

ПРИМЕНЕНИЕ УФ-ВИДИМОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРИРОДНЫХ НЕФТЕЙ

Евдокимов И.Н., Лосев А.П.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Анализ ранее опубликованных данных и новых экспериментальных работ показывает, что возможность использования оптической абсорбционной спектроскопии для классификации и описания свойств нефтей существенно недооценена. Даже самый простой «цветометрический» подход, когда гладкие УФ-видимые спектры характеризуют единственным числовым параметром, позволяет различать типы природных нефтей. При надлежащей обработке «невыразительного» гладкого спектра УФ-видимого поглощения нефтей можно выделить многополосную структуру, наложенную на общий монотонный фон, что позволяет использовать абсорбционную спектроскопию в видимом диапазоне для анализа состава природных нефтей. Главная практическая проблема исследований состоит в том, что сырые нефти сильно поглощают свет и для анализа должны быть растворены. Наши эксперименты показали, что растворение нефтей влияет на форму спектров УФ-видимого поглощения, очевидно, из-за диссоциации асфальтенов в растворе.

Введение

Точное определение физико-химических свойств природной нефти крайне важно не только для поисков и разработки месторождений, но также для проектирования скважин, подводных и наземных промысловых сооружений. Часто для определения таких свойств используют методы оптической абсорбционной спектроскопии [1]. Эти методы находят все большее применение непосредственно на промыслах [2-5] и в лабораторных исследованиях «сырых» нефтей и нефтяных асфальтенов [6-13]. Несмотря на растущее число приложений, некоторые важные проблемы оптической абсорбционной спектроскопии остаются неразрешёнными. Например, в то время как поглощение большинства чистых химических веществ может быть легко измерено стандартными спектрофотометрами, многокомпонентные природные нефти имеют очень высокие коэффициенты поглощения, обычно порядка 1 мкм^{-1} [14]. Для непосредственного измерения коэффициентов поглощения таких непрозрачных жидкостей были разработаны отдельные сложные методики [14, 15]. В обычной же практике образцы нефти растворяют в органическом растворителе до такой концентрации, при которой раствор толщиной порядка нескольких миллиметров способен пропускать свет. Таким образом избегают использования сложных

оптических установок, а измерения оптического поглощения проводят в обычных лабораторных фотометрах. Стандартные методики исследований не предусматривают учета эффектов чувствительности спектров УФ-видимого поглощения к растворению, которое вызывает диссоциацию содержащих хромофоры молекул, прежде всего, асфальтенов [6-12]. Отсутствие внимания к подобным эффектам обусловлено, главным образом, использованием упрощённых описаний формы спектров оптического поглощения нефтей и нефтепродуктов [1-5]. В таких описаниях часто используют понятие «окраски», или «цвета», которое, очевидно, основано на традиционном ранжировании цветов по стандартным шкалам (Американское общество по испытанию материалов – ASTM, Сейболт и т.д.), широко применяемым для сортировки продукции в нефтеперерабатывающей промышленности [16,17]. Такие шкалы, построенные по наборам стандартных светофильтров, являются заведомо одномерными, то есть подразумевается, что спектр оптического поглощения может быть описан функцией с одним параметром (максимум – с двумя). Что касается спектров оптического поглощения природных нефтей, обычно предполагают, что *«несмотря на различия в оптическом поглощении нефтей различных месторождений, вызванным отличиями состава, характер поведения спектров – один и тот же. Электронное поглощение ... характеризуется единственным параметром, который можно назвать цветом (окраской) нефти»* [3]. Поведение коэффициента экстинкции ε_λ (или оптической плотности D) при этом описывают «универсальной» экспоненциальной зависимостью поглощения от длины волны:

$$\varepsilon_\lambda = C \cdot e^{\frac{\alpha}{\lambda}}. \quad (1)$$

Такое описание подразумевает, что спектры поглощения, построенные в координатах « $\ln \varepsilon$ – энергия фотонов», не должны иметь каких-либо особенностей и должны быть линейными во всём диапазоне длин волн УФ и видимого излучения:

$$\ln \varepsilon = \ln C + \alpha/\lambda = \ln C + h\nu/U, \quad (2)$$

где α и U соответственно характеристические наклон и энергия [1], C – коэффициент «окраски» [4]. При «цветовом» описании предполагают, что перечисленные параметры являются уникальными характеристиками любой

природной «сырой» нефти, на них не влияет процедура измерений и, в особенности, упомянутое выше растворение исходных образцов. Хотя такие предположения не были должным образом проверены ни экспериментально, ни теоретически, они неявно используются в различных исследованиях, нацеленных на получение некоторой «универсальной упорядоченности» в мировых ресурсах нефти. Например, выводы часто цитируемой публикации по «*оптическому расследованию ... природных нефтей и асфальтенов*» [1] основаны на «экспериментальных» спектрах оптического поглощения природных нефтей, составленных из множества отдельных участков, полученных для растворов с различными концентрациями нефтей. При существовании зависимости оптического поглощения от концентрации растворов нефти такой «сшитый» спектр может оказаться искусственной «химерой», то есть не соответствовать никакому реальному веществу.

В настоящей статье рассмотрена концепция «гладкости» спектров оптического поглощения природных нефтей, проанализирована возможность одномерной характеристики оптического поглощения для идентификации различных нефтей. Здесь также описаны некоторые эффекты, сопутствующие растворению природной нефти и влияющие на оптическое поглощение.

Методика проведения экспериментов

Оптические спектры поглощения были получены с помощью двулучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2201 (разрешение 1 нм). Кварцевые кюветы имели длину оптического пути 5 и 10 мм. Все измерения проводили при 20°C и при атмосферном давлении. Данные регистрировали и записывали с интервалом 1 нм. Полученные массивы данных обрабатывали на ЭВМ по описанным ниже процедурам.

Образцы «сырой» нефти были отобраны непосредственно из продуктивной скважины в Татарстане (Ромашкинское месторождение, Зеленогорская площадь). Обезвоженная нефть имела плотность 875,6 кг/м³, содержала 3,6% масс. асфальтенов, 1,8% масс. серы, ~6% масс. парафинов. Образцы для оптических исследований готовили растворением сырой нефти в толуоле сорта «х.ч.».

Наши предшествующие исследования растворов нефти показали сильное влияние «истории растворения нефти в толуоле» [9, 12, 18], связанной со сложной кинетикой диссоциации коллоидов асфальтенов [19, 20]. Для получения воспроизводимых результатов оптических измерений мы использовали специальную методику растворения нефти, подробно описанную ниже.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Одномерная характеристика спектров оптического поглощения

На рис. 1 показано традиционное представление оптического спектра раствора нефти (оптическая плотность от длины волны). Вертикальными линиями отмечены две стандартные длины волны, широко используемые для одномерной характеристики УФ-видимого поглощения различных веществ по параметру «Е4/Е6» - отношению оптических плотностей при 465 и 665 нм [21,22].

