УДК 665.61:54.061(470.47)

МИКРОЭЛЕМЕНТНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЫХ НЕФТЕЙ РЯДА МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ КАЛМЫКИЯ

Цомбуева Б.В., Сохорова З.В., Фадеева И.Ю., Убушаева Б.В.

ФГБОУ ВО «Калмыцкий государственный университет им. Б.Б. Городовикова», Элиста, e-mail: bairacom@mail.ru

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определено содержание Cu, Ni, V, Pb, Cr, Co, Ag, Mo, Ве, Sr, Fe в нефтях трех месторождений на территории Республики Калмыкия: Северо-Камышанского, Баирского и Курганного. В ходе изучения микроэлементной структуры исследуемых месторождений было выявлено в целом достаточно низкое содержание микроэлементов, исключение составляют железо и стронций. Содержание Fe и Sr в нефтях лежит в пределах 5437,9-7377,9 мкг/кг и 712,1-1169,2 мкг/кг соответственно. По результатам исследования микроэлементного состава нефти изучаемых месторождений исследуемые нефти можно отнести к типу железоносных нефтей (Fe > Ni > V). Наибольшое суммарное содержание металлов отмечено в нефти Курганного месторождения. Статистическая обработка результатов измерений выявила сильную парную корреляционную зависимость между содержаниями Cu-Ni, Cu-V, Ni-V, Cr-Ag, Со-Мо, Со-Ве, Мо-Fе. Множественная корреляция концентраций тяжелых металлов в нефтяных залежах Республики Калмыкия выделила семиэлементный кластер Ni-Co-Ag-Cr-Mo-V-Cu, выявлению данного кластера послужила сходимость в содержаниях, так же выявлены пары подкластеров Ag-Cr и Mo-V с сильной корреляцией концентраций. Изучение геохимических особенностей распределения микроэлементов в нефти трех месторождений показало, что значениями отношений V/Cu (от 0,3011 до 0,413) и V/Fe (от 0,00413 до 0,00628) в исследованных пробах нефтей в целом характеризуются весьма низкими значениями. Геохимический показатель – отношение V/Cu может служить показателем существования катагенетических изменений нафтидов в нефти. Отношение микроэлементов Ni/Cu в нефтях исследуемых месторождений изменяется в пределах от 2,121 до 2,762, что позволяет предполагать отсутствие как существенной миграции нафтидов, так и достаточно низкую степень их катагенетических преобразований. Показатель суммы V + Ni + Fe для нефтей всех исследуемых месторождений значительно меньше 1 г/т, что позволяет отнести данные нефти к ряду «обедненных».

Ключевые слова: нефть, тяжелые металлы в нефти, геохимия, катагенез, нафтиды, месторождения нефти

TRACE ELEMENT CHARACTERISTICS OF CRUDE OILS OF SOME DEPOSITS OF THE REPUBLIC OF KALMYKIA

Tsombueva B.V., Sokhorova Z.V., Fadeeva I.Yu., Ubushaeva B.V.

Kalmyk State University named B.B. Gorogovikov, Elista, e-mail: bairacom@mail.ru

The content of Cu, Ni, V, Pb, Cr, Co, Ag, Mo, Be, Sr, Fe was determined by the method atomic absorption spectroscopy in oil of three deposits of the Republic of Kalmykia: North-Kamyshanskoe, Bairskoe, Kurgannoe. It has been established that there are low metal contents in all oil samples of the explored deposits in general, with the exception of iron and strontium. Based on the results obtained, the studied oil can be attributed to the type of ron-bearing oils. The highest total metal content was observed in the Kurganskoe oil field. Static processing of measurement results showed a strong correlation between the contents of Cu-Ni, Cu-V, Ni-V, Cr-Ag, Co-Mo, Co-Be, Mo-Fe. Multiple correlation of trace element content in Kalmykia oil revealed a cluster of Cu-V-Mo-Cr-Ag-Co-Ni with a high level of similarity of concentrations and showed a strong relationship in the content of pairs of V-Mo Cr-Ag subclusters. The study of the geochemical characteristics of the distribution of trace elements showed that the studied samples of oils are characterized by very low values of the ratio V / Cu (from 0.3011 to 0.413) and V / Fe (from 0.00413-0.00628) in general, indicating the presence of catagenetic changes of naphthides, the median values of Ni / Cu range from 2.121 to 2.762, which suggests the absence of both substantial migration of naphthids and a rather low degree of their catagenetic transformations. The V + Ni + Fe index for the oils of all explored deposits is significantly less than 1 g / t, which classifies these oils as a number of «lean» and ferrous (Fe > Ni > V).

