

Грибков В.В.

ОДИН ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ НЕФТЕЙ ВАНАДИЕМ

Рассмотрены геологические, геохимические и гидрогеологические условия залегания промышленно-ванадиеносных нефтей и битумов в крупнейших скоплениях Канады, Венесуэлы и СССР. Показана общность этих условий в рассмотренных НГО и НГП.

Сформулированы поисковые признаки промышленно-ванадиеносных нефтей. Описывается возможный механизм обогащения нефтей ванадием.

Ключевые слова: *тяжёлые нефти, битумы, ванадиеносные нефти, поисковые показатели ванадиеносных углеводородов, нефтаметаллогения.*

Наиболее крупные из известных в настоящее время скоплений ванадийсодержащих нефтей и битумов на земном шаре сконцентрированы в Западно-Канадском нефтегазоносном бассейне (Канада), в Оринокском нефтегазоносном бассейне (Венесуэла), в Маракаибском нефтегазоносном бассейне (НГБ) (Венесуэла) и в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (СССР).

Скопления промышленно-ванадиеносных нефтей и битумов названных регионов имеют много сходных черт геологического строения, геохимических и физикохимических характеристик.

Западной границей Западно-Канадского НГБ является мезозойско-кайнозойский складчатый пояс Кордильер, восточной – выходы на поверхность архейско-протерозойского щита. Мощность осадочного чехла убывает с запада на восток от 5 - 6 км у предгорий Кордильер до полного выклинивания у выходов архейско-протерозойских пород.

К восточному борту бассейна приурочены крупнейшие месторождения мальт и тяжелых нефтей – Атабаска, Колд-Лейк, Вабаска, Пис-Ривер с суммарными запасами 132 млрд. т. Промышленно-продуктивными являются отложения нижнего мела, так называемая серия «Мэнвилл». В восточной части бассейна, примыкающей к выходам докембрийских пород, все горизонты нижнего отдела меловой системы обнажаются на дневной поверхности. Участки выходов нижнемеловых пород на дневную поверхность являются областью питания инфильтрационных пресных и слабосоленоватых вод окислительной обстановки. К области их распространения и приурочены названные выше месторождения тяжелых нефтей, мальт и битумов. Минерализация пластовых вод на месторождении Атабаска составляет 0,2 - 0,6 г/л; на месторождении Вабаска 0,7 - 1,1 г/л; на месторождении

Колд-Лейк 0,2 - 0,9 г/л; на месторождении Пис-Ривер 1,6 - 2,3 г/л [Морозов, 1980]. Преобладающее движение инфильтрационных вод в направлении с востока на запад.

Плотность битумов Атабаски 1,029 - 1,020 т/м³, Вабаски 1,0 - 0,979 т/м³, Пис-Ривер 1,014 - 0,915 т/м³, Колд-Лейк 0,993 т/м³. Содержание серы в атабасских битумах 4,5 - 5,0 %, в мальтах Пис-Ривер 5,8 - 6,5 %, Колд-Лейк 3,0 - 4,7 %. Содержание ванадия в битумах Атабаски до 200 г/т.

Протерозойские образования Канадского щита содержат многочисленные тела габбро-анортозитов, габбро и других производных основной магмы, с которыми связаны магматогенные месторождения ванадиеносных титано-магнетитов.

Ориноцкий НГБ расположен в Предантильском прогибе. Южной границей бассейна является Гвианский щит, сложенный породами докембрия. На севере он ограничен складчатыми горными сооружениями Серрания – дель-Интеритор. Западная граница проходит по подземному выступу Эль-Бауль, восточная – в Атлантическом океане. Мощность осадочного чехла с севера на юг сокращается от 10 км до полного выклинивания.

В строении бассейна принимают участие породы мелового, палеогенового и неогенового возрастов. Регионально, нефтегазоносные породы олигоцен-миоценового комплекса. Продуктивные горизонты на ряде структур выходят на дневную поверхность. Выходы продуктивных пластов и осадочных пород чехла на Гвианском щите служат зоной питания пресных инфильтрационных вод окислительной обстановки. Вследствие этого на значительной части южного борта бассейна в продуктивном олигоцен-миоценовом комплексе пород распространены пресные и слабосоленоватые гидрокарбонатно-натриевые воды. По данным Л.Н. Капченко [1974], нижний предел минерализации пластовых вод продуктивных отложений Восточно-Венесуэльского бассейна, относящихся к гидрокарбонатно-натриевому типу, в интервале глубин 0,2 - 2,0 км составляет 2 г/л.