Хорошо различимая полоса поглощения при 410 нм и более слабая, едва заметная при 573 нм, обусловлены присутствием в нефти ванадиевых порфиринов [23]. Для классификации «общей формы спектра» появление этих полос важно, потому что их присутствие нарушает «универсальность» упомянутого выше экспоненциального приближения.

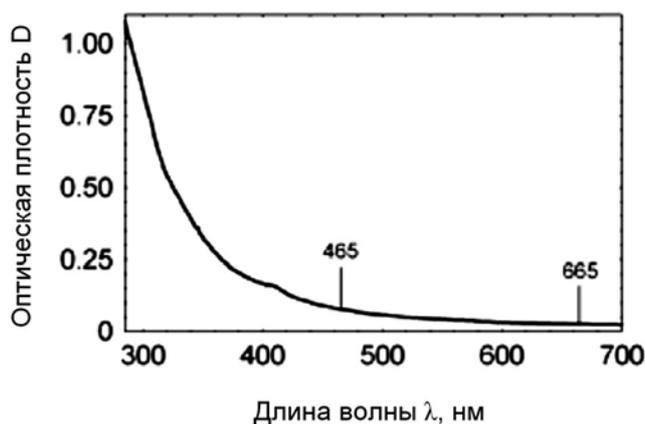


Рисунок 1. Абсорбционный спектр УФ-видимого поглощения раствора «сырой» зеленогорской нефти ($1,2 \cdot 10^{-2}$ % об. в толуоле)

Кроме того, как показано на рис. 2, полосы поглощения порфирина вполне естественно делят график логарифма оптической плотности от энергии фотонов

на три практически линейных интервала: 1) $h\nu > 3,26$ эВ ($\lambda < 380$ нм); 2) $2,82 > h\nu > 2,21$ эВ ($440 < \lambda < 560$ нм); 3) $1,94 > h\nu > 1,77$ эВ ($640 < \lambda < 700$ нм).

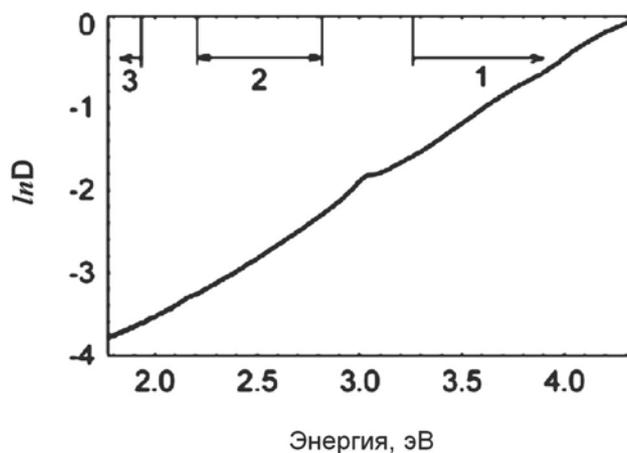


Рисунок 2. Перестроенный график рис.1, более удобный для анализа по «цветовой» методике. Указанные интервалы использованы для расчёта характеристических энергий U_1 , U_2 и U_3

Вопреки предположениям «цветовой» концепции, характеристические энергии U (см. ур-ие 2) для указанных интервалов значительно отличаются друг от друга. В частности, для спектров на рисунках 1 и 2: $U_1=0,62$ эВ, $U_2=0,64$ эВ и $U_3=1,13$ эВ. Дальнейший анализ показал, что отношение U_1/U_3 чувствительно к типу/составу нефти и может быть рекомендовано как новый параметр для одномерной характеристики оптического поглощения сырых нефтей.

Для подтверждения этой рекомендации мы проанализировали данные по оптическому поглощению из недавно опубликованного каталога оптических спектров нефтей [24]. Спектры, представленные в каталоге были получены с помощью спектрофотометра Kontron UVIKON 810, при использовании кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм. Для перекрытия всего доступного на таком приборе диапазона длин волн (250-700 нм), образцы нефти были разбавлены в циклогексане до концентраций, которые позволили авторам проводить измерения в пределах диапазона регистрации прибора.

Таблица 1

Классификация нефтей по одномерным параметрам
спектра оптического поглощения

Нефть тип/происхождение	ρ , кг/м ³	Содержание сыры, % масс.	ε_{460} , мкм ⁻¹	U_3 , эВ	E4/E6	U_1/U_3
Легкие						
Экофиск	829	0,17	0,030	0,37	4,29	1,56
Брэнт (смесь)	833	0,40	0,043	0,60	3,37	1,07
Оман	851	0,94	0,076	0,32	4,75	1,81
Ниниан (смесь)	846	0,43	0,071	0,31	4,73	1,78
Средние, тяжелые						
Басра (средняя)	871	2,58	0,137	1,21	2,32	0,50
Ромашкинская (Urals)	857	1,80	0,224	1,05	2,49	0,61
Арабская (средняя)	883	2,85	0,238	0,97	2,53	0,70
Арабская (тяжелая)	891	2,80	0,263	1,19	2,39	0,58
Наша нефть (зеленогорская)	876	1,80				
Концентрир. раствор			–	0,44	5,15	1,41
Разбавленный раствор			–	1,79	2,50	0,36

Некоторые представительные результаты анализа каталога показаны в Табл. 1. Ясно видно, что параметры U_1/U_3 и E4/E6 для «лёгких» и «тяжёлых» нефтей заметно отличаются. В частности, для «лёгких» нефтей $U_1/U_3 \approx 1,1 \div 1,8$ (E4/E6 $\approx 3,4 \div 4,8$), в то время как для «тяжёлых» – $U_1/U_3 \approx 0,5 \div 0,7$ (E4/E6 $\approx 2,3 \div 2,5$). Дальнейший анализ показал значимую линейную корреляцию между этими параметрами: $U_1/U_3 = 0,51 \times E4/E6 - 0,67$ ($r^2 = 0,998$), что говорит о взаимозаменяемости обоих параметров оптического поглощения. Из Табл. 1 также видно, что простая «цветовая» модель экспоненциального спектра УВ-видимого поглощения с единой характеристической энергией U (то есть при $U_1/U_3=1$) может быть применена только к некоторым «средним» нефтям, причем из корреляции U_1/U_3 и E4/E6 следует, что величина этой энергии равна $U \approx 0,67$ эВ для всех «средних» нефтей. Возможно, универсальность этой величины связана с некоторыми общими свойствами всех «типичных» нефтей, или так сказать, «среднего» сырья, но при настоящем уровне экспериментальных и теоретических работ в этой области более детальные обсуждения были бы чисто спекулятивными.

Необходимо отметить, что линейная взаимосвязь U_1/U_3 и E_4/E_6 для различных типов природной нефти по-видимому справедлива только для «достаточно разбавленных» образцов. Так, в нижних строках Табл. 1 приведены величины этих отношений для двух различных концентраций растворов нефти из Татарстана. По плотности (876 кг/м^3) и содержанию серы (1,8% масс.) исследованную нами нефть можно отнести к типу «тяжёлых». Действительно, в «разбавленном» растворе ($1,2 \cdot 10^{-2}$ % об. в толуоле), значения $E_4/E_6=2,50$ и $U_1/U_3=0,36$ типичны для других нефти этого же типа. С другой стороны, в «концентрированном» растворе (0,14% об. в толуоле) значения $E_4/E_6=5,15$ и $U_1/U_3=1,41$ приближаются к значениям для «лёгких» нефтей. Более подробно концентрационные эффекты будут обсуждены на примере рисунков 7-10.