Keywords: oil, heavy metals in oil, Geochemistry, catagenesis, naphthides, oil deposit

На сегодняшний день освоение металлоносного потенциала нефтей является актуальной темой изучения в современной науке. Известно, что в составе нефти обнаружено более 45 элементов: Na, Al, V, Ni, Fe, Ba, Mn, Mg, Cu, Ca, Mo, K, Pb, Cr, Si, Ru, Li, Be, Co, Sr, U, Cd, Ti, Bi, Ag, Au, Th, Nd, Ce, La, Zn, As, Sb и другие.

Микроэлементная структура извлекаемой нефти является одной из важнейших составляющих геохимической характеристики и оказывает сильное влияние на процессы добычи, транспортировки и переработки нефтяного сырья, это подтверждается значительным количеством трудов [1, 2]. Выявлено, что нефти различных нефтегазоносных провинций заметно различаются по содержаниям и соотношениям микроэлементов. Данные о содержаниях микроэлементов в нефтях используются для реконструкции процессов миграции, катагенеза и гипергенеза нефти, локального прогноза нефтегазоносности, а также диагностики типов углеводородных флюидов [3, 4]. Цель исследования заключалась в исследовании микроэлементной характеристики нефтей различных месторождений Республики Калмыкия для оценки использования их в качестве сырья при производстве металлов и решения проблемы более полного извлечения их из сырья.

Материалы и методы исследования

Объектами изучения микроэлементного состава сырой нефти были выбраны образцы трех нефтяных месторождений Республики Калмыкия: Курганного, Баирского, Северо-Камышанского.

В ходе исследования микроэлементного состава выбранных проб Курганного, Северо-Камышанского, Баирского месторождений залежей нефти брали навеску в 5 г пробы, предварительно очищенной от механических примесей. Далее пробоподготовку нефти проводили в соответствии с настоящим стандартом РД 153-34.1-44.202-2001 [5].

Определение количественного содержания тяжелых металлов в анализируемых пробах определяли при помощи атомноабсорбционного спектрофотометра фирмы «Люмэкс» модели «МГА-915МД» (2014), при содействии центра коллективного пользования «БиоВет» ФГБОУ ВО КалмГУ.

Результаты исследования и их обсуждение

Микроэлементная характеристика сырых нефтей РК

При использовании атомно-абсорбционной спектрометрии в трех испытуемых пробах были определены следующие металлы: Cu, Ni, V, Pb, Cr, Co, Ag, Mo, Be, Sr,

Fe. Результаты исследований объединены в табл. 1.

В ходе изучения микроэлементной структуры исследуемых месторождений было выявлено, что в целом достаточно низкое содержание микроэлементов, исключение составляют железо и стронций, максимальное присутствие выявлено в месторождении Курганное. Исходя из полученных данных, выбранные месторождения нефтяного сырья можно отнести к типу «железоносных».

Среди определяемых металлов, максимальный уровень показали железо и стронций, содержащиеся в определяемых образцах в пределах 5437,9-7377,9 мкг/кг и 712,1-1169,2 мкг/кг соответственно. Наибольшее содержание Fe установлено в пробе нефти, отобранной на Курганном месторождении – 7377,9 мкг/кг, что касается, содержания железа в остальных образцах нефтяного сырья, то можно наблюдать, что оно лежит в пределах максимального значения. По результатам исследований в составе Баирского и Курганного месторождений, было отмечено высокое содержание стронция, 1169,2 мкг/кг и 1081,2 мкг/кг соответственно. Образец Северо-Камышанского месторождения показал довольно низкое содержание Sr – 712,1 мкг/кг.

