

Э. А. Ахмадиева (асп.)<sup>1</sup>, О. Ю. Полетаева (д.т.н., доц.)<sup>2</sup>,  
Э. М. Мовсумзаде (д.х.н, проф.)<sup>1</sup>, А. Ю. Леонтьев (асп.)<sup>2</sup>

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОСОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ В НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПРОВИНЦИЯХ РОССИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
<sup>1</sup> кафедра общей, аналитической и прикладной химии,  
<sup>2</sup> кафедра гидрогазодинамики трубопроводных систем и гидромашин  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, e-mail: elya.must@mail.ru

E. A. Akhmadieva<sup>1</sup>, O. Yu. Poletaeva<sup>2</sup>, E. M. Movsumzade<sup>1</sup>, A. Yu. Leontiev<sup>2</sup>

## DISTRIBUTION OF METAL COMPOUNDS IN PETROLEUM OF OIL AND GAS PROVINCES OF THE RUSSIA

Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov str., 450062, Ufa, Russia, e-mail: elya.must@mail.ru

Рост нефтепотребления и увеличения запасов тяжелой металлоносной нефти ставит перед обществом социально-экологические проблемы, связанные с защитой окружающей среды. Своевременное изучение и учет уровней природной и технологической обогащенности тяжелой нефти металлами-токсикантами может предотвратить или хотя бы уменьшить влияние на окружающую среду. Необходимым и достаточным для этого является наличие информации о составе и содержании металлов в нефти, что позволит своевременно принять защитные меры еще на стадии выбора технологий добычи, переработки и утилизации токсоопасного углеводородного сырья. Учитывая изложенное, целью выполненного исследования явилось изучение распространения месторождений тяжелой нефти с наиболее высокими концентрациями ванадия и никеля, как основных токсоопасных и биологически активных элементов, сравнительный анализ состава и физико-химических свойств тяжелой металлоносной нефти в наиболее крупных по запасам нефтегазоносных бассейнах России.

**Ключевые слова:** комплексы; металлы; особенности распределения; порфирины; тяжелые нефти.

Ранее нами рассматривались наличие металлосоединений в нефтях различных месторождений<sup>1-3</sup>.

К настоящему времени в разработку вовлечено более 60% текущих запасов нефти. В разработке находится 840 месторождений, расположенных во многих регионах страны: от Калининградской области на западе до остро-

This article discusses resource potential of heavy oil of the Russian Federation. The growth of oil consumption and an increase in reserves of heavy metal-bearing oil poses to society of social and environmental issues related to environmental protection. Timely study and consideration of the levels of natural and technological enriched heavy metals-oil toxicants can prevent or at least reduce the impact on the environment. A necessary and sufficient condition for this is the availability of information about the composition and metal content in the oil, which will allow timely to take protective measures still at the stage of selection of production technology, processing and recycling of toxic hydrocarbons. Considering the above, to implement the research in this paper was to study the spread of heavy oil with the highest concentrations of vanadium and nickel as the main toxic and biologically active elements, a comparative analysis of the composition and physico-chemical properties of the heavy metal-bearing oil in the largest reserves of oil and gas basins of Russia.

**Key words:** complexes; especially distribution; heavy oil; metal; porphyrins.

ва Сахалин на востоке, от острова Колгуев в Баренцевом море на севере до предгорий Кавказа на юге. Основным нефтяным регионом является Западная Сибирь, где сосредоточено более 70% текущих запасов и добывается 66% российской нефти. Вторым по значению районом является Урало-Поволжье, где добывается 27%, далее следует Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция – 3.2%, Северный Кавказ – 1.6%, Сахалин – 0.5%<sup>4</sup>.

Дата поступления 14.02.17

Таблица 2

**Среднее содержание элементов в нефтях основных нефтегазоносных провинций, (%) <sup>6</sup>**

Элемент \ НГП	Западная Сибирская	Волго-Уральская	Тимано Печорская
Si	–	2.2	0/91
Al	–	5.8	0.25
Fe	–	3.5	1.7
Co	–	9.7	3.0
Mg	–	0.9	0.38
Na	–	0.04	0/51
Tl	0.05	0.003	–
Ba	0.35	0.002	–
Mn	0.23	0.002	0.032
Se	0.30	0.10	0.025
V	0.47	16.2	2.7
Cr	0.03	0.034	–
Ni	0.42	6.4	–
Zn	–	0.013	–
Cu	0.14	0.151	0.13
Ga	–	–	0.76
Pb	–	0.68	–
Sn	–	0.42	–
Mo	–	–	–
Ag	–	–	–

По разным оценкам в нефтях выявлено свыше 60 химических элементов, значительная часть которых представлена металлоорганическими соединениями, такими, в частности, как металлопорфирины, а также рассеянными и редкими элементами (табл. 1,2).

