{ВК}$  в асфальтенах является постоянной величиной для каждой нефти и, по мнению Р.А. Галимова, может быть использовано в качестве геохимического показателя для паспортизации нефтей;

3) в нефтях с высоким и повышенным содержанием ванадия, приуроченных в основном к карбоновым отложениям, выявлена обратная зависимость между ССР и ВК в асфальтенах;

4) в девонских нефтях, характеризующихся низким содержанием ванадия, зависимость между содержанием ССР и содержанием ВК в асфальтенах имеет прямой тренд.

Разные глобальные зависимости ССР от ВК в асфальтенах из нефтей с повышенным и пониженным содержанием ванадия могут свидетельствовать о различных условиях формирования нефтяных залежей и использоваться для геохимического исследования асфальтенов и нефтей.

В ходе проведенного исследования установлено также, что асфальтены керновых нефтей по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей в большинстве случаев характеризуются пониженным содержанием парамагнитных центров, при этом, содержание ССР понижено в большей степени по сравнению с ВК. Показано, что укомплектованность асфальтенов керновых нефтей выше по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей, а укомплектованность асфальтенов девонских нефтей выше укомплектованности асфальтенов карбоновых нефтей.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования методом ЭПР-спектроскопии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ганеева Юлия Мураговна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>

Морозов Владимир Иванович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-3428>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tagirzyanov M.I., Yakubov M.R., Romanov G.V.* A Study of the Processes Related to Coagulation of Asphaltenes by Electronic Spin Resonance // *J. of Canadian Petroleum Technology*. 2007. V.46. № 9. P. 1–5. <https://doi.org/10.2118/2004-045>
2. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Москва, 1981. 504 с.
3. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: Монография. М.: Изд-во «Нефть и газ», 2007. 228 с.
4. *Mullins O.C.* The modified Yen model // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
5. *Liao Z., Zhou H., Gracia A., Chrostowska A., Creux P., Geng A.* Adsorption/occlusion characteristics of asphaltenes: some implication for asphaltene structural features // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. P. 180186. <https://doi.org/10.1021/ef049868r>
6. *Успенский В.А.* Классификация рассеянного органического вещества пород под углом зрения диагностики нефтематеринских отложений // *Материалы методического совещания работников научно-исследовательских лабораторий геологоразведочных организаций*. Л.: ВНИГРИ, 1957. С. 229–249
7. *Конторович А.Э., Борисова Л.С.* Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества // *Геохимия*. 1994. № 11. С. 1660–1667
8. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
9. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 с.
10. *Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А.* Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
11. *Chang H.-L., Wong G. K., Lin J.-R. and Yen T.F.* Electron spin resonance study of bituminous substances and asphaltenes. *Asphaltenes and asphalts*. Ed. by T.F. Yen and G.V. Chilingar. London.: Elsevier Science B.V., 2000. P. 229–280. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70280-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70280-8)
12. *Scotti R., Montanari L.* Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. Chapter III. Structures and Dynamics of Asphaltenes. Ed. by O.C. Mullins, E.Y. Sheu. Boston: Springer. MA, 1998. P. 79–113. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0_3)
13. *Борисова Л.С.* Геохимия асфальтенов и смол рассеянного органического вещества пород и нефтей юры и нижнего мела Западно-Сибирского бассейна. Автореф. дис... док. геолого-минералогических наук. Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск. 2020.
14. *Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B.* Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. P. 6482–6487. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00324>

15. Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И. Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 1979. Т. 19. С. 723–737.
16. Гишинская Л.Г. Спектры ЭПР-комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журн. структурной химии. 2008. Т. 49. С. 259–268 [Gilinskaya L.G. EPR-spectra of V(IV) complexes and the structure of oil porphyrins // J Struct Chem. 2008. V. 49. P. 245–254. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0120-6>].
17. Алешин Г.Н., Алтухова З.П., Антипенко В.Р., Марченко С.П., Камьянов В.Ф. Распределение ванадия и ванадилпорфиринов по фракциям нефтей различных химических типов // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 6. С. 729–732.
18. Мартыанов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Kazarian S.G. Развитие и применение современных методов in situ для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. 999–1023 [Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 11. P. 999–1023, <https://doi.org/10.1070/RCR4742>].
19. Biktagirov T., Gafurov M., Mamin G., Gracheva I., Galukhin A., Orlinskii S. In situ identification of various structural features of vanadyl porphyrins in crude oil by high-field (3.4 T) electron-nuclear double resonance spectroscopy combined with density functional theory calculations // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 1243–1249. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02494>
20. Ben Tayeb K., Delpoux O., Barbier J., Marques J., Verstraete J., Vezin H. Applications of pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopy to the identification of vanadyl complexes in asphaltene molecules. Part 1: Influence of the origin of the feed // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 7. P. 4608–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00733>
21. Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Electron spin resonance of slowly rotating vanadyls—effective tool to quantify the sizes of asphaltenes in situ // Energy & Fuels. 2017. V. 31. №1. P. 387–394. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02572>
22. Cui Q., Nakabayashi K., Ma X., Ideta K., Miyawaki J., Marafi A.M.J., Al-Mutairi A., Park J.-II, Yoon S.-Ho, Mochida I. Examining the molecular entanglement between VO complexes and their matrices in atmospheric residues by ESR // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 37908–37914. <https://doi.org/10.1039/C7RA06436E>
23. Якубов М.Р. Взаимосвязь свободных стабильных радикалов с ванадильными комплексами в нефтяных объектах: Дис. ... канд. хим. наук. Институт химии нефти СО РАН. Казань, 2000. 139 с.
24. Hernández M.S., Coll D.S., Silva P.J. Temperature dependence of the EPR spectrum of asphaltenes from Venezuelan crude oils and its vacuum residues. // Energy & Fuels. 2019. V. 33. № 2. P. 990–997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03951>
25. Rodionov A., Mukhamatdinov I., Mamin G., Gafurov M., Orlinskii S., Salih I., Vakhin, A. Distribution of vanadyl complexes and free radicals in asphaltenes fractions from electron paramagnetic resonance. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. I. 282, 012008. doi:10.1088/1755-1315/282/1/012008
26. Арбузов В.М., Жувагин И.Г. Применение элементного анализа и ЭП-спектроскопии добываемых нефтей для контроля за разработкой месторождений // Нефтяное хозяйство. 1985. № 5. С. 56–59.
27. Гальцев В.Е., Гринберг О.Я., Ратов А.Н., Немировская Г.Б., Емельянова А.С. Образование в нефтях диамагнитных ассоциатов парамагнитных центров полиароматических структур с ванадиловыми комплексами. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 1. С. 35–39.
28. Галимов Р.А. Ванадий- и никельсодержащие компоненты тяжелых нефтей и природных битумов. Дис... док. хим. наук. Казанский гос. технолог. университет. Казань, 1998. 264 с.
29. Ратов А.Н., Немировская Г.Б., Дитятьева Л.Н., Александрова Н.А. Особенности состава нефтей месторождений Ульяновской области и распределение в них ванадийсодержащих и других гетероэлементных соединений. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 6. С. 410–420.
30. Насиров Р.Н. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 123 с.
31. Наносистемы, дисперсные системы, квантовая механика, спиновая химия / Сост. Ф.Г. Унгер. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 264 с.
32. Тагирзянов М.И. Асфальтены ванадийсодержащих нефтей (на примере нефтяных объектов месторождений Татарстана). Дис... канд. хим. наук. Казанский гос. технолог. университет. Казань, 2003. 128 с.
33. Якубов М.Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. Дис. ... док. хим. наук. Уфимский гос. нефтяной технический университет. Уфа. 2019. 297 с.
34. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Морозов В.И. Структурно-групповой состав асфальтенов как показатель физико-химических процессов в продуктивных нефтяных пластах // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 411–416.
35. Barskaya E.E., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Okhotnikova E.S., Foss L.E., Sotnikov O.S., Remeev M.M. Features of composition and properties of oil from the domanic deposit of the Bavly oil field of the Volga-Ural oil and gas province // Petroleum Science and

- Technology. 2018. V. 36. № 23. P. 2011–2016. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1528277>
36. *Ganeeva Yu., Barskaya E., Okhotnikova E., Yusupova T., Morozov V., Romanov G.* Asphaltenes of crude oils and bitumens: The similarities and differences // *Petrol. Science and Technology*. 2022. V. 40. № 6. P. 734–750. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2006703>
37. *Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N.* Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavluy oil field // *Energy & Fuels*. 2021. V. 35. № 3. P. 2493–2505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022>
38. *Арбузов В.М.* Способ контроля за разработкой многопластовой нефтяной залежи // Патент РФ № 2263211С1 // Б.И. 2005. № 30.
39. *Якубов М.Р.* Особенности состава и свойств асфальтенов тяжёлых нефтей с повышенным содержанием ванадия. В кн: *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова 2013. Ежегодник*. Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2014. С. 167–178.
40. *Дияшев Р.Н., Муслимов Р.Х., Соскин Д.М.* Перспективы получения ванадиевых концентратов из высокосернистых нефтей Татарии // *Нефтяное хозяйство*. 1991. № 5. С. 13–16
41. *Халитов Г.Г.* Металлопорфирины остаточных и добываемых нефтей типичных месторождений. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Институт органической химии Уфимского НЦ РАН. Уфа, 2000. 22 с.
42. *Петрова Л.М.* Формирование состава остаточных нефтей. Казань: Изд-во «ФЭН» АН РТ, 2008. 204 с.
43. *Барская Е.Е.* Влияние длительного заводнения на состав и свойства нефтей девонских отложений (на примере Ромашкинского месторождения). Дис. ... канд. хим. наук. Казанский гос. технологический университет. Казань, 2000. 158 с.
44. *Yusupova T.N., Khisamov R.S., Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Romanov G.V., Romanova U.G.* The processes of structure formation in crude oil at the late stage of exploitation of Romashkino oil field // 55th Annual Technical meeting of the petroleum society canadian international petroleum conference, Calgary, Alberta, Canada. June 8–10, 2004. Paper Number: PETSOC-2004-161. <https://doi.org/10.2118/2004-161>.
45. *Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Waxes in asphaltenes of crude oils and wax deposits // *Pet. Sci.* 2016. V. 13. P. 737–745. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0111-8>
46. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В.* Свойства тяжёлых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
47. *Лобов В.А.* Мелекесский палеосвод и нефтеносность Ульяновского Поволжья // *Тр. Геологического института (г. Казань)*. Вып. 30. Казань, 1970. С. 257–266.
48. *Хант Дж.* Геохимия и геология нефти и газа. М: Мир, 1982. 706 с.