



УДК 553.982

РОЛЬ НИКЕЛЯ В ГЕНЕЗИСЕ НЕФТИ



THE ROLE OF NICKEL IN THE GENESIS OF OIL

Симонян Геворг Саркисович

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры неорганической и аналитической химии,
Ереванский государственный университет
gevorg.simonyan@ysu.am

Simonyan Gevorg Sarkisovich

Ph.D., Associate Professor,
Associate Professor of the Department of
inorganic and analytical Chemistry,
Yerevan State University
gevorg.simonyan@ysu.am

Аннотация. Показано, что нефть представляет собой сложная гетерогенная коллоидно-десперсная система, который помимо углерода и водорода, содержит также гетерозлементы и прежде всего N, S, O, Ni и V. Показано, что металлопорфириновые комплексы никеля являются эффективными катализаторами оксигенирования и эпоксицирования олефинов. Ni в свободном и связанном состояниях является катализатором и гидрирующим агентом.

Annotation. It is shown that oil is a complex heterogeneous colloidal-disperse system, which, in addition to carbon and hydrogen, also contains heteroelements, primarily N, S, O, Ni, and V. It is shown that metalloporphyrin nickel complexes are effective catalysts for the oxygenation and epoxidation of olefins. Ni in the free and bound states is a catalyst and a hydrogenating agent.

Ключевые слова: абиогенная нефть, генезис нефти, никель.

Keywords: abiotic oil, genesis of oil, nickel.

Нефть представляет собой сложная гетерогенная коллоидно-десперсная система, который помимо углерода и водорода, содержат также гетерозлементы и прежде всего N, S, O, Ni и V [1]. Содержание углерода в нефтях колеблется в пределах 80–87 %, а водорода в нефтях 10–14.5 %. Из других элементов в нефтях чаще всего встречаются сера, кислород и азот. Содержание серы в нефтях достигает 0.03–8 %, кислорода – 0.02–2 %, а азота – не превышает 1 % В нефти Ni вместе с V находится в количестве до 10^{-1} % [1].

Отношение V/Ni является одним из основных параметров микроэлементного состава нефтей. Нефти резко различаются по величине V/Ni. Выделяют ванадиевые ($V > Ni$) и никелевые ($Ni > V$) типы нефтей. Никелевые – легкие с низким содержанием серы, смол и асфальтенов и азотистыми и залегают на больших глубинах, а ванадиевые нефти являются тяжелыми, высокосмолистыми, сернистыми и низкоазотистыми [2, 3].

Если содержание никеля превышает содержание ванадия в нефти ($Ni/V > 1$), то нефтегазоносный бассейн относится к никелевому типу, если содержание ванадия меньше содержания никеля в нефти ($Ni/V < 1$), то нефтегазоносный бассейн относится к ванадиевому типу. Нефтегазоносными бассейнами России и прилегающих территорий с доминированием никелевых соединений являются Пенжинский ($Ni/V = 4.35$), Тимано-Печорский ($Ni/V = 2.1$) и Анадырско-Наваринский ($Ni/V = 1.5$). Для нефтегазоносных бассейнов Волго-Уральский ($Ni/V = 0.33$), Балтийский ($Ni/V = 0.42$), Лено-Тунгусский ($Ni/V = 0.38$), Охотский ($Ni/V = 0.38$), Западно-Сибирский ($Ni/V = 0.67$), Прикаспийский (Ni/V V/Ni = 0.79) и Северо-Кавказский ($Ni/V = 0.84$) характерны высокие концентрации ванадия, а бассейны относятся к ванадиевому типу [4, 5]. В нефти в свите Офисина в пределах Восточно-Венесуэльского бассейна среднее содержание никеля составляет 80 г/т. Обогащенные V, Ni тяжелые нефти Венесуэльской провинции тяготеют на севере к рудному поясу Анд, где развиты гидротермальные месторождения ванадиевых и никелевых руд. В пределах Уральского рудного пояса твердые битумы содержат ванадий до 1230 г/т и никель до 1200 г/т.