Так, на месторождениях тяжелых нефтей Поволжья содержание ванадия достигает 1.1 кг/т, а в нефтях Оренбургской области – 3.6 кг/т. Содержание никеля в последних составляет 0.64 кг/т. Такого рода нефтяные месторождения часто рассматриваются и реализуются как комплексные металлонефтяные месторождения с концентрациями металлов, сопоставимыми с рудами (табл. 3).

Таблица 1

**Данные о происхождении и предполагаемых соединениях микроэлементов в нефтях <sup>5</sup>**

Предполагаемое происхождение микроэлементов	Предполагаемые соединения микроэлементов	Выявленные зависимости
Из организмов-нефтеобразователей. В результате адсорбции микроэлементов.	Ванадий и никель в виде порфириновых комплексов, в виде серосодержащих металлоорганических комплексов, псевдопорфириновых комплексов и др.	Отношение ванадия к никелю - корреляционный признак нефтей. Приуроченность V, Ni и некоторых других металлов к смолисто-асфальтеновым веществам
В процессе миграции либо из пород или вод уже в залежи	–	Ассоциация ряда металлов с нефтяным остатком

Общий список элементов, идентифицированных в нефтях и битумах, довольно обширен. Многие из этих элементов содержатся в тяжелых нефтях и битумах в надкларковых количествах. Среди них, в частности, V, Ni, Mo, As, Re, Se, Co, Hg и многие другие <sup>5</sup>.

Наиболее изученным среди множества элементов-примесей в нефтях является ванадий. Причина этого проста – ванадий негатив-

Таблица 3

**Ориентировочные объемы ванадия на месторождениях Волго-Уральской НГП, г/т <sup>8</sup>**

Субъекты федерации, месторождения (основные продуктивные горизонты)	Плотность нефти, г/см <sup>3</sup>	V, г/т	Накопленная добыча	
			нефти, млн т	ванадия, тыс. т
<b>Пермская область</b> - Павловское, Осинское, Батырбайское, Курявцевское	0.903 - 0.919	100	34	3.4
- Павловское, Осинское, Батырбайское, Баклановское, Шагирово, Ярино-Каменноложское	0.840 - 0.881	35	254	8.89
<b>Республика Удмуртия</b> - Гремихинское, Мишкинское, Чутырско-Киенгопско	0.901 - 0.912	190	36	6.84
- Гремихинское, Мишкинское, Чутырско-Киенгопское	0.880 - 0.896	160	108	17.28
<b>Республика Башкортостан</b> -Туймазы, Серафимовское, Андреевское, Менеузское, Карача-Елгинское, Щелкановское	0.903 - 0.920	150	43	6.45
- Арланское, Туймазы, Серафимовское, Шкаповское, Сергиевское	0.840 - 0.891	40	886	35.44
<b>Республика Татарстан</b> - Ромашкино, Ново-Елховское, Бурейкинское, Ивашкино-Малосульчинское, Сиреневское, Ульяновское, Ямашинское, Нурлатское	0.905 - 0.924	260	165	42.90
- Ромашкино, Ново-Елховское, Бавлинское, Бондюжское	0.841 - 0.886	40	2348	93.92
<b>Самарская область</b> - Мухановское, Красноярское, Серноводское	0.840- 0.905	50	195	9.75

но влияет на переработку нефтей и товарные свойства нефтепродуктов.

Ванадий присутствует в нефтях как в составе порфиринов, так и в непорфириновых соединениях иногда примерно в равных количествах, но часто  $V^{4+}$  преобладает в последних. Возможно также присутствие ванадия в виде элементоорганических соединений, особенно в солях нефтяных кислот. Именно этот ванадий легче улетучивается при озолении и перегонке нефтей.

При реализации продуктов переработки тяжелых ванадий-никеленосных нефтей следует также учитывать, что основные количества этих металлов концентрируются в смолах и их практически нет в маслах (табл. 4) <sup>7</sup>.