В его пределах плотность тяжелых нефтей и битумов составляет 0,98 - 1,02 т/м³, на месторождениях Хобо, Марихаль, Тембладор, Токупита плотность нефтей в пределах 0,90 - 0,98 т/м³, на месторождениях районов Большая Офисина – 0,82 - 0,90 т/м³. Содержание ванадия в нефтях месторождения Руис составляет 111 г/т, Мата – 130 г/т, Офисина – 129 г/т, Дасьон – 133 г/т, Кирикоре – 102 г/т, Пилон – 181 г/т. Содержание серы в нефтях месторождения Пилон – 2,11 %, Педерналес – 2,86 %, Мата – 1,59 %, Офисина – 1,48 %, Кирикоре – 1,33 %, Дасьон – 5,7 %, Руис – 2,2 %, Леона – 5,0 %.

Докембрийские породы Гвианского щита, окаймляющие южный борт бассейна, прорваны интрузиями основных и ультраосновных пород. Здесь же расположено железорудное месторождение Эль-Пао. В южной части Маракаибского НГБ также известны

месторождения тяжелых высоковязких нефтей с высокими содержаниями ванадия. С юга, запада и востока депрессия ограничена складчатыми сооружениями Анд и Антиль, в которых развиты интрузии основных и ультраосновных пород. На ряде участков горных сооружений на дневную поверхность выведены докембрийские породы. Подавляющее большинство продуктивных горизонтов приурочено к палеогену и неогену. Основной район добычи нефти приурочен к группе месторождений под названием «Боливар-Прибрежное». Характерной особенностью месторождений этой группы является присутствие в продуктивных пластах третичного возраста пресных и солоноватых инфильтрационных вод гидрокарбонатно-натриевого типа. Минерализация пластовых вод на месторождении Тиа-Хуана – 3,01 г/л, Лагунильяс – 4,3 г/л, Лас-Крусес – 0,3 г/л, Боскан – 4 г/л. Плотность нефтей месторождения Боскан 0,991 т/м³, Тиа-Хуана – 0,997 т/м³, Бочакеро – 0,968 т/м³, Лагунильяс – 0,958 т/м³. Содержание серы в нефтях месторождения Боскан – 5,54 %, Тиа-Хуана – 2,66 %, Бочакеро – 2,62 %, Лагунильяс – 2,43 %.

Для нефтей этой группы месторождений характерны повышенные концентрации ванадия: Маара – 1173 г/т, Тиа-Хуана – 216 г/т, Бочакеро – 413 г/т. Содержание асфальтенов в нефтях Боскана достигает 18 %, Маара – 4,1 %, Тиа-Хуана – 3,4 %, Бочакеро – 4,9 %.

В Волго-Уральской нефтегазоносной провинции месторождения тяжелых ванадиеносных нефтей связаны с палеозойскими отложениями. Подавляющее большинство их залежей приурочено к отложениям нижнего и среднего карбона. В девонских и пермских отложениях известно только 15 залежей тяжелых высоковязких нефтей. Большинство залежей тяжелых нефтей в провинции сосредоточено в пределах Татарского свода, Мелекесской впадины, Бирской седловины, Башкирского свода.

Нефть бобриковского горизонта Нурлатского месторождения, расположенного на восточном борту Мелекесской впадины, характеризуется плотностью 0,993 т/м³, содержанием серы 3,5 %, смол и асфальтенов – 28,8 %, содержанием ванадия до 900 г/т. На расположенном там же Бурейкинском месторождении нефти бобриковского горизонта имеют плотность 0,929 т/м³, содержание серы достигает 4 %, содержание смол и асфальтенов – 26,4 %, ванадия – 550 г/т. Арланская нефть (Бирская седловина) имеет плотность 0,8965 т/м³, содержание серы – 3,04 %, смол силикагелевых – 23,1 %, асфальтенов – 9,3 %, ванадия – 140 г/т. На Азнакаевском участке Ромашкинского месторождения (южная вершина Татарского свода) плотность нефти в залежи бобриковского горизонта составляет 0,9107 т/м³, содержание серы – 3,5 %, асфальтенов – 8,46 %, ванадия – 350 г/т.