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 находящаяся в различных географических и климатических условиях, говорит о том, что эти металлы и метан, а также другие углеводороды имеют мантийное происхождение. Содержание никеля в земной коре 0,0058 %, а в ультраосновных породах ($1,2 \cdot 10^{-1}$ %) примерно в 200 раз выше, чем в кислых ($8 \cdot 10^{-4}$ %). Промышленные концентрации никеля обычно ассоциируют с базитгипербазитовыми магмами, связанными с подкоровыми очагами. Ему присущи сидерофильные и халькофильные свойства. В ультраосновных породах никель связан, как правило, с оливинами, содержащими 0,13–0,41 % Ni, в которых он изоморфно замещает Fe и Mg. При наличии в магме серы никель наряду с медью и железом, обособляется в виде сульфидов. В гидротермальном процессе совместно с кобальтом, мышьяком, серой, иногда и висмутом, ураном и серебром никель образует повышенные концентрации в виде арсенидов и сульфидов. Известно 45 минералов никеля. Наиболее распространёнными являются:



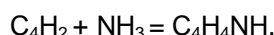
пентландит $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, никелистый пирротин $(\text{Fe,Ni})_7\text{S}_8$, миллерит NiS , вазсит NiS_2 , никелин NiAs , раммельсбергит NiAs_2 , хлоантит $(\text{NiCo})\text{As}_2$, герсдорфит $(\text{NiCo})\text{AsS}$, гарниерит $(\text{Ni,Mg})\text{OSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, непуит или ревдинскит $3(\text{Ni,Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, непуит $12\text{NiO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, водный арсенат никеля – аннабергит $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6].

По количеству степеней окисления никел напоминает серу. Известны соединения ванадия с $-1, +2, +3, +4$ степенях окисления. Никел обладает способностью растворять водород, при этом образовать гидрид с -2 степенью окисления [6].

Как известно, в мантийных флюидах наряду с $\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{S}, \text{N}_2$ присутствуют и металлы в том числе V и Ni [1–3, 7]. Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, образование N -содержащих структур и, в частности, VO - и Ni -порфиринов в процессе эволюции глубинных флюидов вполне допустимо [2].



Так, по реакции Шульце [38] в присутствии катализатора CuCl и при $T = 150^\circ\text{C}$ из диацетилен и аммиака легко синтезируется пиррол:



Пиррол получается также путем пропускания ацетилен с аммиаком через раскаленную трубку.



Пиррол по реакции Геше в присутствии воды легко превращается в пиррол α -альдегид, который с муравьиной кислотой образует порфин. Из пиррола и муравьиной кислоты по реакции Геше-Фишера легко синтезируется порфин [8]:



В восстановительных условиях нефтеобразования возможно наличие в этих условиях катионов ванадия и никеля, которые легко внедряются внутрь порфиринового макроцикла нефти. Комплекс порфирина с никелем – ключевая часть кофермента F430 (рис. 1), играющего важную роль в метаболизме метана у бактерий [9].

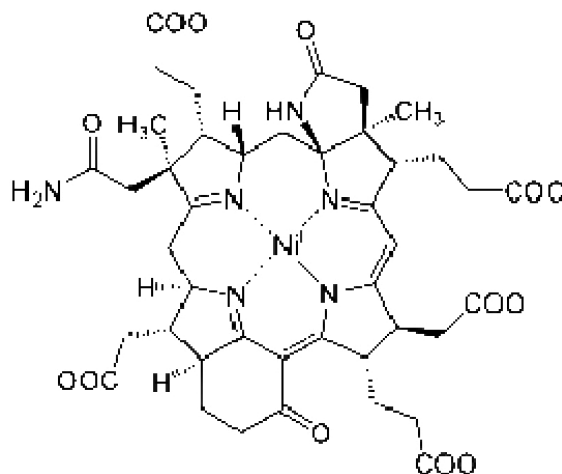


Рисунок 1 – Кофермента F430

Нефтяные металлпорфирины являются эффективными катализаторами оксигенирования и эпексидирования олефинов [10]. Ni в свободном и связанном состояниях является катализатором и гидрирующим агентом [8].

