

УДК 553.982.2(470.56): 669.21/.23

Соединения металлов в нефтях месторождений Оренбуржья

М.В. ЗАХАРЧЕНКО, аспирант кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

М.М. ЛЮШИН, д.х.н., зав. геохимической лаборатории кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп.1). E-mail: m.zacharchenko@inbox.ru

Э.А. МУСТАФИНА, аспирант кафедры общей аналитической химии ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет (Россия, 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1)

Представлены результаты исследования содержания металлов в нефти месторождений юго-восточной части Оренбургской области. Изучены особенности их распределения во взаимосвязи с физико-химическими свойствами нефти месторождений Оренбургское, Копанское, Царичанское.

Ключевые слова: металлы, особенности распределения, физико-химические свойства нефти, стратиграфическая корреляция.

Изучение микроэлементного состава нефтей не только необходимо для получения геохимической информации о возрасте нефти, происхождении, условиях формирования и миграции, но и имеет прикладное значение в связи с возможностью извлечения из нефтей металлов и серы. Особенности распределения ванадия и никеля в нефтях Волго-Уральской провинции описаны в [1], где для геохимической типизации нефтей в качестве индикаторов использовалось содержание микроэлементов ванадия и никеля. Исследованные нефти разделяются на исходно обогащенные микроэлементами, вторично обогащенные и обедненные. В нефтях месторождений Бузулукской впадины обнаружены Cu, Pb, Cr, Mo, Zr, V, Ni, Co, Au, Ag, металлы платиновой группы. Подтверждается, что нефти Волго-Уральской нефтегазоносной провинции относятся к ванадиевому типу. Показана возможность использования данных по микроэлементному составу для стратиграфической корреляции нефтенасыщенных пластов [2].

Металлсодержащие соединения в нефти и нефтепродуктах являются каталитическими ядами и токсичны для живых организмов, поэтому они подлежат удалению. Деметаллизация нефтепродуктов происходит в процессе деасфальтизации растворителями вместе с асфальтосмолистыми соединениями. Для выделения метал-

лов из нефтяных остатков применяют обработку кислотами и щелочами, селективное окисление, экстракцию растворителями, фотокаталитические методы, электрохимическую обработку, а также новые тепловые и каталитические методы. Однако отсутствует информация о промышленных объемах реализации перечисленных методов. Интерес для промышленности может представить только метод гидроочистки выделения тяжелых металлов из нефтяных остатков. В связи с повышенными требованиями на качество товарных нефтепродуктов процессы деметаллизации будут только интенсифицироваться. При падении добычи нефти возникает проблема освоения ее тяжелых остатков, в которых сконцентрированы металлоорганические соединения. Поэтому с точки зрения содержания металлов, в частности ванадия, многие нефти Волго-Уральской нефтегазовой провинции представляют особый интерес в качестве источника промышленно важных металлов [3].

Около 70% объема производства ванадия в США получают из нефти [4, 5]. В Калифорнии эксплуатируются золотоносные нефти [5]. Обнаружение Pt и Pd в нефти повышает практический интерес к разработке ее месторождений. [6, 7, 8].

Для определения содержания металлов в нефти использовался атомно-эмиссионный спектрометр с ми-

кроволновой плазмой Agilent 4100 MP-AES с программным обеспечением MP Expert, последовательный атомно-эмиссионный спектрометр микроволновой плазмы с вертикальным, аксиальным обзором плазмы. Оптическая система состоит из монохроматора с диапазоном измерения от 178 до 780 нм и детектора CCD. Детектор ПЗС матрицы (CCD детектор) 532x128 пикселей с обратной подсветкой, охлаждаемый элементом Пельтье до 0 °С, имеющий защиту от «засветки».

Спектральный диапазон: любые линии в диапазоне 178–780 нм. Спектральное разрешение (на уровне 50% интенсивности пика): не более 0,05 нм. Пределы обнаружения элементов по критерию 3 сигма, не более: Ва – 5 мкг/дм³; Mn – 5 мкг/дм³; Zn – 15 мкг/дм³.

Типичные пределы обнаружения: для водных растворов – от 0,5 мкг/л; для растворов в органических растворителях* (в том числе нефтепродукты) от 2 мкг/л.

Полученные образцы предварительно подвергали обработке ультразвуковым диспергатором в течение 5 минут. Затем готовили стандартные и анализируемые смеси.