Характерной особенностью гидрогеологической обстановки, по В.А. Кротовой (1956), является широкое распространение пресных и слабоминерализованных вод в отложениях

верхнего карбона в пределах Татарского, Башкирского и Токмаковского сводов, Мелекесской впадины и т. д., имеющих сульфатно-натриевый или хлормagneиный типы. Известны воды с минерализацией 8,88 г/л на Шугуровской площади; 1,84 г/л на Ромашкинской; 2,06 г/л на Кукморской; 3,07 г/л на Серноводской и т.д. На основе анализа минерализации и состава вод палеозойских толщ Волго-Уральской НГП, в её пределах выделяются участки повышенной динамичности вод и их активного водообмена с дневной поверхностью.

Наибольшего развития зоны значительного водообмена достигают в районах Татарского, Башкирского и Токмаковского сводов, а также на ряде других крупных структурных элементов (Мелекесская впадина, Ульяновско-Саратовская впадина и др.). Перерывы в осадконакоплении в размывах осадочных толщ увеличивали глубину зоны воздействия поверхностных факторов, определяющих облик подземных вод и окислительную обстановку среды.

Подобные процессы в истории развития региона имели место неоднократно, и на определенных ее этапах воды среднего и нижнего карбона и девона в силу изложенных выше причин имели малую минерализацию, иной солевой состав и геохимический тип. И в настоящее время известны многочисленные площади развития пластовых вод пониженной минерализации и своеобразного солевого состава до сульфатно-натриевого типа. Заметная роль в формировании зоны маломинерализованных вод в палеозойских отложениях принадлежит палеодолинам вреза древней гидрографической сети.

Территориально значительная часть Волго-Уральской нефтегазоносной провинции совпадает с западной частью Уральской ванадиевой провинции. В её пределах в пермских пестроцветных отложениях сформировались месторождения медистых песчаников, содержание ванадия в которых достигает 4 %. Они образуют пояс, ориентированный субмеридионально вдоль западного склона Урала. В пределах пояса месторождения медистых песчаников группируются в три полосы: Пермскую, расположенную западнее оси Урала, Вятско-Камскую, расположенную на территории Татарской АССР, Башкирской АССР и Кировской области и Оренбургскую. Пространственное положение рудных тел чаще всего контролируется палеодолинами древней гидрографической сети. Вторым типом ванадиевых руд в пределах Волго-Уральской НГП являются волконскоитовые песчаники. Волконскоит обычно содержит 0,01 - 0,24 % ванадия. Большинство рудопроявлений волконскоита сосредоточено в междуречье Камы, Вятки, Чепца.

Как следует из приведенных выше фактических материалов, все четыре рассмотренных региона обладают рядом общих признаков:

1. Повышенные содержания ванадия характерны для тяжелых, высокосернистых, асфальтово-смолистых, гипергенно измененных нефтей.

2. Залежи упоминаемых нефтей располагаются в районах распространения (в настоящее время или в геологическом прошлом) инфильтрационных пресных или слабо минерализованных вод гидрокарбонатно-натриевого, реже сульфатно-натриевого типа.

3. В непосредственной близости от залежей высокованадиевых нефтей, преимущественно в областях питания инфильтрационных пресных (маломинерализованных) вод или на путях движения последних от области питания к нефтяным залежам, имеются выходы ванадиеносных пород или ванадийсодержащих рудных тел.

В работе «К вопросу о формировании тяжелых нефтей» ряд исследователей высказывает мнение, что «...первично генерированные нефти являются легкими с преимущественно парафинистым основанием». Изменение химического состава нефтей обусловлено в основном биодegradацией их в зоне гипергенеза и имеет направленный характер от парафиновых нефтей к нафтеновым. Изменение нефтей в результате воздействия на них инфильтрационных кислородсодержащих вод выражается в увеличении их плотности, сернистости. Возрастает содержание асфальтенов и смол. Подобные превращения нефти – следствие не только влияния кислорода инфильтрационных вод, но и результат жизнедеятельности привнесенных этими водами аэробных бактерий.

Процессы гипергенных изменений нефтей под действием инфильтрационных вод имеют место не только в настоящее время, но при возникновении соответствующих условий, протекали на определенных этапах геологического развития отдельных структур и целых территорий в прошлом. Именно «...совокупность процессов современной и древней инфильтрации обусловила появление в разрезах тяжелых окисленных нефтей», - считают Р.П. Готтих и Е.С. Глотова [1985].

