

*Received date 28.08.2019**Accepted date 11.09.2019**Published date 31.10.2019*

**Lyudmila Nyrkova**, PhD, Head of Department, Department of Welding of Oil and Gas Pipes, E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Hiioma de Boplana str., 11, Kyiv, Ukraine, 2230

E-mail: lnyrkova@gmail.com

**Anatoliy Rybakov**, PhD, Senior Research Fellow, Department of Welding of Oil and Gas Pipes, E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Hiioma de Boplana str., 11, Kyiv, Ukraine, 2230

E-mail: rybakov@paton.kiev.ua

**Sergey Mel'nychuk**, Engineer, Department of Welding of Oil and Gas Pipes, E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Hiioma de Boplana str., 11, Kyiv, Ukraine, 2230

E-mail: sergeymelnichuk33@gmail.com

**Svitlana Osadchuk**, Junior Researcher, Department of Welding of Oil and Gas Pipes, E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Hiioma de Boplana str., 11, Kyiv, Ukraine, 2230

E-mail: svetlanaosadchuk@meta.ua

УДК 550.423

DOI: 10.15587/2313-8416.2019.179590

## ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У НАФТАХ ПРИКАРПАТСЬКОЇ ТА ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ НАФТОГАЗОНОСНИХ ПРОВІНЦІЙ УКРАЇНИ

**А. М. Єрофєєв**

*Наведено методику та результати дослідження вмісту важких металів у зразках нафти з двох основних нафтогазоносних провінцій України. Проведене оглядове моделювання ймовірних шляхів надходження важких металів у вуглеводневу сировину. За результатами дослідження, зроблене порівняння властивостей в залежності від хімічного вмісту зразків. Визначені ймовірні причини розбіжностей концентрації важких металів у нафтах з різних геологічних структур*

**Ключові слова:** важкі метали, рентгенофлуоресцентна спектроскопія, геохімія нафти, хімічний склад, металоорганічні сполуки

*Copyright © 2019, A. Jerofieiev.*

*This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).*

### 1. Вступ

Нафта та природні гази є важливими джерелами енергетичної та вуглеводневої сировини, що використовуються не лише для паливно-енергетичних потреб суспільства, а також для органічного синтезу матеріалів. Окрім, власне, вуглеводнів, нафти вміщують металічні хімічні елементи, що найчастіше представляють собою її мікрокомпонентний склад. Вивчення джерел та умов накопичення металів у нафтах є важливим фактором визначення генезису вуглеводнів, а також процесів забруднення навколишнього середовища. Це обумовлює актуальність проведених досліджень.

### 2. Літературний огляд

Проблему вмісту важких металів у нафтах почали вирішувати з середини 20 століття. Серед

останніх публікацій, присвячених цій тематиці, слід згадати як іноземні, так і вітчизняні роботи.

Ще у 2007 році була опублікована про вміст ванадію та нікелю в природних нафтах світу [1]. В ній були детально розглянуті результати досліджень концентрацій важких металів в нафтах, що стосувались фундаментальних досліджень в галузі її походження.

У 2008 році з'являється робота, присвячена ресурсній базі супутніх компонентів важких нафт [2]. В ній автор роздивився сучасний стан оцінки запасів супутніх компонентів нафти, як джерел високоякісної рідкометалічної сировини.

У 2010 році опубліковані результати дослідження глибинної зональності в збагаченності вуглеводнів важкими елементами-домішками. [3] В своїх дослідженнях автор вказує на відмінності вмісту ва-

жких металів в залежності від глибини залягання вуглеводневої сировини.

Також дослідженнями мікрокомпонентного складу нафт займалися у 2014 році. За ними опублікували результати проведеного визначення важких металів в нафтопродуктах, що продавалися в Агборі. [4] Авторами зазначено, що високий рівень вмісту важких металів може становити серйозну екологічну загрозу в межах тих районів, де ці продукти використовуються. Також слід відмітити, що не всі домішки важких металів у нафтах мали природний характер походження. Нафта здатна накопичувати токсичні метали і в процесі її технологічної обробки.

Пізніше з'являється огляд екологічних наслідків розливів нафт та забруднення важкими металами оточуючого середовища. [5] Слід зазначити, що саме через розливи нафти в довкілля і потрапляє основна маса токсичних елементів. Розуміння технології розповсюдження металоорганічних сполук у ґрунтах і є першочерговою задачею задля успішного екологічного регулювання небезпек.