Литература:

1. Симонян Г.С. Эндогенное образование нафтидов в свете абиогенной теории образования нефти // Научное обозрение. Технические науки. – 2016. – № 4. – С. 77–100.
2. Симонян Г.С. Роль металлопорфиринов никеля и ванадия в абиогенном образовании нефти // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 9. – С. 82–85.
3. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. О связи содержания серы и других характеристик нефти. Абиогенный вклад в нефтеобразование // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 4. – С. 3–6.
4. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – Спб. : Недра, 2005. – 372 с.



5. Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 2. – URL : http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf
6. Боришанская С.С., Виноградова Р.А., Крутов Г.А. Минералы никеля и кобальта. – М. : Моск.университет, 1981. – 220 с.
7. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в эндогенном образовании нефти. Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития: монография. Книга 4 / под ред. проф. Н.А. Тарасенко. – Ставрополь : Логос, 2014. – С. 84–100.
8. Несмиянов А.Н., Несмиянов Н.А. Начала Органической химии. – М. : Химия, 1970. – Т. 2. – 824 с.
9. Thauer R.K. Biochemistry of Methanogenesis: a Tribute to Marjory Stephenson // Microbiology : journal. – 1998. – V. 144. – № 9. – P. 2377–2406. doi:10.1099/00221287-144-9-2377.
10. Агугусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н. Каталитическое оксигенирование олефинов нефтяными металлопорфиринами // Изв. ВУЗов, сер. химия и химическ. Технология. – 2010. – Т. 53. – Вып. 9. – С. 12–15.

References:

1. Simonyan G.S. Endogenous formation of naphthides in the light of the abiogenic theory of oil formation // Scientific Review. Technical science. – 2016. – № 4. – P. 77–100.
2. Simonyan G.S. The role of nickel and vanadium metalloporphyrins in the abiogenic formation of oil // Modern high technologies. – 2015. – № 9. – P. 82–85.
3. Lurie M.A., Schmidt F.K. On the relationship of sulfur content and other characteristics of oil. Abiogenic contribution to oil formation. // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2007. – № 4. – P. 3–6.
4. Yakutseni S.P. The prevalence of hydrocarbon feedstocks enriched with heavy impurity elements. Environmental risk assessment. – St. Petersburg : Nedra, 2005. – 372 p.
5. Yakutseni S.P. Deep zoning in the enrichment of hydrocarbons by heavy impurity elements // Oil and Gas Geology. Theory and practice. – 2010. – V. 5. – № 2. – URL : http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf
6. Borishanskaya C.C., Vinogradova P.A., Krutov G.A. Minerals of nickel and cobalt. – М. : Moscow University, 1981. – 220 p.
7. Simonyan G.S., Pirumyan G.P. The role of nitrogen in the endogenous formation of oil. Modern science: actual problems and development prospects: monograph. Book 4 / ed. prof. N.A. Tarasenko. – Stavropol : Logos, 2014. – P. 84–100.
8. Nesmianov A.N., Nesmianov N.A. Beginning of Organic Chemistry. – М. : Chemistry, 1970. – Vol. 2. – 824 p.
9. Thauer R.K. Biochemistry of Methanogenesis: a Tribute to Marjory Stephenson // Microbiology : journal. – 1998. – V. 144. – № 9. – P. 2377–2406. doi:10.1099/00221287-144-9-2377.
10. Aguguseynova M.M., Abdullaeva G.N. Catalytic oxygenation of olefins with petroleum metalloporphyrins // Izv. Universities, ser. chemistry and chemical Technology. – 2010. – V. 53. – Iss. 9. – P. 12–15.