Таблица 4

**Распределение концентраций ванадия и никеля в отдельных фракциях гудрона <sup>6</sup>**

Продукт	Выход, % (вес.)	Содержание, г/т	
		Ванадий	Никель
Исходный гудрон	н.д.	240	90
Карбоиды:	0.1	52	7.5
Асфальтены	5.0	100	30
Смолы	18.8	300	350
Масла	76.1	следы	следы

Следует отметить, что практически лишены ванадиевых комплексов лишь легкие масла. В тяжелых они присутствуют, что хорошо видно из табл. 5.

Таблица 5

**Распределение ванадиевых комплексов по фракциям нефтей <sup>6</sup>**

Компоненты	Выход на сырую нефть, % вес.	Содержание V, г/т
Сырая нефть	-	106
Масла:		
легкие	61.0	3.3
тяжелые	2.8	39.0
Смолы (хлороформные)	16.6	46.0
Асфальтены	3.8	17.0

Основными зонами размещения металлоносных нефтей и битумов Тимано-Печорской провинции являются: Варандей-Адзвинская структурная зона, юг Колвинского мегавала, юг Шапкино-Юрьянской зоны и Хорейверской впадины, Велью-Тэбукский нефтегазоносный район, Мичаю-Пашнинский нефтегазоносный район и север Ухта-Ижемского вала <sup>8</sup>.

Одно из непромышленных ураново-битумных месторождений в ТПП – Бадельское, расположенное в пределах Омра-Сойвинского

нефтяного месторождения, отличается также высоким содержанием и других металлов (табл. 6).

Таблица 6

**Содержание металлов в Бадельском месторождении (г/т) <sup>9</sup>**

Элемент	Содержание, (г/т)
V	1000
Mo	100
Cu	100–400
Pb	1000
As	100
Zn	10–100
Ni	100

Следует отметить, что не все битумные месторождения в Тимано-Печорской провинции так интенсивно обогащены металлами. Есть и значительно более спокойные в металлогеническом отношении их скопления. В частности, к ним можно отнести месторождение Усть-Воя <sup>9</sup>.

В Западной Сибири находятся несколько десятков крупных месторождений (табл. 7). Среди них такие известные, как Самотлор, Мегион, Усть-Балык, Шаим, Стрежевой и т.д. Большая часть из них расположена в Тюменской области <sup>10</sup>.

Это основная по ресурсам, запасам и объемам добычи нефтегазоносная провинция в России. Абсолютно преобладающими по запасам здесь являются легкие и средние по плотности – 0.82–0.88 г/см<sup>3</sup> нефти. Слабосернистые и сернистые – 0.8–1.8 % с невысоким содержанием смоло-асфальтенов, в основном 8–12 % и соответственно, V и Ni, количество которых для большинства месторождений в центральной части провинции меняется в интервале 40–60 и 6–12 г/т соответственно <sup>11</sup>. Даже залежи тяжелых нефтей в регионе, запасы которых иногда относятся к крупнейшим – Русское, Северо-Комсомольское, Ново-Аганское, Федоровское и другие содержат сравнительно небольшие количества серы (1.0–1.5 %), смол и асфальтенов (13–17 %) и лишь 30–35 г/т ванадия и 10–20 г/т никеля (табл. 7.). Мало в них также и цинка – 0.1–3.0 г/т и Cu – 0.1–1.3 г/т <sup>12,13</sup>.

В целом основная часть запасов нефти в регионе, приуроченных к Ханты-Мансийской АО по содержанию ванадия, в среднем 30–50 г/т, мало уступает основным месторождениям Тимано-Печорской провинции. Но в отличие от последней, в Западной Сибири отсутствуют крупные скопления высокометаллоносных тяжелых нефтей и природных битумов. Помимо V и Ni в нефтях Западной Сибири выявлены также и многие другие микрокомпоненты, в их числе Zn, Cu, Co, Mo, Cr, As, Hg и др. <sup>14</sup>.