Другий напрямок досліджень важких металів як домішок пов'язаний із перспективністю промислового вилучення токсичних елементів, що становитиме додатковий прибуток для видобувних компаній, а також спрощуватиме процеси нафтопереробки сировини.

На території України таким дослідженням займалися у 2013 році. Авторами було виконане фізико-хімічне дослідження високосіркової нафти Дніпровсько-Донецької западини (далі ДДЗ) [6]. Слід зазначити, що авторами було не лише досліджено фракційний склад та фізико-хімічні властивості світлих фракцій, виділених із нафти Орховицького нафтового родовища, а й вивчено потенційний вміст фракцій, для яких визначено густину, показник заломлення, молекулярну масу, вміст сірки. За допомогою методу n-d-M було розраховано структурно-груповий склад аналіту.

У 2011 році виконують практичний аналіз зразків сирої нафти, взятої з платформ Escravous, Abiteye і Malu у Warri, Delta Statev Нігерії [7]. В ході виконання дослідження були отримані важливі значення, та за результатами аналізу не в усіх зразках були знайдені очікувані домішки важких металів. Визначення проводили за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

У 2015 році на міжнародній екологічній конференції презентують результати дослідження важких металів у різноманітних зразках нафти, за ступінню їх опрацювання та рафінованими формами [8]. За результатами дослідження було визначено, що відмінності у мікрокомпонентному складі початкових зразків та опрацьованих є несуттєвими.

У 2016 році з'являються результати дослідження вмісту важких металів у сирій нафті, що використовується у медичних цілях [9]. Рівні Cd, Ni, V і Pb у легкій сирій нафті були досліджені за допомогою атомно – поглинаючої спектрофотометрії. В результаті дослідження була встановлена середня концентрація металів із зазначенням впливу на організм людини при використанні таких зразків.

Мікрокомпонентний склад нафт має велике значення з точки зору геохімічної інформації про вік нафт, її генезис, умови формування покладів та міграції. З огляду на отриману інформацію можливо також розробляти концепції глибинного пошуку вуглеводнів виходячи із стратиграфічного районування. Особливо важливими ці дані можуть бути в контексті порівняння різноманітних геоморфологічних структур.

### 3. Мета та задачі дослідження

Робота має на меті дослідити вміст важких металів у нафтах з різних регіонів України – Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ), та Прикарпатського прогину (ПКП).

Для досягнення мети були поставлені такі задачі:

1. Провести кількісний та якісний аналіз зразків.
2. Виявити основні закономірності накопичення важких металів у вуглеводневій сировині в умовах різноманітних умов геоморфологічного залягання та в межах окремих покладів вуглеводневої сировини.
3. Порівняти вміст із зміною фізичних властивостей досліджуваних зразків та зміною їх глибини та температури залягання.

### 4. Матеріали та методи

Об'єктами дослідження слугували зразки рідкої нафти, що були відібрані із Сагайдацького, Кибицівського (ДДЗ) та Битків-Бабченського (ПКП) нафтових родовищ. Перші два названих родовища належать до Антонівсько-Білоцерківського нафтогазоносного району Східного нафтогазоносного регіону України. Останнє серед названих родовищ належить до Бориславсько-Покутського нафтогазоносного району Передкарпатської нафтогазоносної області Західного нафтогазоносного регіону України.

Попередньо зразки відібраної нафти готувались до аналітичного дослідження методом концентрування у 10 разів. Відібрану аліквоту нафти очищали від легких сполук дистиляційним випарюванням в герметичному тиглі при помірному прогріванні.

Визначення домішок важких металів проводили методом рентгенофлуоресцентного аналізу безпосередньо в рідкій фазі. [10] Аналітик: к. ф.-м.н. Батурин О. О. В якості стандартних зразків порівняння використовували наступні зразки сумішей [11, 12]:

1. Стандартний зразок сірки в нафтопродуктах СУ-2 ГСО 5483-90 (МСО 1325-2006);
2. Стандартний зразок ртуті (ДСЗУ 022.7-96) МСО 0028:1998;
3. Стандартні зразки металічних домішок:  
PM 23 (ДСЗУ 022.122-00) МСО 0243:2001 з атестованими значеннями Cd, Mn, Pb, Zn;  
PM 24 (ДСЗУ 022.123-00) МСО 0244:2001 з атестованими значеннями Fe, Co, Cu, Ni;  
PM 26 (ДСЗУ 022.125-00) МСО 0246:2001 з атестованими значеннями V, Mo, Ti, Cr.