Выявление сложной структуры полос поглощения в «гладких» спектрах УФ-видимого диапазона

Как упомянуто выше, некоторые характерные полосы поглощения (вблизи 410 и 570 нм) могут быть обнаружены уже в измеряемых спектрах (рис. 1, 2). Менее явные полосы поглощения обычно выделяют, вычисляя производные оптической плотности по длине волны [25]. Однако применению дифференцирования сопутствует ряд проблем: спектры производной улучшают разрешение полос поглощения, но одновременно увеличивают уровень шумов, что может привести к ошибкам при интерпретации спектров (см. работу 26 и ссылки в ней).

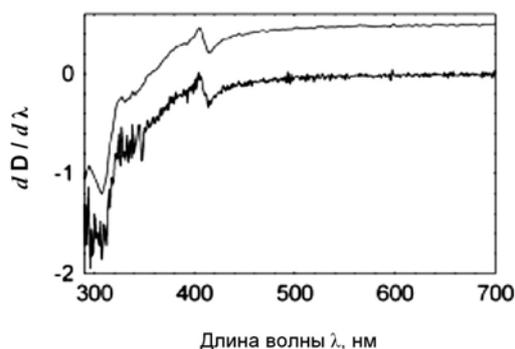


Рисунок 3. Ограниченная применимость дифференцирования для выявления структуры в спектрах УФ-видимого поглощения:

Линия снизу – первая производная спектра из рис. 1 с явными шумами.

Линия сверху – производная, подвергнутая многократному сглаживанию.

Например, нижняя кривая на рис. 3 представляет собой первую производную спектра из рис. 1. На этой «засорённой» шумами кривой несколько четче выражено присутствие полосы поглощения 410 нм и проявляется лишь одна новая особенность спектра – некоторая структура вблизи 300 нм. Чтобы выявить эту структуру, спектр производной должен быть дополнительно обработан. В данном случае трижды было произведено сглаживание методом скользящего среднего с окном данных, равным 3 - сглаженный спектр производной показан сверху на рис. 3. Отметим, что на спектре первой производной не заметно каких-либо полос поглощения при длинах волн более 420 нм. Из-за проблем, связанных с наличием шумов, вычисление производных более высоких порядков не было более информативным.

С другой стороны, достаточно гладкая форма измеренного спектра УФ-видимого поглощения позволяет использовать для выявления структуры процедуру «удаления континуума делением» [27], которая значительно менее чувствительна к шумам и обычно позволяет получить хорошо разрешённые полосы поглощения. Обсуждение возможной природы континуума в спектрах оптического поглощения природных нефтей приведено в завершающих разделах данной. Подбор аналитических аппроксимаций «континуума» был проведен для «практически линейных» графиков логарифма оптической плотности от энергии фотонов (см. рис. 2). В рассмотренном диапазоне энергий $h\nu = 1,77 \div 4,35$ эВ графики лучше всего описывались полиномами 4-го порядка с коэффициентами регрессии $r^2 = 1,00$. В процедуре удаления континуума, измеренные спектры УФ-видимого поглощения были преобразованы делением на соответствующие гладкие полиномы.

Во всех преобразованных спектрах ясно видна воспроизводимая сложная структура полос поглощения, положения которых практически нечувствительны к величине концентрации растворов и, следовательно, являются устойчивыми характеристиками исходных «сырых» нефтей. В качестве доказательства, на рис. 4 показаны преобразованные указанным образом спектры УФ-видимого поглощения для двух растворов зеленогорской нефти в толуоле с различными концентрациями: $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ % об. (нижняя кривая), и $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ % об. (верхняя кривая).

Видно, что положения основных полос поглощения в обоих спектрах практически идентичны.

Одна группа полос поглощения на рис. 4 может быть с высокой вероятностью приписана конкретному типу порфиринов нефти. А именно, согласно спектроскопическому исследованию очищенных фракций порфиринов [23], полоса поглощения «1» при 410 нм соответствует полосе Core ванадиевых порфиринов, в то время как полоса «2а» при 573 нм и полоса «2b» при 533 нм относятся, соответственно, к так называемым Q_α и Q_β полосам поглощения.

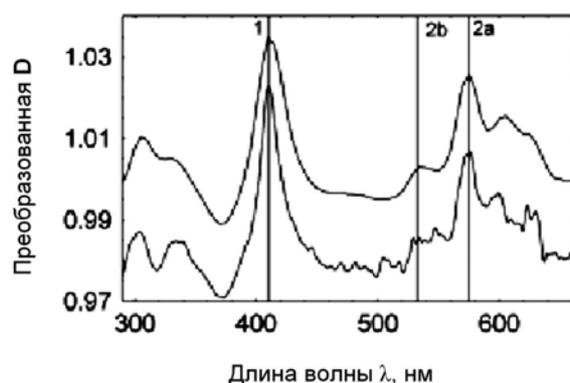


Рисунок 4. Многополосная структура спектров УФ-видимого поглощения, выявленная путем «удаления континуума делением». Вертикальными линиям отмечены полосы поглощения ванадиевых порфиринов.

Более того, явное преобладание полосы Q_α позволяет классифицировать обсуждаемые вещества более определённо, как ванадиевые *этиопорфирины* с общей химической формулой $C_{32}H_{36}N_4OV$ [23,28]. Кроме того, дополнительная двухполосная структура при длинах волн вблизи 600 нм, вероятно, также обусловлена присутствием в изученной нефти порфиринов. Так известно, что в спектрах оптического поглощения металлопорфиринов присутствуют только две Q полосы поглощения, в то время как для основных порфиринов (в которых центральный атом металла заменен двумя водородными атомами) характерные Q полосы из-за потери симметрии распадаются на четыре составляющих [29].

На рис. 4 можно выделить ещё две интенсивные (и, очевидно, многокомпонентные) полосы оптического поглощения с максимумами при ~ 304 нм и ~ 335 нм. Эти полосы присутствуют в спектрах различных типов нефтей (см. рис. 4-6). Мы не смогли однозначно определить принадлежность этих полос к

какому-либо классу химических веществ, однако они имеют весьма близкое сходство с двухполосными структурами оптических спектров поглощения некоторых конденсированных полиароматических молекул «среднего размера», например, спектров пирена ($C_{16}H_{10}$) [30] или хинина ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) [31].

Результативность и надёжность описанной процедуры преобразования спектров были подтверждены результатами обработки гладких спектров УФ-видимого поглощения нефтей из ольденбургского каталога [24]. Следует отметить, что в то время как наши данные по оптическому поглощению на рис. 1-4 записывались с интервалом по длинам волн 1 нм, в ольденбургском каталоге спектры табулированы и сведены в таблицу с намного большим интервалом – 10 нм. Несмотря на это, как показано на рис. 5 и 6, все преобразованные спектры обнаруживают устойчивую структуру полос поглощения, относительные интенсивности которых определяются индивидуальными свойствами каждой нефти.