Таблица 7

**Содержание ванадия  
в смолах Западной Сибири, г/т<sup>15</sup>**

Месторождение	Содержание			
	%, вес		г/т	
	S	См.+ асф.	V общ.	V
Равенское	1.86	8.92	83.9	69.6
Ачимовское	1.83	12.12	160.3	137.2
Сальмское	0.65	4.24	375.6	203.0
Сальмское	0.54	4.52	195.4	9.6
Сальмское	0.02	3.01	80.8	0.3
Пульпуяхское	0.71	10.41	216.9	35.9
Ваньеганское	0.99	14.95	164.5	46.1
Ханты-Мансийское	0.28	6.67	232.1	0.3
Северо-Варьеганское	0.14	6.56	252.4	0.3
Северо-Тюлькинское	0.03	3.08	145.1	0.3
Северо-Тюлькинское	0.07	3.81	26.4	0.3
Усть-Часельское	0.06	1.67	28.7	0.3
Русское	0.23	9.98	65.8	0.3

Оценивая в целом сырьевую базу нефтяной промышленности России, можно сделать вывод, что в количественном отношении она достаточна для решения текущих и прогнозных задач по добыче нефти. Однако качественные изменения в структуре разрабатываемых и прогнозных запасов нефти будут негативно отражаться на эффективности процессов нефтеотдачи. Разработка таких запасов требует применения более сложных и дорогостоящих технических средств и технологических процессов, а также применение новых более эффективных методов повышения нефтеотдачи продуктивных пластов.

## Литература

1. Мустафина Э.А., Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М. Тяжелые металлоносные нефти и их деметаллизация // Нефтегазохимия.— 2014.— №4.— С.15-18
2. Мустафина Э.А., Захарченко М.В., Люшин М.М. Соединения металлов в нефтях месторождений Оренбуржья // Нефтегазохимия.— 2016.— №1.— С.61-63.
3. Мустафина Э.А., Полетаева О.Ю., Рольник Л.З., Мовсумзаде Э.М., Егуткин Н.Л. Металлосоединения нефтей, их строение, практические свойства и возможности выделения из нефтей и нефтяных вод // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2016.— №5.— С.16-18.
4. Якуцени С.П. О битумном терминале в Ораниенбауме // Бергколлегия.— 2002.— №1.— С.43.
5. Халитов Г.Г. Металлопорфирины остаточных и добываемых нефтей типичных месторождений: дисс. ... канд. хим. н.— Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 2000.— 151 с.
6. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Тесакова М.В., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. Замещенные тетрафенилфосфины как перспективные молекулярные системы с высокой антиоксидантной активностью // Макрогетероциклы.— 2014.— Т.7, №3.— С.218-224.
7. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С. Новые возможности применения порфиринов. Гальванические покрытия // Макрогетероциклы.— 2014.— Т.7, №3.— С.225-232.
8. Мухаметшин Р.З., Пунанова С.А. Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений. Геология нефти и газа.— 2011.— №4.— С.74-83.
9. Якуцени С.П., Галишев М.А., Крыза И. Оценка загрязненности грунтовых вод нефтепродуктами в районе ликвидируемого аэродрома ВВС СССР (г. Бжег, Польша) // Вестник СПбГУ.— 1994.— Сер.7, вып.2(№14).— С.93-97.

## References

1. Mustafina E.A., Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M. *Tyazhelye metallonosnye nefiti i ikh demetallizatsiya* [Heavy metal content of oil and their demetallisation]. *Neftegazokhimiya* [Oil & Gas Chemistry], 2014, no.4, pp.15-18.
2. Mustafina E.A., Zakharchenko M.V., Lyushin M.M. *Soedineniya metallov v neftyakh mestorozhdenii Orenburzh'ya* [The distribution of metals in the oil south – eastern part of the orenburg area]. *Neftegazokhimiya* [Oil & Gas Chemistry], 2016, no.1, pp.61-63.
3. Mustafina E.A., Poletaeva O.Yu., Rol'nik L.Z., Movsumzade E.M., Egutkin N.L. *Metallosoedineniya neftei, ikh stroenie, prakticheskie svoystva i vozmozhnosti vydeleniya iz neftei i neftyanykh vod* [Metal compounds of petroleum, practical properties and opportunities of allocation from petroleum and petroleum waters]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2016, no.5, pp.16-18.
4. Yakutseni S.P. *O bitumnom terminalе v Oranienbaume* [About Bituminous Terminal in Oranienbaum]. *Bergkollegiya*, 2002, no.1, p.43.
5. Khalitov G.G. *Metalloporfirnyy ostatochnykh i dobyvaemykh neftei tipichnykh mestorozhdenii. Diss. kand. khim. nauk* [Metalloporphyrins of residual and extracted oils of typical deposits. PhD diss. chem. sci.]. Ufa, IOKh UNTs RAN, 2000, 151 p.
6. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. *Zameshennyye tetrafenilfosfiny kak perspektivnyye molekulyarnyye sistemy s vysokoy antioksidantnoy aktivnost'yu* [Substituted Tetraphenylporphyrins as Promising Molecular Systems with High Antioxidant Activity]. *Makrogeterotsikly* [Macroheterocycles], 2014, vol.7, no.3, pp.218-224.
7. Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V., Semeikin A.S. *Novyye vozmozhnosti primeneniya porfirinov. Gal'vanicheskie pokrytiya* [New Possibilities of the Porphyrin Application. Galvanic Covers]. *Makrogeterotsikly* [Macroheterocycles], 2014, vol.7, no.3, pp.225-232.

10. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений // Вестник ОГУ.— 2012.— №1(137).— С.164-171.
11. Маракушев А.А., Панеях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфики. Статья 1. Оксифильные металлы // Изв. вузов. Геология и разведка.— 2007.— №6.— С.33-39.
12. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков.— СПб.: Недра, 2005.— 372 с.
13. Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика.— 2010.— Т.5.— №2.
14. Авдонин В.В. Месторождения металлических полезных ископаемых.— М.: Академический проект; Трикста, 2005.— 720 с.
15. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика.— 2008.— Т.3.— №2.
8. Muhametshin R.Z., Punanova S.A. *Geokhimiicheskie osobennosti neftei Uralo-Povolzh'ya v soyazi s usloviyami formirovaniya mestorozhdenii* [Geochemical features of oils of Ural-Povolzhie in view of field formation conditions]. *Geologiya nefiti i gaza* [Geology of oil and gas], 2011, no.4, pp.74-83.
9. Yakutseni S.P., Galishev M.A., Kryza I. *Otsenka zagryaznennosti gruntovykh vod nefteproduktami v raione likvidiruemogo aerodroma VVS SSSR (g. Bzheg, Pol'sha)* [Assessment of contamination of groundwater by oil products in the area of the liquidated airfield of the USSR Air Force (Brzeg, Poland)]. *Vestnik SPbGU* [Bulletin of St. Petersburg State University], Ser.7, 1994, is.2, no.14, pp.93-97.
10. Ponomareva G.A., Pankrat'ev P.V., Hal'zov A.A. *Mikroelementnyi sostav nefiti Orenburgskikh mestorozhdenii* [Microelement composition of oil of orenburg deposits]. *Vestnik OGU* [Bulletin of the Orenburg State University], 2012, no.1(137), pp.164-171.
11. Marakushev A.A., Paneyakh N.A., Rusinov V.L., Zotov I.A. *Paragenezisy rudnykh metallov uglevodorodnoi spetsifiki. Statiya 1. Oksifilnye metally* [Paragenesis of ore metals with hydrocarbonic specific character. Article 1. Oxyphilic metals]. *Izv. vyssh. ucheb. zav. Geologiya i razvedka* [Proceedings of universities. Geology and exploration.], 2007, no.6, pp.33-39.
12. Yakutseni S.P. *Rasprostranennost' uglevodorodnogo syr'ya, obogashchennogo tyazhelymi elementami-primesyami. Otsenka ekologicheskikh riskov* [The prevalence of hydrocarbon raw materials enriched with heavy element-impurities. Assessment of environmental risks]. SPb., Nedra Publ., 2005, 372 p.
13. Yakutseni S.P. *Glubinnaya zonal'nost' v obogoshchennosti uglevodorodov tyazhelymi elementami-primesyami* [Deep zonation in the enrichment of hydrocarbons with heavy impurity elements]. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika* [Oil and Gas Geology. Theory and practice], 2010, vol.5, no.2, 10p.
14. Avdonin V.V. *Mestorozhdeniya metallicheskih poleznykh iskopaemykh* [Deposits of metal minerals]. Moscow, Akademicheskii proekt; Triksta Publ., 2005, 720 p.
15. Sukhanov A.A., Petrova Yu.E. *Resursnaya baza poputnykh komponentov tyazhelykh neftey Rossii* [Resource base of associated components of heavy oils, Russia]. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika* [Oil and Gas Geology. Theory and practice], 2008, vol.3, no.2, 11p.