Власне етап визначення Ti, V, Cr, Ga, Br та Sr проводили на енерго-дисперсійному спектрометрі «Спрут» СЕФ 01. Час накопичення спектра 600 с.

Визначення хімічних елементів Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg і Pb виконали на хвиле-дисперсійному спектрометрі «СПРУТ» СЕФ 01M1 (№703-96 в Держреєс-

трі) методом калібрування. [13, 14] Час вимірювання в піку  $60 \times 4 = 240$  с, на фоні  $60 \times 8 = 480$  с. Величина імпульс-статистичного коефіцієнту варіації [13] не перевищувала 0,5 % від вимірюваного значення.

Вимірювання виконані згідно вимог наступної нормативної документації:

АСТМ Д 4294 – Визначення сірки в нафтопродуктах методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії з дисперсіями за енергією;

АСТМ Д 4927 – Визначення елементного складу компонентів мастильних матеріалів методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії з дисперсією за довжиною хвилі.

### 5. Результати дослідження та їх обговорення

За результатами вимірювання спектрів сканування стандартного зразка порівняння та взятих для дослідження зразків нафти на хвиле-дисперсійному та енерго-дисперсійному спектрометрі, визначені аналітичні кількості важких металів, як: Al, Ti, V, Cr, Ga, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg та Pb.

Після проведення аналітичних досліджень прослідковувалася чітка закономірність розподілу важких металів у нафтах в залежності від глибини залягання, а також густини відібраних зразків. Більш глибинні зразки Кибицівського (до 1814 м) та Битків-Бабченського (до 1408 м) родовищ мають вищий мікрокомпонентний склад, аніж аналогічні зразки з Сагайдацького (до 1046 м) родовища вуглеводнів, що має меншу глибину відбору. Детальні результати визначення важких металів, з зазначенням концентрацій в ppm наведені в табл. 1.

Закономірно, зразки із високою щільністю відповідають підвищеному мікрокомпонентному складу рис. 1: загальний вміст катіонів-аналітів до 450 ppm – Битків-Бабченське родовище, проти 245 ppm – Сагайдацьке родовище). Це пояснюється підвищеними властивостями накопиченням елементів в порфіринових комплексах важкокиплячих фракцій нафти. Згідно даних вимірювань, чітка тенденція високого вмісту катіонів із зміною густини отримуваної сировини, зберігається і в межах однієї нафтової провінції. Так, у випадку зразків Сагайдацького та Кибицівського нафтового родовищ, різноманітніший вміст важких металів мали зразки Кибицівського родовища, що має більшу глибину залягання покладів.

Згідно окремих отриманих кількісних результатів досліджень, для зразків, відібраних в межах родовищ Прикарпатського прогину, характерні більші показники вмісту Ni, V та Ti, аніж для Дніпровсько-Донецької низовини. Натомість вміст Mn, Fe та Hg навпаки більший для зразків східної нафтогазоносної провінції України, попри їх загальний бідніший кількісний вміст катіонів-аналітів.

За результатами вимірювань значень загального накопичення важких металів у зразках була побудована діаграма температурної та глибинної залежності концентрацій важких металів. В межах однієї нафтогазової провінції України спостерігалось характерне підвищення вмісту металічних елементів із збільшенням глибини та температури залягання покладів (Кибицівське та Сагайдацьке родовище в межах Дніпровсько-Донецької западини).

Таблиця 1

Вміст важких металів в нафтах

Ел-т	Сагайдацьке № 1	Кибицівське № 5	Сагайдацьке № 13	Кибицівське № 51	Кибицівське № 52	Кибицівське № 56	Кибицівське № 1	Битків-Бабченське № 4,7	Битків-Бабченське № 23	Битків-Бабченське № 3	Битків-Бабченське № 6
Глибина	(1040–1044 м)	(1577–1618 м)	(1042–1046 м)	(1809–1814 м)	(1721–1727 м)	(1710–1718 м)	(1605–1613 м)	(1247–1278 м)	(1168–1302 м)	(1361–1408 м)	(1266–1288 м)
Темп., °С	40	45	40	50	49	50	48	39	38	39	39
Al	20	–	45	80	75	55	40	100	50	55	35
Ti	155	215	90	220	95	220	300	175	300	225	135
V	17	16	23	31	17	18	28	26	28	31	23
Cr	10,2	8,3	7,1	9,0	8,3	7,1	13,1	8,3	8,3	6,5	5,8
Ga	20	23	10	31	11	24	31	21	31	32	13
Mn	–	–	0,95	–	0,55	0,65	0,60	–	–	–	–
Fe	13,3	5,5	13,5	4,3	5,2	3,8	5,7	15,9	30,0	21,0	13,0
Co	1,7	1,9	1,3	2,8	1,8	1,2	2,3	2,9	1,2	–	1,9
Ni	0,85	6,4	2,3	8,6	6,5	8,0	9,5	18,4	19,6	1,8	20,8
Zn	3,4	2,9	5,2	2,6	4,8	3,3	3,5	3,9	3,1	1,4	2,9
Hg	1,0	–	3,0	3,4	0,7	–	1,4	–	3,4	–	–
Pb	1,9	2,4	0,5	2,0	1,2	0,5	3,3	–	2,7	2,4	–