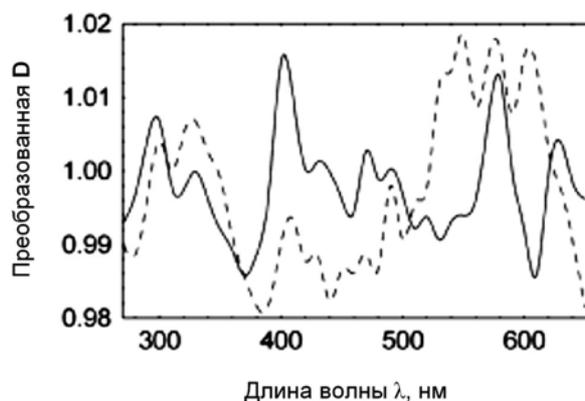


Рисунок 5. Отличия структур полос поглощения в преобразованных делением спектрах «тяжёлых» нефтей с различным содержанием ванадиевых порфиринов: ≤ 30 ppm (штриховая линия) и ~ 700 ppm (сплошная линия).

В частности, на рис. 5 показаны преобразованные делением спектры для двух нефтей, относящихся к одному и тому же типу «тяжёлых» (см. Табл. 1), но значительно различающихся по содержанию ванадия. В нефтях Басры (штриховая линия) содержание ванадия не превышает 30 ppm [32], в то время как ромашкинские нефти Urals, (сплошная линия) одержат до 700 ppm ванадия [33]. Соответственно, характерными признаками преобразованного спектра ромашкинской нефти являются хорошо разрешённые и интенсивные полосы поглощения ванадиевых порфиринов, при ~ 408 нм и при ~ 575 нм.

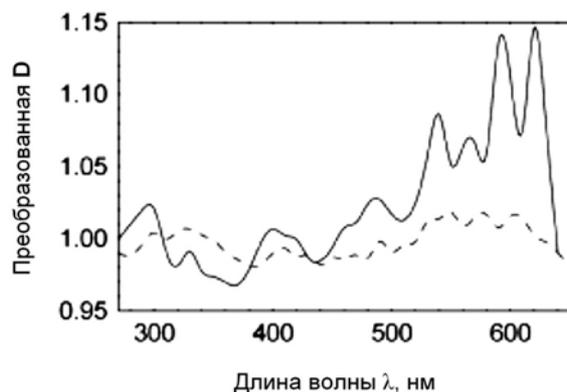


Рисунок 6. Отличия структур полос поглощения в преобразованных делением спектрах «тяжёлой» нефти (штриховая линия) и «лёгкой» нефти (сплошная линия).

Кроме того, даже при анализе данных «с низким разрешением» (через 10 нм) некоторые характерные особенности преобразованных спектров позволяют отличать «тяжёлые» нефти от «лёгких» (см. Табл. 1). На рис. 6 показано существенное увеличение преобразованной оптической плотности интервале длин волн более 450 нм, очевидно, типичное для всех т.н. «лёгких» нефтей, в особенности, для нефти смеси Brent (сплошная линия). Для сравнения приведен преобразованный спектр «тяжёлой» нефти Басры из рис. 5 (штриховая линия).

Влияние степени растворения «сырой» нефти на спектры УФ-видимого поглощения

Как было упомянуто, особенности оптического поглощения «сырых» нефтей определяются их наиболее тяжёлыми компонентами, прежде всего, асфальтенами [1, 5-13], которые в природных нефтях и в растворах имеют различную степень агрегирования. Предыдущие эксперименты показали, что агрегирование асфальтенов оказывает заметное влияние на некоторые характеристики оптического поглощения растворов нефти в толуоле. При этом в качестве «управляющего параметра», или единственного значимого фактора выступает не концентрация нефти в растворе, а содержание асфальтенов [9, 10]. Поэтому, в приведённом ниже обсуждении мы будем характеризовать толуольные растворы не содержанием нефти (в % об.), а соответствующими концентрациями асфальтенов (в мг/л).

Отметим, что наши предыдущие исследования разбавленных растворов нефти показали сильное влияние «истории растворения нефти в толуоле» [9, 12, 18]. Наблюдаемые «исторические эффекты» связаны со сложной кинетикой диссоциации коллоидов асфальтенов при растворении. Известно, что кинетика такого процесса определяется физическим состоянием системы [19, 20], поэтому, различия результатов исследований растворов нефтей и асфальтенов могут часто быть связаны с неодинаковыми временами и процедурами растворения [20]. В большинстве публикаций по исследованиям таких растворов время растворения агрегированных асфальтенов и время достижения равновесия в растворе считали малозначительными факторами и редко их упоминали.

Для получения воспроизводимых и надежных концентрационных зависимостей спектров УФ-видимого поглощения мы использовали стандартную процедуру подготовки образцов, применявшуюся в наших предыдущих исследованиях [9, 12, 18]. Чисто практически, этот метод приготовления растворов можно назвать «титрованием толуола нефтью». «Сырая» нефть вводилась в большой объём толуола малыми дозами, что облегчает быстрое распространение нефти по образцу так, что агрегаты асфальтенов практически мгновенно оказываются в окружении молекул растворителя. В каждом эксперименте с разбавленными растворами концентрация единственного образца увеличивалась пошагово, через равные промежутки времени (~5 минут), посредством последовательных добавлений к чистому толуолу (100 мл) калиброванных капель нефти ($m_{\text{кап}} = 10,3 \pm 0,3$ мг). Соответственно, приращения концентрации в растворах составляли 0,012% об. по нефти или 3,7 мг/л в пересчёте на асфальтены зеленогорской нефти. После добавления в толуол очередной капли нефти раствор сразу же тщательно размешивали стеклянной палочкой, по истечении пяти минут после перемешивания выполняли измерения оптической плотности раствора.

Как указано в Табл. 1, спектры «разбавленного» и «концентрированного» растворов заметно отличаются по одномерным характеристическим параметрам. На рис. 7 показана природа такого отличия, которая состоит в значительном изменении формы спектра, наиболее заметном при энергиях фотонов менее (λ в длинах волн – более) полосы поглощения Соре порфирина 3,02 эВ (410 нм). Как

обсуждалось выше, «естественными» параметрами для количественного описания формы спектров являются характеристические энергии U_1 , U_2 и U_3 .