Пластовые воды залежей ванадиеносных нефтей издавна привлекали внимание в качестве одного из возможных источников ванадия в нефтях. Неоднократно проводились эксперименты по выяснению возможностей и масштабов перехода ванадия в нефть из водных растворов и суспензий. Одни исследователи, стремясь к «чистоте» эксперимента, в качестве носителя ванадия использовали дистиллированную и бидистиллированную воду. Нефти также выбирались среднестатистические, наиболее характерные для целого региона по своим физико-химическим характеристикам. В таких условиях ванадий из воды в нефть не переходил.

Геохимики-нефтяники свои эксперименты в этой области старались приблизить к реальным условиям нефтяного пласта и в качестве модельного носителя использовали

модельные высокоминерализованные растворы хлоркальциевого типа. И в этих условиях переход ванадия из водных растворов такого типа не наблюдался.

Результаты этих исследований дали большинству исследователей основание отрицать возможность привноса ванадия в нефтяную залежь. Это убеждение подкреплялось результатами исследований С.М. Катченкова [1959], который ещё в 1950-е гг. изучал содержание ванадия в пластовых водах целого ряда нефтяных месторождений и не обнаружил его в сколько-нибудь значительных количествах. Лишь в последнее время экспериментально был доказан факт перехода ванадия из водных растворов в нефть [Пунанова, Лосицкая, 1985]. Изучалось взаимодействие нефтей с водами низкой минерализации (до 5 г/л), с концентрацией в них ванадия $0,5 \times 10^{-5}$ %. В результате экспериментов было показано, что в условиях опыта ванадий сорбируется нефтями. Величина поглощения ванадия составляет 0,35 - 1,50 мг на 100 г нефти, что означает увеличение нативной концентрации ванадия в нефтях в 1,3 - 12 раз. Присутствие сероводорода и большая степень окисленности нефти способствуют увеличению количества ванадия, переходящего из воды в нефть.

Помимо фундаментальных трудов Н.М. Страхова, поведение ванадия в земной коре, в изверженных и осадочных породах, в магмах и корях выветривания, формирование и разрушение эндогенных и экзогенных месторождений ванадия наиболее подробно рассмотрены в работах Л.Ф. Борисенко [1973, 1983] и В.Н. Холодова [1968, 1973].

Как известно, ванадий обладает переменной валентностью. По этой причине в различных природных условиях ванадий может выступать как катиогенный, так и аниогенный элемент. В магматических образованиях известны соединения только трехвалентного ванадия. В поверхностных условиях наиболее часто встречаемы и устойчивы соединения четырех- и пентавалентного ванадия. Значительная часть экзогенных природных соединений ванадия является солями ортованадиевой кислоты. В природных окислительных процессах, в результате которых ванадий окисляется до пентавалентного состояния, часто образуя водорастворимые соединения, значительная роль принадлежит микроорганизмам, в частности *Thiobacillus ferrooxidans*. Способность этой культуры восстанавливать ванадий до пентавалентного состояния использована в патенте США № 3268288 за 1966 г.

Рассматривая характер распределения важнейших месторождений ванадия в геологическом времени В.Н. Холодов [1967] пишет: «Если докембрийская эпоха характеризуется распространением магматогенных месторождений ванадийсодержащих титаномагнетитов, то фанерозой – это царство самых разнообразных месторождений ванадия». Именно к породам докембрия приурочены основные запасы руд ванадия США,

Канады, ЮАР, Скандинавии, Индии, СССР. В течение наиболее древних этапов развития Земли были широко развиты интрузии основных пород типа андезито-базальтов. Основные магматические породы имеют наиболее высокие концентрации ванадия, и, как следствие, в продуктах разрушения пород докембрия можно ожидать значительного количества этого металла. По этой причине осадочные месторождения ванадия, как правило, в большинстве своем тяготеют к выходам докембрийских пород.

Из изложенных выше фактов складывается следующая схема формирования промышленно-ванадиеносных нефтей. Генерированные РОВ легкие нефти (конденсаты) мигрируют из областей генерации в область аккумуляции, образуя в ловушках залежи. В силу специфики своего состава легкие, преимущественно метановые углеводороды нефти не могут обогащаться ванадием ни на этапе генерации за счет металлов исходного органического вещества, ни на этапах первичной и вторичной миграции за счет металлов окружающих горных пород и высокоминерализованных подземных вод хлоркальциевого типа, ни в залежах в условиях резко восстановительной обстановки за счет металлов вмещающих пород, так как в них просто нет соединений, которые могли бы удерживать ванадий тем или иным способом.