Стандартные смеси с оксиэтилированным нонилфенолом готовились таким образом, чтобы содержание в них определяемых металлов составляло 0,5; 1; 2 ppm. Для этого использовали навеску стандартного образца Conostan S21, содержащего 900 ppm определяемых металлов. Навеску доводили до 5 г белым минеральным маслом, не содержащим металлов.

Для приготовления холостого образца, содержащего 0 ppm определяемых металлов, брали 5 г белого минерального масла. Для приготовления анализируемых смесей брали 5 г нефти, предварительно обработанной ультразвуковым диспергатором. В полученные навески добавляли по 2 г неона и полипропиленгликоля. Затем массу всех смесей доводили до 100 г деионизированной водой.

Полученные смеси гомогенизировали ультразвуковым диспергатором до получения однородных эмульсий. Для

*Оксиэтилированный нонилфенол, техническая смесь изомеров оксиэтилированных алкилфенолов на основе тримеров пропилена следующего состава: C₉H₁₉C₆H₄O(C₂H₄O)_nH.

Таблица 1
Концентрации металлов в исследуемых нефтях*

Нефтяное месторождение	Длина волны, nm							
	Fe	Sn	Cu	Ni	V	Mo	Zn	Cr
	259,40	317,505	324,754	352,454	437,923	379,825	481,053	425,433
Содержание металлов в нефтях, ppm								
	Fe	Sn	Cu	Ni	V	Mo	Zn	Cr
Копанское, скв. 312, 3215–3237 м (средний каменноугольный, башкирский ярус)	0,3946	3,65005	0,1973	7,892	3,5514	0,29595	0,3946	0,09865
Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м (нижняя пермь, артинский ярус)	0,6986	3,992	0,2994	10,978	27,944	0,3992	0	0,1996
Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м (девон, верхнефранский ярус)	0,5165	3,2023	0,2066	13,9455	15,7016	0,0076	0	0

* Анализы выполнены в лаборатории кафедры технологии переработки нефти и газа под руководством к.х.н., профессора Е.А. Чернышевой, за что авторы выражают свою благодарность.

построения калибровочной кривой последовательно определяли интенсивность сигнала при подаче в плазму образцов с концентрациями 0 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm. На основании полученных данных программное обеспечение MP Expert рассчитывает уравнения калибровочных кривых для каждого определяемого элемента.

Анализируемые эмульсии вводились в плазму и определялась интенсивность сигнала на длине волны каждого определяемого элемента. На основании полученных данных с помощью программного обеспечения MP Expert рассчитывалось содержание определяемого элемента в эмульсии.

Для установления содержания определяемых элементов в исследуемых нефтях полученные для эмульсий концентрации затем пересчитывали с учетом коэффициента разбавления оксиэтилированного нонилфенола.

Было исследовано три образца нефти:

- Оренбургского месторождения, скв. 1028-2, 1928–1950 м (нижняя пермь, артинский ярус);
- Копанского месторождения, скв. 312, 3215–3237 м (средний каменноугольный, башкирский ярус);
- Царичанского месторождения, скв. 189, 3650-3730 м (девон, верхнефранский ярус).

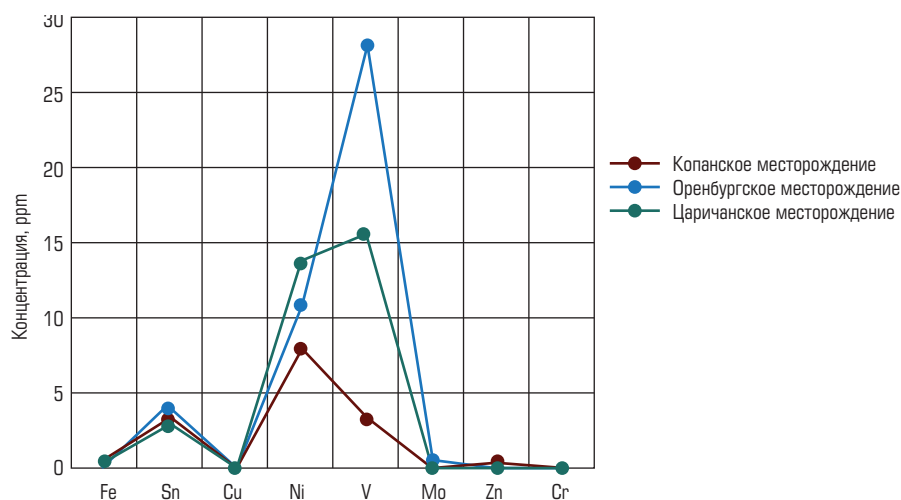
Результаты анализа определения содержания металлов приведены в табл. 1.