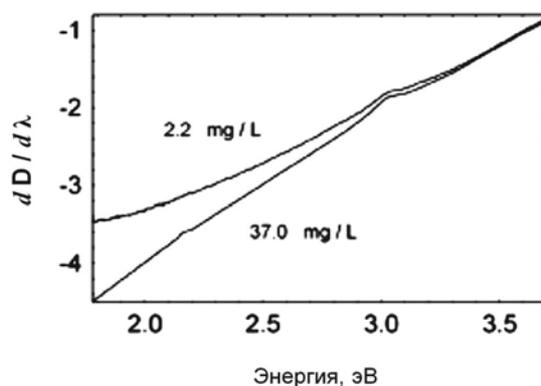


Рисунок 7. Влияние степени растворения нефти в толуоле на форму спектров УФ-видимого поглощения. Рядом с кривыми указаны концентрации асфальтенов в растворах

На рис. 8 показаны измеренные зависимости этих энергий от концентрации асфальтенов в толуольных растворах зеленогорской нефти. Отметим, что в растворах всех изученных концентраций значение U_1 (характеризующее форму спектра при энергиях фотонов выше полосы S_{ore}) фактически постоянно ($0,617 \pm 0,005$ эВ). С другой стороны, энергия U_3 , характеризующая поведение спектров при энергиях фотонов ниже полосы Q_α порфирина (2,16 эВ или 573 нм) постоянна ($0,446 \pm 0,008$ эВ) лишь при концентрациях асфальтенов, превышающих $22 \div 24$ мг/л.

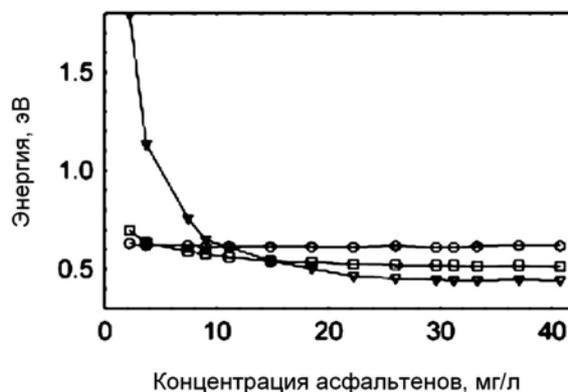


Рисунок 8. Влияние степени растворения нефти в толуоле на характеристические энергии спектров оптического поглощения U_1 (кружки), U_2 (квадраты) и U_3 (треугольники).

Систематическое увеличение U_3 начинается при концентрациях асфальтенов ниже 16÷18 мг/л, и скорость этого увеличения значительно возрастает при концентрациях асфальтенов менее 5 мг/л. Как отмечено выше, эти изменения U_3 могут быть приписаны процессам диссоциации асфальтенов [9, 10], которые приводят к изменению одномерного параметра U_1/U_3 в разбавленных растворах, согласно Табл. 1. Кроме того, как показано на рис. 9, аналогичное поведение, обусловленное процессами агрегирования асфальтенов, присуще и другому одномерному параметру E_4/E_6 .

Следует отметить, что в первых наших работах 2002 г. [34] и 2003 г. [9, 10] наблюдавшиеся особенности оптического поглощения при концентрациях асфальтенов 2÷5 мг/л и 15÷20 мг/л мы интерпретировали как «первое экспериментальное наблюдение» первичных стадий агрегации асфальтенов. Такая интерпретация была подтверждена и другими группами исследователей (см. обсуждения в работах 35-37). Однако новый анализ литературы позволил обнаружить одну незаслуженно забытую публикацию 1986 г. по спектрам УФ-видимого поглощения сильно разбавленных растворов асфальтенов [6]. Обнаруженная статья содержит, очевидно, самые первые свидетельства заметных концентрационных эффектов в спектрах оптического поглощения асфальтенов, связанных с агрегацией уже при концентрациях более 5 мг/л.

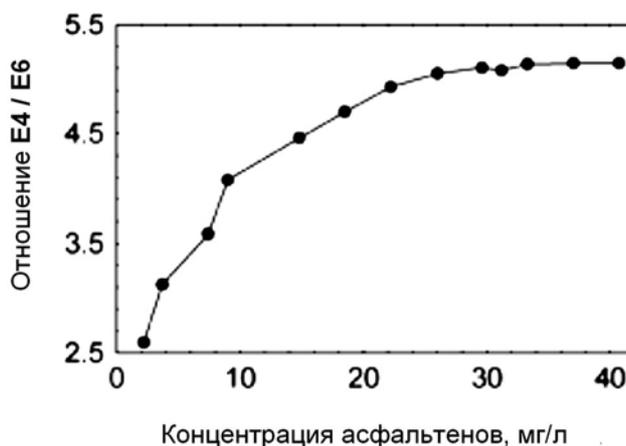


Рисунок 9. Влияние степени разбавления нефти в толуоле на одномерный характеристический параметр E_4/E_6 .

Для более подробного исследования концентрационных эффектов в спектрах УФ-видимого поглощения мы использовали методику «дифференциальной абсорбционной спектроскопии» (ДАС) [38]. «Традиционные» абсорбционные спектры (например, спектр на рис. 1) получают с помощью двулучевых спектрофотометров, где происходит сравнение сигнала от кюветы с исследуемым раствором с сигналом от кюветы сравнения, заполненной чистым растворителем. При этом сравнительно небольшие изменения оптической плотности, вызванные агрегацией, могут оказаться незамеченными на фоне круто спадающего «континуума» спектров. При использовании методики ДАС слабые изменения в спектрах можно увеличить, заменив растворитель в кювете сравнения «представительным» раствором такой концентрации, при которой эффекты агрегации ещё не влияют на спектр. Другой вариант методики – вычитание «представительных» спектров из всех последующих результатов измерений. Рисунки 8 и 9 показывают, что в наших экспериментах «представительным» может служить раствор с концентрацией асфальтенов 40,7 мг/л (0,2% об. нефти). Соответствующие спектры ДАС (спектры сравнения, разностные спектры) для меньших концентраций показаны на рис. 10.

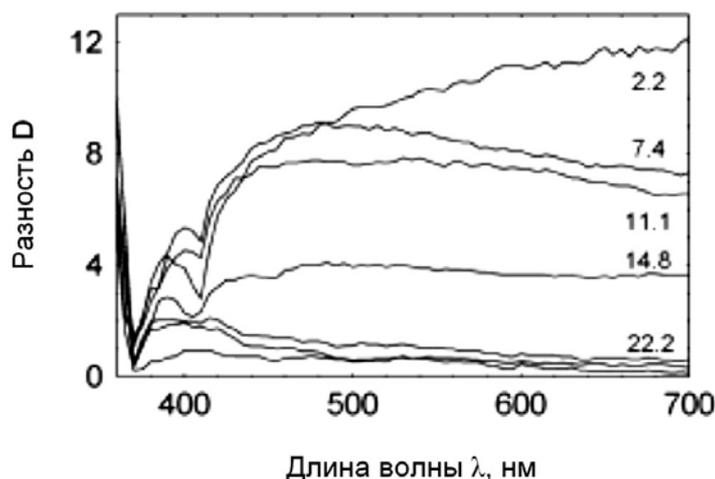


Рисунок 10. Разностные спектры растворов нефти при концентрациях асфальтенов ниже 40,7 мг/л. Значения концентраций указаны рядом с кривыми

Общий рост оптической плотности при самых малых длинах волн может быть вызван эффектами аппаратурного срезания. Поведение разностных спектров при больших длинах волн согласуется с данными рис. 7-9 и ещё раз подтверждает