В процессе геологической эволюции региона сформировавшаяся залежь нефти может неоднократно попадать в различные условия существования (гипсометрия, условия изолированности, изменение состава пластовых вод поступление газа и новых порций легких нефтей, изменение термобарических параметров и т.д.) и, как следствие, в различные физико-химические обстановки.

Следствием палеогипергенных процессов является, в частности, утяжеление нефтей, их осернение, изменение углеводородного состава, потеря легких фракций, обогащение нафтеновыми углеводородами и гетероатомными высокомолекулярными соединениями (смолами и асфальтенами). Попадая в зону активного гипергенеза и вступая в контакт с ванадийсодержащими маломинерализованными инфильтрационными водами окислительной обстановки, нефти залежи часть водорастворимого ванадия усваивают сразу, если в результате палеогипергенных изменений в них образовались соединения с легкозамещаемыми и непрочными химическими связями и незаполненными сорбционными «емкостями». Окислительные процессы и биodeградация приводят к изменению химического состава нефтей с появлением новых количеств асфальтово-смолистых компонентов, которые «усваивают» дополнительные количества ванадия из пластовых вод, инфильтрационные же маломинерализованные воды, таким образом, не только транспортируют ванадий из очагов повышенных концентраций его водорастворимых

соединений, расположенных в зонах питания инфильтрационных вод или на пути их миграции, но, окисляя нефть, вызывая новообразование асфальтенов и смол, обеспечивают условия перехода ванадия в залежь нефти.

Представляется, что описанный механизм является одним из основных в сложном процессе формирования промышленно-ванадиеносных нефтей. Дальнейшие преобразования подобных нефтей приводят к их трансформации в ванадийсодержащие битумы.

Подток «пресных» вод с ванадием мог повторяться неоднократно. Ванадий из первой порции такой воды усваивался нефтью до полного насыщения свободных связей. Последующие порции вызывали новообразование асфальтенов и смол, и нефть становилась способной поглощать из новой порции воды новые порции ванадия. Таким образом могло иметь место своеобразное обогащение нефти ванадием посредством многократно-импульсного процесса. Теоретически не исключен вариант вертикального подтока минерализованных вод с ванадием из фундамента или коры его выветривания в пласты с пресными водами, не содержащими ванадия. В результате смешения пресных и ванадиеносных минерализованных вод происходит резкое снижение минерализации ванадийсодержащих вод до пределов, при которых нефти усваивают ванадий из воды.

Мы обрисовали схему одного из основных механизмов обогащения нефтей ванадием. В природе на него могут накладываться процессы остаточного обогащения ванадием при потере нефтью в залежи легких углеводородных компонентов из-за ухудшения качества покрышки. Могут иметь место явления природной деасфальтизации нефтей и обособления в залежи высокомолекулярных гетероатомных соединений, содержащих ванадий, в результате поступления в залежь новых порций углеводородных газов или конденсатов и т.д.

Более детально они описаны в статье И.С. Гольдберга с соавторами [1986] Конечный облик ванадиеносных нефтей складывается под влиянием совокупности нескольких природных процессов, способствующих обогащению нефтей ванадием.

Анализ приведенных геологических и геохимических параметров крупнейших скоплений ванадиеносных нефтей и битумов мира показывает, что они имеют много общего. Для них характерна высокая плотность, это – тяжелые нефти с повышенными содержаниями смол и особенно асфальтенов. Этот факт подтверждается всеми без исключения, более чем 930 результатами исследований ванадиеносных нефтей всего мира, которыми располагает автор. Для ванадийсодержащих нефтей отмечают высокие содержания серы. Как показывает статистика, нефти с содержанием серы менее 1% не содержат повышенных количеств ванадия. Для залежей нефтей и битумов с повышенными содержаниями ванадия характерно распространение пресных или слабоминерализованных инфильтрационных вод либо на

современном, либо на более ранних этапах существования залежей. Вблизи залежей нефтей с повышенным содержанием ванадия, в зонах питания инфильтрационных вод находятся (или находились) источники воднорастворимых соединений ванадия: коры выветривания основных или ультраосновных пород, рудные скопления ванадия, горные породы, обогащенные этим металлом. Большинство залежей нефтей с повышенным содержанием ванадия залегает на глубинах менее 2000 м. Более 80 % ресурсов ванадиеносных нефтей приурочены к древним платформам и щитам, их периферическим частям и зонам сочленения с прилегающими тектоническими образованиями.