Анализ нефтяного сырья на присутствие никеля показал, что содержание данного элемента лежит в пределах от 177,4 до 326,2 мкг/кг. При изучении распределения никеля в пробах нефти была зафиксирована его положительная корреляция с концентрациями ванадия. Данную зависимость можно объяснить общим концентрированием этих микроэлементов в никель- и ванадилпорфириновых комплексах.

Таблица 1 Микроэлементная характеристика нефтяного сырья Калмыкии (мкг/кг)

Месторождение	Курганное	Северо-Камышанское	Баирское
Co	17,1	10,4	95,5
Fe	7377,9	6796,8	5437,9
Cu	153,8	67,9	69,1
Be	_	_	0,7
Ag	11,6	67,3	11,2
Pb	_	_	_
Cr	14,3	78,8	41,1
Sr	1081,2	712,1	1169,2
Ni	326,2	187,7	177,4
Mo	25,5	25,4	13,3
V	46,3	28,1	23,4

Концентрация Си в пробах трех месторождений изменяется в диапазоне 67—154 мкг/кг. Наибольший показатель концентрации меди — 153,8 мкг/кг отмечен у Курганного месторождения.

При исследовании микроэлементного состава выбранного нефтяного сырья присутствие свинца не обнаружено. В образце Баирского месторождения отмечено небольшое концентрирование Ве (0,7 мкг/кг), в Курганном и Северо-Камышанском нефтяных залежах бериллия не выявлено.

Предельное значение хрома и серебра обнаружено в пробе сырья Северо-Камышанских нефтяных залежей — 78,8 мкг/кг и 67,3 мкг/кг соответственно. Полученные концентрации данных микроэлементов в Северо-Камышанском месторождении в 2—8 раз преобладают над показателями Курганной и Баирской проб нефти.

Установление максимального количественного присутствия Со и Мо показало положительную корреляцию в отношении концентраций исследуемых металлов в Курганном и Северо-Камышанском залежах. Данный вывод был сделан на основании схожих результатов исследований, содержание кобальта и молибдена в Баирском месторождении показало обратную зависимость.

На основании полученных в ходе исследований результатов построен график количественного распределения микроэлементов в нефтях (рис. 1).

Сопоставление микроэлементного состава нефтяных залежей РК и различных месторождений Оренбуржья, проведенное М.В. Захарченко, М.М. Люшиным и Э.А. Мустафиной [6] выявило ощутимое различие в характеристических показателях нефтей. Нефти Бузулукской

впадины (Оренбургская область) имеют в своем составе достаточно высокий уровень концентрации Ni (7500–15000 мкг/кг) и V (3500–30000 мкг/кг), вследствие чего данные нефти относят к типу тяжелых или «обогащенных». Нефтяные залежи Калмыкии нельзя причислить к тяжелым нефтям, поскольку концентрации соответствующих элементов не являются основой металлоносности добываемого сырья. Нефтяное сырье калмыцкого региона, в сравнении с нефтью Оренбуржья, отличается отрицательной корреляционной зависимостью содержания Fe и Sr, что говорит о различии: в процессах образования, в возрасте и глубине залегания. В значительной степени повышает уровень ценности нефти, добываемой на территории Калмыкии, тот факт, что нефтяные залежи Республики выделяются своей «малосернистостью». В работе, проведенной М.В. Захарченко и другими исследователями, показатели серы в пробах Бузулукского нефтяного района в 3,5-4 раза превосходят значение концентраций серы в нефтях РК. Данная «исключительность» в совокупности с достаточно высоким содержанием Fe и Sr, отсутствием в исследуемых образцах каталитического яда – Pb, оказывает положительное влияние на процессы добычи и переработки данного сырья.