Задача исследования состояла в определении содержания микроэлементов и возможности их использования для корреляции нефтенасыщенных пластов, а также в сравнении распределения металлов в зависимости от физико-химических свойств нефти и геологического возраста отложений.

Хорошо известная зависимость содержания металлических соединений

Таблица 2
Физико-химические свойства исследуемых нефтей

Месторождение	Плотность, г/см ³	Вязкость, мПа·с	Сера, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %
Оренбургское	0,839	5,8	1,6	2,5	20,0	0,2
Копанское	0,821	3,0	0,9	2,2	4,4	0,7
Царичанское	0,846	13,5	0,57	2,16	6,65	1,77

Рис. 1
Особенности распределения металлов в нефти месторождений Оренбургское, Копанское, Царичанское


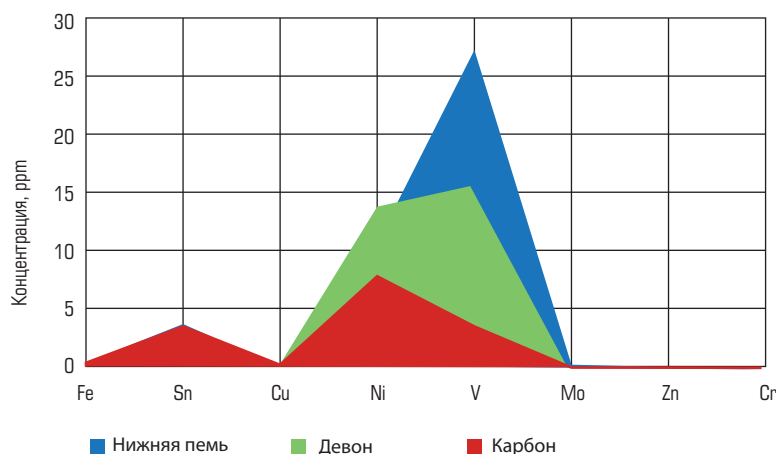
в нефти от ее физико-химических параметров проявляется и в данном случае. Видно, что нефть Оренбургского месторождения отличается повышенным содержанием серы, парафинов, смол, что находит отражение в показателях по металлам, уступая только нефти Царичанского месторождения по содержанию никеля, имеющей 1,77% асфальтенов (табл. 1, рис. 1.)

Месторождения юго-восточной части Оренбургской области приурочены к палеозойским отложениям: Оренбургское – пермь, Копанское – карбон, Царичанское – девон.

На рис. 2 видно, что нефти девонских и пермских отложений отличаются повышенными концентрациями Cu, V, Ni, Mo по сравнению с нефтью из каменноугольных отложений. По доминирующим значениям абсолютных концентраций V и Ni исследованные нефти относятся к ванадиевому и ванадиево-никелевому типу нефтяметаллогенетической провинции, что характерно для большинства нефтей Волго-Уральской провинции [9].

Распределение концентрации металлов в нефти юго-восточных месторождений Оренбургской области

Рис. 2

Особенности распределения металлов в нефти месторождений Оренбургское, Копанское, Царичанское

выражено зависимостью: нижняя пермь > девон > карбон (за исключением никеля) (см. рис. 2), в то время как для нефти западных месторождений наблюдается обратная зависи-

мость: карбон > девон (за исключением меди и молибдена). В целом нефти западных Оренбургских месторождений по сравнению с юго-восточными месторождениями отличаются

повышенным содержанием меди, молибдена, ванадия, но уступают по содержанию никеля. Часть коллекторов карбона западных месторождений содержит хром, тогда как в юго-восточных он практически отсутствует.