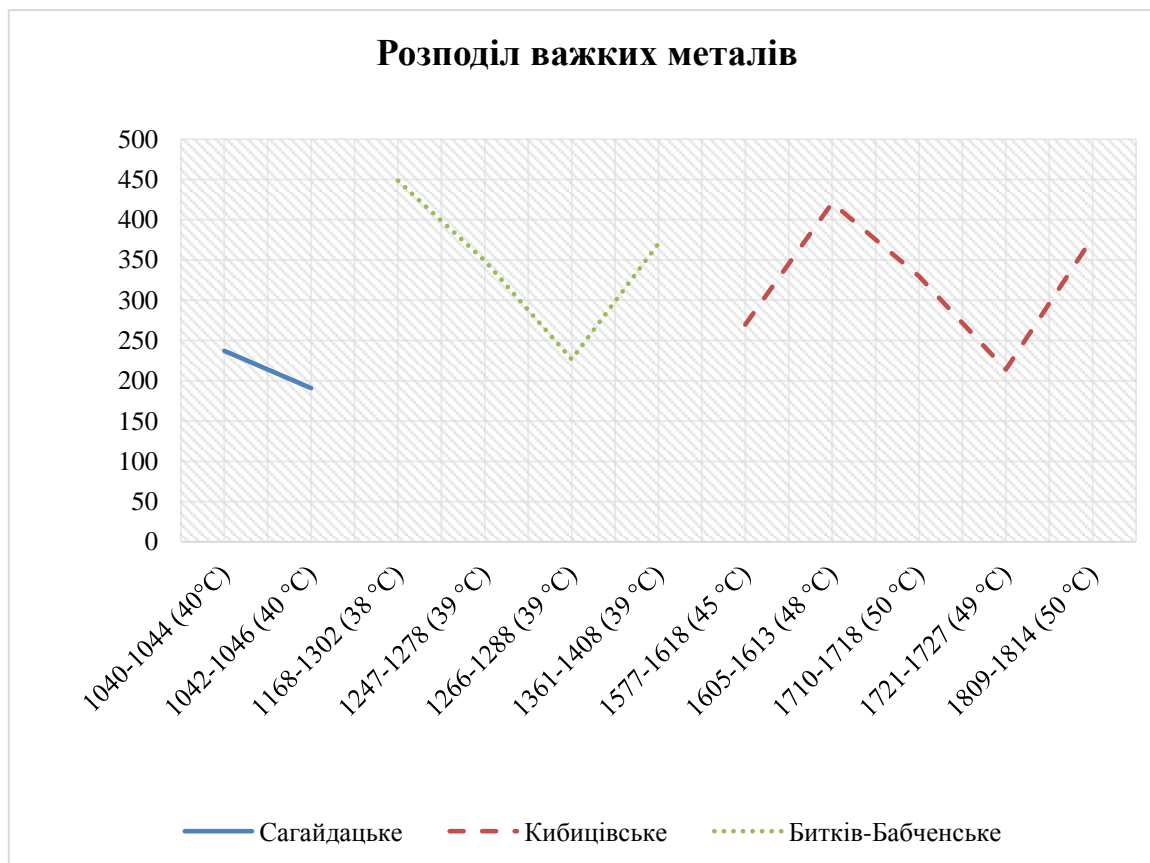


Рис. 1. Розподіл важких металів за глибинами і температурами.