По итогам статистической обработки данных, полученных в ходе исследовательской работы, были рассчитаны показатели парной корреляции и проведена работа по построению кластерного скелета пробнефти Курганного, Северо-Камышанского и Баирского месторождений. В табл. 2 предложена корреляционная матрица, показывающая зависимость микроэлементов в изучаемых нефтях.

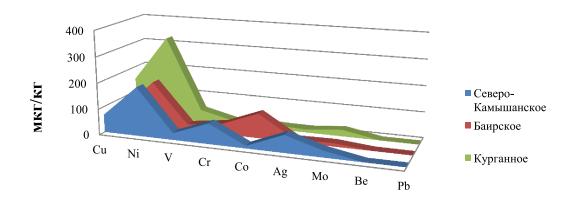


Рис. 1. Количественное распределение микроэлементов в нефтях

	Таблица 2
Корреляционная матрица парной корреляции ТМ в нефти РК	

	Cu	Ni	V	Cr	Co	Ag	Mo	Be	Sr	Fe
Cu	1									
Ni	0,998	1								
V	0,998	0,997	1							
Cr	-0,72	-0,76	-0,72	1						
Co	-0,593	-0,53	-0,57	-0,17	1					
Ag	-0,332	-0,429	-0,35	0,996	-0,57	1				
Mo	0,651	0,558	0,63	0,099	-0,989	0,509	1			
Be	-0,654	-0,554	-0,63	-0,098	0,995	-0,51	-1	1		
Sr	0,156	0,37	0,17	-0,897	0,71	-0,983	-0,66	0,66	1	
Fe	0,763	0,691	0,75	-0,07	-0,972	0,353	0,986	-0,987	-0,596	1

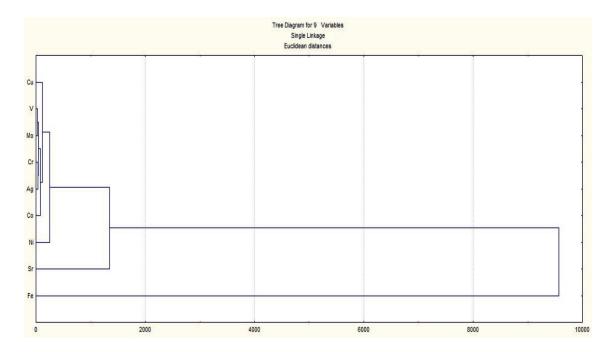


Рис. 2. Дендрограммы кластерного скелета взаимосвязи тяжелых металлов в нефти РК

При изучении межкомпонентной корреляции тяжелых металлов в нефтяном сырье прослеживается сильная взаимосвязанность концентраций между следующими элементами: Cu-Ni, Cu-V, Ni-V, Cr-Ag, Co-Mo, Co-Be, Mo-Fe.

Множественная корреляция в установленных значениях концентраций тяжелых металлов в нефтяных залежах Республики Калмыкия выделила семиэлементный кластер Ni-Co-Ag-Cr-Mo-V-Cu, выявлению данного кластера послужила сходимость в содержаниях, так же выявлены пары подкластеров Ag-Cr и Mo-V с сильной корреляцией концентраций (рис. 2).

Геохимические особенности распределения микроэлементов в нефтях исследуемых месторождений

Из многочисленных трудов, посвященных изучению микроэлементной характеристики нефтей различных нефте-газоносных районов, можно сделать вывод о прямой зависимости состава нефти от таких факторов, как место и время происхождения, климатические условия месторасположения, глубины залегания и условий образования залежей, изучение данного вопроса показало, что микроэлементный состав является «отличительной особенностью» каждой

добываемой нефти. Данные о содержаниях тяжелых металлов в нефтяных залежах применяются для восстановления хронологии процессов миграции, катагенеза и гипергенеза нефти, построения локального прогноза нефтяного потенциала, а также диагностики типов углеводородных флюидов.