осуществление агрегации асфальтенов при концентрациях $15 \div 20$ и $5 \div 6$ мг/л. Так, при концентрации асфальтенов более $26 \div 28$ мг/л, ДАС спектры практически неразличимы и имеют разностную оптическую плотность близкую к нулю во всем исследованном диапазоне длин волн. При концентрациях менее ~ 20 мг/л в разностных спектрах появляется новая широкая полоса поглощения. Эта полоса практически не имеет структуры – лишь при концентрации асфальтенов $14,8$ мг/л различимы индивидуальные пики при ~ 435 и ~ 480 нм. При содержании асфальтенов в растворах $10 \div 11$ мг/л данная полоса достигает «насыщения» и приобретает асимметричную форму с максимумом приблизительно при $475-480$ нм и пологим спадом в сторону больших длин волн. Отметим, что «хорошо разрешённая» полоса при $380-400$ нм – «артефакт», возникающий из-за присутствия «порфиринового минимума» в разностных спектрах при 410 нм (см. далее). Переход к новому состоянию агрегирования асфальтенов при концентрациях менее ~ 5 мг/л сопровождается возникновением дополнительной полосы поглощения при длинах волн более ~ 500 нм, которая, очевидно, имеет максимум вне рассматриваемого диапазона, в области ближнего ИК излучения. Природа упомянутых полос поглощения пока остаётся невыясненной, но они напоминают полосы поглощения, обусловленные процессами переноса заряда (межмолекулярного или внутримолекулярного), часто наблюдающиеся в агрегирующихся ароматических системах с донорно-акцепторным механизмом образования связей [39, 40].

Особенно следует отметить, что измеренные разностные спектры свидетельствуют об отсутствии участия в процессах агрегирования молекулярных образований с хромофорами порфирина. Во-первых, интенсивность наблюдаемой полосы Sore при 410 нм фактически не зависит от концентрации асфальтенов в растворах. На это указывают стабильный минимум в разностных спектрах рис. 10 при этой длине волны и низменная форма полосы поглощения на преобразованных спектрах рис. 4. Во-вторых, известно, что агрегирование молекул порфиринов сопровождается заметными смещениями положений полос Sore, а именно, «красным смещением» на ~ 55 нм при образовании J-агрегатов (край к краю) или «голубым смещением» на ~ 15 нм при образовании H-агрегатов (плоскость к плоскости) [41]. В наших же экспериментах положение полосы Sore

порфиринов оставалось постоянным ($410 \pm 0,5$ нм) в пределах изученного диапазона концентраций. Сделанные нами выводы противоречат недавнему наблюдению «ключевого участия металлопорфиринов в механизме агрегации асфальтенов» [42]. Однако наши исследования сильно разбавленных растворов не исключают возможности агрегации порфиринов при концентрациях асфальтенов, превышающих $40 \div 50$ мг/л. Экспериментально показано, что наличие отчетливой полосы Соре ванадиевых порфиринов характерна только для фракции асфальтенов с низкой молекулярной массой [6], которые очень хорошо растворимы в толуоле, вплоть до концентраций 59 г/л [43, 44]. С другой стороны, агрегацию в диапазоне концентраций единиц мг/л относят к фракции асфальтенов с высокой молекулярной массой [42], предел растворимости которой в толуоле не превышает 93 мг/л [43].

Возможная природа «континуума» в спектрах УФ-видимого поглощения нефтей

Как следует из приведенных выше экспериментальных данных и их обсуждения, наиболее очевидной особенностью спектров УФ-видимого поглощения всех «сырых» нефтей является гладкий «континуум», в то время как характерные молекулярные полосы поглощения удается обнаружить только с использованием надлежащих процедур обработки спектров. Несмотря на многие предположения и модели (см. начало статьи), точная природа непрерывных и гладких спектров УФ-видимого поглощения «сырых» нефтей и асфальтенов все ещё остаётся невыясненной. Для дальнейшего исследования вопроса может быть полезным рассмотрение других (предположительно близких по молекулярному строению) молекулярных систем с практически непрерывным поглощением в УФ и видимом диапазонах.

а) Характерные особенности молекул семейства графена. Согласно текущему определению ИЮПАК, графен – название, данное протяжённому единичному плоскому листу атомов углерода, имеющих sp^2 гибридизацию и плотно упакованных в конденсированную структуру бензольных колец. «Типичный» лист графена имеет химическую формулу $C_{62}H_{20}$ и является членом широкой последовательности сходных молекулярных структур. Меньшие по размеру представители этой последовательности - периконденсированные

полиароматические молекулы, структурно близкие к поглощающим в УФ-видимом диапазоне хромофорам асфальтенов [45].

Непрерывные и гладкие спектры оптического поглощения характерны также и для других углеродных наноматериалов, родственных графену, - фуллеренов, углеродных нанотрубок, сажи и др. [46, 60] Некоторые закономерности УФ-видимого поглощения веществ семейства графена очень близки к наблюдаемым у «сырых» нефтей. Например, опубликованные спектры поглощения концентрированных растворов углеродных нанотрубок в хлороформе [47] могут быть охарактеризованы значениями $U_3 = 0,37$ эВ, $E_4/E_6 = 6,5$ и $U_1/U_3 = 1,78$, близкими к соответствующим параметрам для наших концентрированных растворов (см. Табл. 1).

Особенности УФ-видимого поглощения растворов графеноподобных веществ весьма хорошо объяснены [46] и описываются так называемой моделью «аморфного полупроводника» (АП) [48]. Эта модель связывает характеристические энергии гладких спектров с общими параметрами распределения электронных состояний индивидуальных хромофоров, независимо от распределения по размерам или по молекулярным массам входящих в раствор молекул. Ранее мы пытались использовать модель АП и для описания спектров УФ-видимого поглощения «сырых» нефтей [12]. Однако недавние публикации [49] показывают, что скорее всего оригинальная модель АП не может быть непосредственно использована для описания УФ-видимого поглощения меньших по размерам членов семейства графенов (очевидно, включая и асфальтены).

б) Гумус. Экспоненциально спадающие гладкие спектры УФ-видимого поглощения, как известно, характерны также для гуминовых кислот и их смесей – т.н. растворённого органического вещества (РОВ) [21, 22, 50].

Одномерные параметры спектров РОВ весьма близки к характеристикам спектров «сырых» нефтей (см. Табл. 1). Например, для «типичного» спектра УФ-видимого поглощения Ньюпортского РОВ на рис. 4 работы [50]: $U_3=0,30$ эВ, $E_4/E_6=7,4$ и $U_1/U_3=2,2$. Эта близость одномерных параметров возможно обусловлена некоторой фундаментальной взаимосвязью, поскольку считается, что гуминовые кислоты являются важными предшественниками или компонентами керогена, битума, нефти, и угля [51].