## 6. Висновки

1. Важкі метали-домішки знаходяться в нафтах у вигляді великого різноманіття хімічних сполук, які не завжди можливо впевнено ідентифікувати. Наприклад, це стосується ванадія неперфрінової природи, який концентрується переважно в асфальтенових сполуках. Саме тому для дослідження кількісного вмісту важких металів важливо використовувати прецизійні методи дослідження загального складу, що враховували б кількісний вміст аналітів в будь-якій їх формі накопичення.

2. Встановлено суттєве збільшення концентрації важких металів з глибиною залягання нафти як у межах ДДЗ, так і ПКП. Нафти з більшої глибини мали більшу густину. Підвищеній щільності досліджуваного аналіта відповідали більші концентрації мік-

роелементів, що накопичувались в асфальтенових сполуках нафти.

3. Зразки, відібрані в межах Прикарпатського прогину, мали більший вміст катіонів нікелю, ванадію та титану, порівняно із зразками низовинної структури схожої глибини. Натомість зразки з ДДЗ мали більший вміст мангану, заліза та ртуті.

4. За результатами дослідження вибіркового мікрокомпонентного складу нафт встановлено відмінності накопичення важких металів, що можуть бути пов'язані як з особливостями метаморфічних процесів, так і з умовами формування в межах різних геологічних структур. Це може використовуватися як прогнозування мікрокомпонентного складу при експлуатації покладів з різних нафтогазоносних провінцій України.

## Література

- Шнюков, Е. Ф., Гожик, П. Ф., Краюшкин, В. А. и др. (2007). Ванадий и никель в природных нефтях Азии, Африки, Европы, Северной и Южной Америки. Доклади Національної академії наук України, 3, 137–141.
- Суханов, А. А., Петрова, Ю. Э. (2008). Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. Нефтегазовая геология. Теория и практика, 3, 1–11.
- Якуцени, С. П. (2010). Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. Нефтегазовая геология. Теория и практика, 5 (2), 1–7.
- Akpoveta, O. V., Osakwe, S. A. (2014). Determination of Heavy Metal Contents in Refined Petroleum Products. IOSR Journal of Applied Chemistry, 7 (6), 01–02. doi: <http://doi.org/10.9790/5736-07610102>
- Ahmad, D. M., Hafizan, J., Kamaruzaman, Y. et. al. (2015). Oil spill related Heavy Metal: a Review. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 48 (1), 1348–1360.
- Хлібишин, Ю. Я., Мохамад Шакір Абд Ал-Амері, Гринишин, О. Б. та ін. (2013). Дослідження дистильної частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища. Вісник Національного університету "Львівська політехніка", 761, 462–465.
- Madu, A. N., Iwuoha, G. A. (2011). Extent of heavy metals in oil samples in escravos, Abiteye and Malu Platforms in Delta State Nigeria Njoku. Learning Publics Journal of Agriculture and Environmental Studies, 2 (2), 41–44.

8. Zali, M. A., Ahmad, W. K. W., Retnam, A., Catrina, N. (2015). Concentration of Heavy Metals in Virgin, Used, Recovered and Waste Oil: A Spectroscopic Study. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 201–204. doi: <http://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.036>
9. Wilberforce, J. O. (2016). Profile of Heavy Metals in Crude Oil Commonly Consumed For Medicinal Purposes in Abakaliki. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 11 (3), 43–44.
10. Beckhoff, B., Kanngießer, habil. B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. (Eds.) (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. doi: <http://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>
11. Gazulla, M. F., Orduña, M., Vicente, S., Rodrigo, M. (2013). Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products. *Fuel*, 108, 247–253. doi: <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.049>
12. Doyle, A., Saavedra, A., Tristão, M. L. B., Aucelio, R. Q. (2015). Determination of S, Ca, Fe, Ni and V in crude oil by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using direct sampling on paper substrate. *Fuel*, 162, 39–46. doi: <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.072>
13. Эрхардт, Х. (Ред). (1985). Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Москва: Металлургия, 256.
14. Михайлов, И. Ф., Батурич, А. А., Михайлов, А. И. (2015). Рентгеновские методы анализа состава материалов. Харьков: НТУ «ХПИ», 203.

*Рекомендовано до публікації проф., д-р г-м. наук Суярко В. Г.*

*Received date 22.08.2019*

*Accepted date 10.09.2019*

*Published date 31.10.2019*

**Єрофєєв Артем Михайлович**, аспірант, кафедра мінералогії, петрографії та корисних копалин, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, м. Харків, Україна, 61022  
E-mail: [pro100graf@gmail.com](mailto:pro100graf@gmail.com)