В ходе метаморфозных процессов в структуре нефти меняется ее исходный состав, соответственно, происходит изменение в количественном показателе элементов и их соотношении друг к другу. Было доказано, что при прохождении нефтью стадии катагенеза понижаются концентрации V/Pb, V/Fe и V/Cu, а при процессе миграции нафтидов в нефтяном сырье заметно снижаются показатели Со, V, Ni и взамен происходит рост содержания Си, чья концентрация отрицательно влияет на соотношение таких индикаторных МЭ: Co/Cu, V/Cu, Ni/Cu. Стоит отметить, что такой тип биодеградации в значительной степени понижает содержание Zn в нефтях.

Для лучшего отображения геохимического преобразования, был произведен расчет соотношения основных индикаторных микроэлементов нефти (табл. 3).

вает на присутствие процессов миграции смол и нафтидов.

Аналогичным образом уменьшение содержаний большей части МЭ при процессах катагенеза вызывает снижение отношения Ni/Cu от 800–100 до 100–0,2. В использованных в анализе пробах нефтяного сырья медианные значения Ni/Cu варьируют от 2,121 до 2,762, что разрешает предположить отсутствие ощутимой миграции нафтидов и достаточно низкую степень их катагенетических модификаций в составе и строении нефти.

В своей работе С.А. Пунанова [7] четко обозначила два вида нефтяных залежей «обедненные» и «обогащенные». В соответствии ее исследованиям к первому «обедненному» виду стоит отнести нефти, в которых концентрирование биогенных микро- и макроэлементов ниже уровня, соответствующего 1 г/т. Ко второму виду «обогащенных» нефтей исследователь отнес нефти богатые содержанием V, Ni, Fe (биогенные элементы) выше, чем 10 г/т.

Согласно предложенной характеристике, большую часть нефтяного потенциала республики представляют собой «обедненные» нефти. Превалирование содержания

 Таблица 3

 Значения отношений ряда индикаторных микроэлементов в пробах нефтей

Параметр	Co/Cu	Ni/Cu	V/Fe	V/Cu	V/Ni	V + Ni + Fe	
Параметр	Co/Cu	INI/Cu	V/IC	v/Cu	V/1N1	(мкг/кг)	
Курганное	0,11	2,121	0,00628	0,3011	0,142	7750,498	
Северо-Камышанское	0,1534	2,762	0,00413	0,413	0,1494	7012,526	
Баирское	1,3821	2,5685	0,00429	0,3386	0,132	5638,636	

Полученные результаты о содержаниях и отношениях ряда индикаторных микроэлементов в нефтях (табл. 3) позволяют сделать несколько генетических выводов. Изученные образцы нефтей в целом описываются весьма низкими значениями отношения V/Cu (от 0,3011 до 0,413) и V/Fe (от 0,00413 до 0,00628), указывает на присутствие катагенетических процессов связанных с нафтидами.

Отношение Ni/Cu является одновременно показателем и «дальности миграции», и катагенетических трансформаций. Адсорбция породами при процессах миграции смол и асфальтенов ведет к уменьшению содержаний V, Ni и Co и, соответственно, к снижению значений Ni/Cu от 25–30 до <1. Отношение Ni/Cu в исследуемых нефтях вариьирует в пределах 2,1–2,8, что указы-

Fe над Ni и V характеризует их к железистому типу. «Обедненность» нефти говорит об образовании залежей топлива в более молодых платформах, данное утверждение подтверждается расположением Курганного, Северо-Камышанского и Баирского месторождений на молодой Скифской плите [8].

Изменение состава характерно для соединений нефти, моделирование процесса катагенеза позволило вывить: уменьшение соотношений металлов-маркеров V/Fe, V/Cu, V/Pb; движение нафтидов, что ведет к понижениям концентраций Ni, V, Co и росту содержания Cu.