Анализ фактических материалов по пространственному распространению промышленно-ванадиеносных нефтей (ПВН) в геоструктурных регионах мира показал, что подавляющее количество их ресурсов и месторождений сосредоточено в пределах древних платформ: Северо-Американской, Южно-Американской и Восточно-Европейской. На молодых платформах (Западно-Сибирской, Турано-Скифской и др.) они практически отсутствуют.

В пределах древних платформ месторождения ПВН наиболее часто встречаются в НГБ, примыкающих к выходам на дневную поверхность или областям неглубокого залегания пород докембрийского кристаллического фундамента или орогенным поясам, в пределах которых эти породы выведены на поверхность.

В пределах Северо-Американской платформы это – Канадский щит, Южно-Американской – Гвианский щит, Восточно-Европейской – Украинский щит и складчатые сооружения Урала.

На зональном уровне в пределах нефтегазоносных бассейнов месторождения ПВН концентрируются преимущественно на их пологих бортах с минимальными мощностями осадочного чехла, вблизи выходов на поверхность или неглубокого залегания продуктивных отложений, тяготея к выходам или участкам неглубокого залегания пород фундамента или других, обогащенных ванадием, разрушающихся горных пород, а также на сводах с сокращенными мощностями осадочного чехла, прошедшими в своей истории развития этапы размывов и денудации слагающих пород.

На локальном уровне повышенные содержания ванадия наиболее характерны для месторождений гипергенно измененных, часто биodeградированных нефтей, с покрывками ухудшенного качества, водами малой минерализации, преимущественно инфильтрационного генезиса.

Благоприятными поисковыми показателями для месторождений ПВН являются:

- геохимические: высокая плотность нефтей (порядка 900 кг/м^3 и выше) высокая сернистость нефтей ($C_s > 1\%$), повышенное содержание смол и особенно асфальтенов, наличие поблизости очагов выветривания окисленных ванадиеносных горных пород;

- гидрогеологические: присутствие (в настоящем или прошлом) вод пониженной минерализации (от 0 до первых десятков г/л), гидрокарбонатно-натриевого или сульфатно-натриевого типа, преимущественно инфильтрационного генезиса с очагами выветренных и окисленных ванадийсодержащих горных пород в областях питания;

- геоструктурные: небольшие глубины залегания (как правило, менее 2000 м, чаще меньше), преимущественная приуроченность к частям разреза под поверхностями несогласий (перерывы в осадконакоплении, денудационные поверхности и т.д.).

Каждый из перечисленных показателей является необходимым, но недостаточным для формирования месторождений ПВН, и только их совокупность обеспечивает этот процесс.

Это положение иллюстрируется многочисленными примерами. Нефти месторождения Рудрасагар (Индия, Ассамский НГБ) имеют плотность 922 кг/м^3 , суммарное содержание смол и асфальтенов составляет 28 %, воды пресные и солоноватые с минерализацией 1 - 2 г/л, гидрокарбонатно-натриевого типа. В непосредственной близости в зоне питания инфильтрационных вод на большой площади обнажается кора выветривания Микирского выступа докембрийского фундамента Индостанской платформы. На ССЗ бассейн ограничен выходами докембрия и палеозоя Гималаев. Но содержание серы в этой нефти – 0,26 % и ванадия в ней всего 0,3 г/т.

Нефть месторождения Лаква, расположенного в том же НГБ, характеризуется: $\rho_{4}^{20} - 914 \text{ кг/м}^3$, Σ смолы, асфальтены – 26%, содержанием серы – 0,27% и ванадия только 0,4 г/т.

Нефть месторождения Бока-Харука (Куба, Северо-Кубинский НГБ) с глубиной залегания 1020 - 1053 м, имеет плотность 980 кг/м^3 , содержание смол в ней 11,5 %, асфальтенов – 10,9 %, серы – 6,97 %, а ванадия всего 5,72 г/т. Объясняется это отсутствием ванадия, т.к. в строении НГБ участвуют породы только мезозойского возраста.