Выводы

Исследованы нефти месторождений юго-восточной части Оренбургской области на содержание металлов атомно-эмиссионным спектрометром. Приведены особенности распределения металлов во взаимосвязи с физико-химическими свойствами нефти месторождений Оренбургское, Копанское, Царичанское и их геологическим возрастом. Нефть Оренбургского месторождения, имеющая повышенное содержание серы, смол и парафинов, отличается присутствием в ней Cu, V, Ni, Mo, уступая только по содержанию Ni нефти Царичанского месторождения, имеющей большее содержание асфальтосмолистых веществ. [HGX](#)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухаметшин Р.З., Пуанова С.А. Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений. Геология нефти и газа. 2011. № 4. С. 74–78.
2. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений. Вестник ОГУ. 2012. № 1 (137). С. 164–171.
3. Галаян Е.Н. Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение как источник полиметаллического сырья: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. – М.: 1996.
4. Авдонин, В.В. Месторождения металлических полезных ископаемых / В.В. Авдонин и др. – М.: Академический проект; Трикта, 2005. 720 с.
5. Маракушев, А.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфика / А.А. Маракушев, Н.А. Панеях, В.Л. Русинов, И.А. Зотов // Изв. высш. учеб. зав. Геология и разведка. – 2007. № 6. С. 33–40;
6. Пономарева, Г.А. Особенности распределения благородных металлов в нефтях западной части Оренбургской области / Г.А. Пономарева, П.В.Панкратьев // Вестник ОГУ, 2011. С. 125–131.
7. Лазаренков, В.Г. Геохимия металлов платиновой группы / В.Г. Лазаренков, И.В. Таловина. – СПб.: Галарт, 2001. 266 с.
8. Панкратьев, П.В. К вопросу о распределении микроэлементов в нефтях Оренбургской области / П.В. Панкратьев, Г.А. Пономарева // Нефтегазовые технологии: Сб. тр. между. науч.-практ. конф. Т. II. Самара: СамГТУ, 2010. С. 91–95.
9. Гольденберг И.С. Нафтометаллогенетические провинции мира и генезис рудных концентраций в тяжелых нефтях и битумах // Геология нефти и газа. 1990. № 3. С. 2–6.

THE DISTRIBUTION OF METALS IN THE OIL SOUTH - EASTERN PART OF THE ORENBURG AREA

Zakharchenko M.V., Post-graduate of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department
Lyushin M.M., Dr. Sc. (Chem.), Head of the Laboratory geochemical of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University) (65, korp.1, Leninskiy pr., 119991, Moscow, Russia).
E-mail: m.zaxarchenko@inbox.ru

Mustafina E. A., Post-graduate student at the department of General and analytical chemistry

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет
(Россия, 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1).

ABSTRACT

The results of the study of metals in the oil from the south - eastern part of the Orenburg region. The peculiarities of their distribution in relation to the physical-chemical properties of oil fields: Orenburg, Kopanskoe, Tsarichanskoye.

Keywords: metal, especially the distribution of physical and chemical properties of oil, stratigraphic correlation.

REFERENCES

1. Mukhametshin R.Z., Puanova S.A. *Geologiya nefi i gaza*, 2011, no. 4, pp. 74–78. (In Russian).
2. Ponomareva G.A., Pankratyev P.V., Halzov A.A. *Vestnik OGU*, 2012, no.1 (137), pp. 164–171. (In Russian).
3. Galyan E.N. *Orenburgskoye neftegazokondensatnoye mestorozhdeniye kak istochnik polimetallicheskogo syr'ya: Avtoref. dis. na soisk. uch. st. kand. geol.-min. nauk* [Orenburg oil and gas field as source of polymetallic raw materials. Cand. geol.-min. sci. diss]. Moscow, 1996.
4. Avdonin V.V., Boytsov V.E., Grigoriev V.M., SeminskyZh.V., Solodov N.A., Starostin V.I. *Mestorozhdeniya metallicheskikh poleznykh iskopayemykh* [Fields of metal minerals]. 2005. Moscow, Academic project. Triksa Publ., 720 p.
5. Marakushev A.A., Paneyakh N.A., Russinians V.L., Zotov I.A. *Izv. Vyssh. ucheb. zav. Geologiya i razvedka*, 2008, no.1, pp. 15–22. (In Russian).
6. Ponomareva G.A., Pankratyev P.V. Features of distribution of precious metals in the neftiyakh of the western part of the Orenburg region *Vestnik OGU*, 2011, no. 5, pp. 125–131. (In Russian).
7. Lazarenkov V.G., Talovina I.V. *Geokhimiya metallov platinovoy gruppy* [Geochemistry of the platinum group metals]. St. Petersburg, Galart Publ., 2001, 266 p.
8. Pankratyev P.V., Ponomareva G.A. K voprosu o raspredelenii mikroelementov v neftiyakh Orenburgskoy oblasti [To a question of distribution of microelements in the oil of the Orenburg region]. *Sb. Trudov mezhd. nauch.-prakt. Konf "Neftegazovyyetehnologii"* [Proc. International scientific and practical conference «Oil and gas technologies»]. 2010, Samara, Samara State Technical University Publ., vol. II, pp. 91–95.
9. Goldberg I.S. *Geologiyaneftigaza*, 1990, no. 3, pp. 2–6. (In Russian).