Выводы

1. Изучение микроэлементного состава показало довольно низкие значения содержания металлов, исключение составляют

Fe и Sr. Согласно результатам исследования, нефти Республики Калмыкия можно назвать «железоносными». При изучении межкомпонентной корреляции тяжелых металлов в нефтяном сырье прослеживается сильная взаимосвязанность концентраций между следующими элементами: Cu-Ni, Cu-V, Ni-V, Cr-Ag, Co-Mo, Co-Be, Mo-Fe. Mhoжественная корреляция в установленных значениях концентраций тяжелых металлов в нефтяных залежах Республики выделила семиэлементный кластер Ni-Co-Ag-Cr-Mo-V-Cu, выявлению данного кластера послужила сходимость в содержаниях, так же выявлены пары подкластеров Ag-Cr и Mo-V с сильной корреляцией концентраций.

2. Изучение геохимических особенностей распределения микроэлементов в нефти трех месторождений показало, что значениями отношений V/Cu (от 0,3011 до 0,413) и V/Fe (от 0.00413 до 0.00628) в исследованных пробах нефтей в целом характеризуются весьма низкими значениями. Геохимический показатель отношение V/Cu может служить показателем существования катагенетических изменений нафтидов в нефти. Согласно характеристике, разработанной С.А. Пунановой, большую часть нефтяного потенциала Республики представляют собой «обедненные» нефти, превалирование содержания Fe над Ni и V характеризует их к железистому типу.

Статья выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 16-05-00916.

Список литературы / References

1. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.И., Антонович В.П. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 2. С. 90–104.

Kolodyazhny A.V., Kovalchuk T.N., Korovin Yu.I., Antonovich V.P. Determination of microelements of oil and oil products. Status and problems // Methods and objects of chemical analysis. 2006. Vol. 1. № 2. P. 90–104 (in Russian).

2. Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Изотов В.Г., Биглов К.Ш., Ситдикова Л.М. Распределение редких и рассеянных элементов в сырых нефтях ряда месторождений Западно-Сибирской Волго-Уральской провинции // Литосфера. 2015. № 3. С. 93–113.

Maslov A.V., Ronkin Y.L., Izotov V.G., Biglow K.S., Sitdikova L.M. Distribution of rare and trace elements in crude oils of some deposits of the West Siberian Volga-Ural province // Lithosphere. 2015. № 3. P. 93–113 (in Russian).

3. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений // Вестник ОГУ. 2012. № 1. С. 164–171.

Ponomareva G.A., Pankratiev P.V., Halzov A.A. Microelement Content of Oil of Orenburg Oil Reserves // Vestnik OGU. 2012. № 1. P. 164–171 (in Russian).

4. Калинин Е.П. Геохимическая специфика нефти и ее природа // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2009. № 1. С. 6–12.

Kalinin E.P. Geochemical specificity of oil and its nature // Bulletin of the Institute of Geology of the Komi scientific center of the Ural branch of RAS. 2009. № 1. P. 6–12 (in Russian).

- 5. РД 153-34.1-44.202-2001. Нефть и нефтепродукты. Определение ванадия методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Введ. 2002-07-01. М.: Стандартинформ, 2010. 6 с.
- 6. Захарченко М.В., Люшин М.М., Мустафина Э.А. Соединения металлов в нефтях месторождений Оренбуржья // НефтеГазоХимия. 2016. № 1. С. 61–63.

Zakharchenko M.V., Lyushin M.M., Mustafina E.A. Compounds of metals in oil fields of Orenburg region // NefteGazoX-imiya. 2016. № 1. P. 61–63 (in Russian).

7. Пунанова С.А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов СНГ // Геохимия. 1998. № 9. С. 959–972.

Punanova S.A. Geochemical features of the distribution of trace elements in naphthides and metal content of sedimentary basins of the CIS // Geochemistry. 1998. № 9. P. 959–972 (in Russian).

8. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.3. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // Доклады РАН. 2008. Т. 422. № 1. С. 88–92.

Gottikh R.P., Pisotskyi B.I., Zhuravlev D.Z. Geochemical characteristics of oil of different regions and potential source metals // Doklady RAN. 2008. V. 422. $N\!\!_{2}$ 1. P. 88–92 (in Russian).