Кроме того, как и асфальтены, гуминовые кислоты обычно определяют как вещества, растворимые в одних растворителях и нерастворимые в других. С экспериментальных позиций, спектры УФ-видимого поглощения гуминовых кислот были более хорошо изучены, чем спектры нефтей. Отношения E4/E6 были табулированы для большого разнообразия РОВ, были предложены некоторые «очевидные» эмпирические зависимости. Например, обычно предполагали, что низкие значения E4/E6 всегда соответствуют высокому содержанию в РОВ высокомолекулярных компонентов (или молекулярных агрегатов). Наши экспериментальные результаты на рис. 9 показывают уменьшение E4/E6 в растворах с неагрегированными асфальтенами, что возможно опровергает сделанное выше предположение. В некоторых исследованиях спектров фракционированных по размерам РОВ фракции с большими размерами молекул также имели необычно высокое отношение E4/E6, вопреки эмпирическим правилам [52]. Ввиду ограниченной применимости эмпирических моделей, теоретические интерпретации спектров УФ-видимого поглощения РОВ в последнее время проводят с учетом возможной агрегации молекул в полимерные или коллоидные структуры [22, 50, 53].

в) **Меланины.** Природа непрерывных спектров оптического поглощения этих биологических веществ оставалась загадкой на протяжении нескольких десятилетий, тем более что мономеры меланина представляют собой довольно малые молекулы с двумя ароматическими кольцами (молекулярная масса ~200÷300), структурно подобные некоторым элементам более сложных гуминовых кислот [54]. Обладая высокой активностью, мономеры меланина предположительно формируют протяжённые гетерополимеры с высокой электронной подвижностью. Как следствие, для интерпретации гладких спектров УФ-видимого поглощения меланина широко использовали упомянутую выше модель «аморфного полупроводника» [55]. В настоящее время доминируют модели, предполагающие агрегацию мономеров меланина в разнообразные компактные олигомеры сравнительно малых размеров, которые, в свою очередь, могут формировать сложные нанокolloидные структуры [56]. Таким образом, последние модели меланинов (и гуминовых кислот) интерпретируют гладкий спектр УФ-видимого поглощения, как «суммарный спектр» ансамбля

разнообразных мономеров и олигомеров [57]. Такой подход, очевидно, может оказаться полезным и для теоретического анализа УФ-видимого поглощения «сырых» нефтей и асфальтенов. Идея о том, что некоторое «химическое вещество» с характерными функциональными свойствами должно описываться принципиально разнообразной и беспорядочной молекулярной структурой, может казаться спорной. Тем не менее, понятие беспорядочной структуры не обязательно противоречит химической парадигме «структура – свойство – функция», хотя в последнее время эту парадигма и начали подвергать сомнению на основании новых экспериментальных фактов [58].

На первый взгляд, модели «разнообразия» для описания оптического поглощения сходны с ранними интерпретациями УФ-видимых спектров поглощения гуминовых кислот [21] и «сырых» нефтей и асфальтенов [1], в которых также рассматривалось поглощение множеством различных хромофоров. Следует особо подчеркнуть, что такое сходство является лишь кажущимся – в более ранних моделях величины поглощения при малых и больших длинах волн однозначно связывали с присутствием в широком молекулярном распределении молекул с малыми и с большими молекулярными массами. Более того, заявлялось, что форма спектров УФ-видимого поглощения *«непосредственно даёт распределение по молекулярным массам»* [1]. Как отмечено выше, эти упрощённые модели не могут объяснить полученные нами экспериментальные результаты (см. рис. 9). С другой стороны, в моделях «молекулярного разнообразия» не является необходимым предположение о наличии широкого распределения молекул по молекулярным массам. Гладкая форма спектра УФ-видимого поглощения может быть следствием довольно узкого гауссового распределения молекул сравнительно малой молекулярной массы, что и было экспериментально доказано обнаружением гладких спектров УФ-видимого поглощения в диапазоне 250-500 нм у каменноугольных смол [59]. Образцы каменноугольных смол представляли собой смеси приблизительно 150 различных ароматических молекул с практически гауссовым распределением по молекулярным массам (среднее значение $\sim 240 \div 250$ а.е.м.; полная ширина на половине высоты ~ 80 а.е.м.).

Выводы

На основе новых экспериментов и рассмотрения существующих баз данных, мы пришли к выводам о том, что, несмотря на большое количество опубликованных работ, потенциал УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для анализа природных нефтей может быть существенно недооценён. Фактически, различные типы нефти могут быть дифференцированы по УФ-видимому поглощению даже с использованием самой простой «цветовой» методики, когда весь спектр УФ-видимого поглощения характеризуют единственным числовым параметром. Кроме того, путем обработки измеряемых спектров, из общего гладкого фона могут быть «извлечены» и слабые полосы поглощения. Одна группа полос поглощения может быть надежно приписана ванадиевым этиопорфиринам. Отождествление других полос поглощения с конкретными индивидуальными компонентами нефтей требует дальнейших исследований. Главная практическая проблема УФ и видимой абсорбционной спектроскопии – это природная непрозрачность «сырых» нефтей, которые приходится растворять для проведения анализа. Наши экспериментальные данные показывают, что при концентрациях нефти в растворах ниже определенного критического предела (эквивалентного 30÷40 мг/л асфальтенов в растворе) на спектры УФ-видимого поглощения «сырой» нефти заметно влияют процессы диссоциации асфальтенов. Обнаруженные эффекты растворения не могут быть объяснены существующими моделями оптического поглощения - дальнейшее развитие методов УФ и видимой абсорбционной спектроскопии требует лучшего понимания природы и состава асфальтенов. Для этого может оказаться полезным рассмотрение аналогий с другими молекулярными системами, имеющими непрерывные спектры УФ-видимого поглощения, в частности, с гуминовыми кислотами и меланинами.

Литература

1. O.C. Mullins, "Optical Interrogation of Aromatic Moieties in Crude Oils and Asphaltenes" in *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, O. C. Mullins and E. Y. Sheu, Eds. (Springer, New York, 1999), Chap. II, pp.21-78.
2. A. Crombie, F. Halford, M. Hashem, R. McNeil, E. C. Thomas, G. Melbourne, and O. C. Mullins, *Oilfield Review* **10**, 3, 26 (1998).
3. R. J. Andrews, G. Beck, K. Castelijns, A. Chen, M. E. Cribbs, F. H. Fadnes, J. Irvine-Fortescue, S. Williams, M. Hashem, A.(J) Jamaluddin, A. Kurkjian, B. Sass, O.C. Mullins, E. Rylander, and A. Van Dusen, *Oilfield Review* **13**, 3, 24 (2001).
4. R. Schroeder, *SPIE oe magazine* **3**, 5, 18 (2003).
5. Seigo Yamazoe and Tsuje Hiroshi, U. S. Patent 4,843,247 (1989).
6. T. Yokota, F. Scriven, D. S. Montgomery, and O. P. Strausz, *Fuel* **65**, 1142 (1986).
7. J. Castillo, J. Hung, A. Fernandez, and V. Mujica, *Fuel* **80**, 1239 (2001).
8. O. P. Strausz, P. Peng, and J. Murgich, *Energy Fuels* **16**, 809 (2002).
9. I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev, and B. R. Akhmetov, *J. Petr. Sci. Eng.* **37**, 3-4, 145 (2003).
10. I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev, and B. R. Akhmetov, *J. Petr. Sci. Eng.* **37**, 3-4, 135 (2003).
11. S. Goncalves, J. Castillo, A. Fernandez, and J. Hung, *Fuel* **83**, 1823 (2004).
12. I. N. Evdokimov and A. P. Losev, "On the Nature of UV/Vis Absorption Spectra of Asphaltenes", *Petr. Sci. Technol.* (in press)
13. H. Alboudwarej, R. K. Jakher, W. Y. Svrcek, and H. W. Yarranton, *Petr. Sci. Technol.* **22**, 647 (2004).
14. A. Barbaro, G. Cecchi, and P. Mazzinghi, *Appl. Opt.* **30**, 852 (1991).
15. F. E. Hoge, *Appl. Opt.* **21**, 1725 (1982).
16. *Modern Instrumental Methods of Analysis of Petroleum Products and Lubricants*, R. A. Nadkarni, Ed., (ASTM STP 1109, ASTM, 1991).
17. "ASTM D1500-98. Standard Test Method for Color of Petroleum Products", in *Annual Book of ASTM Standards; Part 05 01*. (ASTM, Philadelphia, 1999, pp. 547-551).
18. I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev, and B. R. Akhmetov, *Fuel* **82**, 817 (2003).