Аналогичные характеристики имеют нефти других месторождений Кубы. Нефть месторождения Виа-Бланка имеет плотность 970 кг/м^3 , содержание смол – 21,9 %, асфальтенов – 13,2 %, серы – 3,41 %, ванадия – 7,6 г/т.

В нефти месторождения Варадеро при её плотности 934 - 1013 кг/м^3 и содержаниями серы 6,25 - 8,44% обнаружено менее 15 г/т ванадия.

Имеется ещё множество подобных примеров, когда отсутствие одного или нескольких показателей обуславливает чрезвычайно малые содержания ванадия в нефтях (надсолевые нефти Прикаспийской впадины, нефти Мексиканского залива, нефти востока США и др.).

Проведенный нами сравнительный анализ содержаний ванадия в основных промышленных титано-магнетитовых рудах и ванадийсодержащих нефтях СССР показывает, что содержания в них пятиокиси ванадия вполне соизмеримы.

Руда Гусевогорского месторождения содержит 1300 г/т пятиокиси ванадия, Качканарского – 1400 г/т, Первоуральского – 1800 г/т. Содержание пятиокиси ванадия в нефти Зимницкого месторождения составляет 1640 г/т, Кокайтинского – 1735 г/т, Кондаковского – 1922 г/т. Сравнение рудных железованадиевых концентратов с углеводородванадиевыми концентратами (нефтекоксом), получаемыми из нефтей, говорит в пользу последних. Содержание пятиокиси ванадия в рудном концентрате Качканарского горно-обогатительного комбината составляет 5830 - 5970 г/т, Первоуральского рудопрооявления – 4300 - 4900 г/т. Нефтяные коксы-концентраты ванадия нефти Зимницкого месторождения содержат 15842 г/т пятиокиси ванадия, Нурлатского – 11200 г/т, Серноводского – 10500 г/т.

Концентрация пятиокиси ванадия в золах таких нефтекоков достигает 50 – 60 % и они могут напрямую использоваться в металлургии для легирования чугунов, сталей и многочисленных сплавов или являться сырьем для гидрометаллургического получения пятиокиси ванадия.

Размеры локализованных скоплений ванадия в нефтях целого ряда месторождений СССР достаточно велики.

Фактические материалы приводят к однозначному выводу, что в количественном и качественном отношении при реально существующих технических и экономических условиях ресурсы ванадия целого ряда месторождений нефтей СССР могут быть предметом промышленного освоения в качестве нового осадочно-углеводородного генетического вида ванадиевого сырья. До настоящего времени этот вид сырья в СССР не освоен, но оно имеется в достаточном количестве, несложно по технологии, т.к. вписывается в реально существующие технологии на действующих промышленных предприятиях на экономически рентабельной основе.

Литература

Борисенко Л.Ф. Ванадий. М.: Недра, 1973.

Борисенко Л.Ф. Руды ванадия. М.: Наука, 1983.

Гольдберг И.С., Каплан З.Г., Пономарёв В.С. Закономерности накопления ванадия в нефтях и природных битумах // Сов. Геология, 1986, № 6. С. 100 - 110.

Готтих Р.П., Глотова Е.С. К вопросу о формировании тяжелых нефтей // Распространение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей. М.: Наука, 1985.

Капченко Л.Н. Гидрогеологические условия формирования, сохранения и разрушения залежей нефти и газа. Л.: Недра, 1974.

Катченков С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л.: ГосНТИ, 1959.

Кротова В.А. Волго-Уральская нефтегазоносная область. Гидрогеология // Труды ВНИГРИ, вып. 95. Л.: Гостоптехиздат, 1956.

Морозов Л.И. Нефтегазоносность зон распространения инфильтрационных вод. М.: Наука, 1980.

Пунанова С.А., Лосицкая И.Ф. Особенности парагенезиса ванадия и серы в нефтях // Распространение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей. М.: Наука, 1985.

Холодов В.Н. Об эволюции типов концентраций ванадия во времени // Докл. АН СССР, т. 151, № 3. М., 1967.

Холодов В.Н. Ванадий. М.: Наука, 1968.

Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М.: Наука, 1973.

Статья опубликована в сборнике научных трудов ВНИГРИ «Попутные компоненты нефтей и проблемы их извлечения». Л.: ВНИГРИ, 1989. С. 28 – 39.