19. A. Hammami, C. H. Phelps, T. Monger-McClure, and T. M. Little, *Energy Fuels* **14**, 14 (2000).
20. A. Cosultchi, P. Bosch, and V. H. Lara, *Coll. Polym. Sci.* **281**, 325 (2003)
21. Y. Chen, N. Senesi, and M. Schnitzer, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 352 (1977)
22. K. H. Tan, *Humic matter in soil and the environment, principles and controversies*. (Marcel Dekker Inc., New York, 2003).
23. A. Doukkali, A. Saoiabi, A. Zrineh, M. Hamad, M. Ferhat, J. M. Barbe, and R. Guilard, *Fuel* **81**, 467 (2001).
24. *Catalogue of Optical Spectra of Oils*. University of Oldenburg, Institute of Physics, Section Marine Physics, January 2005. Internet publication: <http://las.physik.uni-oldenburg.de/data/spectra/index.htm>
- 25 *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry Volume1 - Standards in Absorption Spectrometry*; C. Burgess, A. Knowles, Eds. (Chapman and Hall Ltd., London, 1981).
26. H. Mark and J. Workman, *Spectroscopy* **19**, 44(2004).
27. R. N. Clark, "Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy", in *Manual of Remote Sensing*, A. Rencz, Ed. (John Wiley and Sons, New York, 1999). Chap. 1.
28. R. S. Czernuszewicz, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **4**, 4, 426 (2000).
29. E. Steinle, S. Amemiya, P. Buhlmann, and M. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **72**, 5766 (2000).
30. A. Colmsjo, *GRAND - PAH Spectrum Database*. (Department of Analytical Chemistry, Stockholm University. 2000). Available at: <http://www.anchem.su.se/grand/>
31. B. L. Diffey, P. M. Farr, and S. J. Adams, *Br. J. Dermatol.* **118**, 679 (1988).
32. H. Al-Shahristani and M. J. Al-Atyia, *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 929 (1972).
33. Z. V. Driatskaja, M. A. Mkhchijan, and N. M. Zhmikhova, *M. Oils of the USSR. Reference book, vol. 1-4* (Khimija, Moscow, 1971). [In Russian].
34. B. R. Akhmetov, I. N. Evdokimov, and N. Yu. Eliseev, *Chem. Technol. Fuels Oils* **38**, 266 (2002).
35. G. Andreatta, N. Bostrom, and O. C. Mullins, *Langmuir* **21**, 2728 (2005).

36. G. Andreatta, C. C. Goncalves, G. Buffin, N. Bostrom, C. M. Quintella, F. Arteaga-Larios, E. Perez, and O. C. Mullins, *Energy Fuels* **19**, 1282 (2005).
37. I. N. Evdokimov and N. Yu. Eliseev, *Energy Fuels* **20**, 682 (2006).
38. A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology. "The Gold Book", 2nd Edition* (Blackwell Science, N.Y., 1997).
39. H. Wijnja, J. J. Pignatello, and K. Malekani, *J. Environ. Qual.* **33**, 265 (2004).
40. G. Jones II, L. N. Lu, H. Fu, C. W. Farahat, C. Oh, S. R. Greenfield, D. J. Gosztola, and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **103**, 572 (1999).
41. S. C. M. Gandini, E. L. Gelamo, R. Itri, and M. Tabak, *Biophys. J.* **85**, 1259 (2003).
42. K. L. Gawrys, G. A. Blankenship, and P. K. Kilpatrick, *Energy Fuels* **20**, 705 (2006).
43. L. B. Gutierrez, M. A. Ranaudo, B. Mendez, and S. Acevedo, *Energy Fuels* **15**, 624 (2001).
44. I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev, and B. R. Akhmetov, *Fuel* **85**, 1465 (2006).
45. U. Bergmann, H. Groenzin, O. C. Mullins, P. Glatzel, J. Fetzer, and S. P. Cramer, *Petr. Sci. Technol.* **22**, 863 (2004).
46. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Nanotubes*. (Academic Press, New York, 1996).
47. R. Czerw, Z. Guo, P. M. Ajayan, Y.-P. Sun, and D. L. Carroll, *Nano Letters* **1**, 423 (2001).
48. J. Singh and K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors*, (Taylor & Francis, New York, 2003).
49. D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, and K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1334 (2006).
50. M. S. Twardowski, E. Boss, J. M. Sullivan, and P. L. Donaghay, *Marine Chemistry* **89**, 69 (2004).
51. B. P. Tissot and D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence: A new approach to oil and gas exploration* (Springer, New York, 1984).

52. E. H. Novotny, W. E. H. Blum, M. H. Gerzabeck, and A. S. Mangrich, *Geoderma* **92**, 87 (1999).
53. B. Wozniak, S. B. Wozniak, K. Tyszka, M. Ostrowska, R. Majchrowski, D. Ficek, and J. Dera, *Oceanologia* **47**, 621 (2005).
54. T. Sarna and H. M. Swartz, "The physical properties of melanins", in *The Pigmentary System*, Nordlund, J.J. et al., Eds. (Oxford University Press, 1988).
55. J. McGinness, P. Corry, and P. Proctor, *Science* **183**, 853 (1974).
56. K. C. Littrell, J. M. Gallas, G. W. Zajac, and P. Thiyagarajan, *Photochem. Photobiol.* **77**, 115 (2003).
57. B. J. Powell, T. Baruah, N. Bernstein, K. Brake, R. H. McKenzie, P. Meredith, and M. Pederson, *J. Chem. Phys.* **120**, 8608 (2004).
58. A. G. Maldonado, J. P. Doucet, M. Petitjean, and B.-T. Fan, *Molecular Diversity* **10**, 39 (2006).
59. P. Ehrenfreund, L. d'Hendecourt, C. Joblin, and A. Leger, *Astronomy and Astrophysics* **266**, 429 (1992).