

GEOCHEMICAL FEATURES OF NICKEL IN THE OILS OF THE DNIPRO-DONETSK BASIN

¹Yerofieiev A.M., ²Ishkov V.V., ³Kozii Ye.S., ³Bartashevskiy S. Ye.

¹V. N. Karazin Kharkiv National University MSE of Ukraine, ²Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, ³Dnipro University of Technology MSE of Ukraine

ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НІКЕЛЮ У НАФТАХ РОДОВИЩ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ

¹Єрофєєв А.М., ²Ішков В.В., ³Козій Є.С., ³Барташевський С.Є.

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, ²Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, ³Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» МОН України

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НИКЕЛЯ В НЕФТЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

¹Ерофеев А.М., ²Ишков В.В., ³Козий Е.С., ³Барташевский С.Е.

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, ²Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, ³Национальный технический университет «Днепро́вская политехника» МОН Украины

Summary. The results of long-term research of geochemical features of nickel in oils from 36 deposits of the main oil and gas region of Ukraine - the Dnipro-Donetsk basin are presented: Bakhmachske, Prylukske, Krasnozayarske, Kachalivske, Kremenivske, Karaykozovske, Korobochkynske, Kulychykhinske, Lipovodolynske, Monastyryshchenske, Matlakhivske, Malosorochynske, Novo-Mykolayivske, Perekopivske, Prokopenkivske, Radchenkovske, Raspashnovske, Sofiiivske, Sukhodolivske, Solontivske, Solokhivske, Talalaivske, Trostyanets'ke, Turutynske, Zakhidno-Kharkivtsivske, Shchuryivske, Yuryivske, Yaroshivske, Khukhryivske, Sagaidatske №1, Sagaidatsk №13, Kybytsivske №5, Kybytsivske №51, Kybytsivske №52, Kybytsivske №56, Kybytsivske №1. The results of correlation and regression analyzes revealed the character and forms of the relationship between the nickel content in oils and vanadium; zinc; chromium; the total content of V, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Hg, Al; average thickness of the productive horizon; oil density values; oil viscosity values; resin content; formation water density from the productive horizon; sulfur content in oil; manganese; cobalt; metal; mercury; aluminum; the current depth of the productive horizon; modern temperature of the productive horizon; modern pressure in the productive horizon; oil initial boiling point temperature; the content of paraffins; salinity values of formation water from the productive horizon; content of asphaltenes. The calculated correlation coefficients, linear pair regression equations and their graphs between these parameters are given. Based on the results of cluster analysis, a dendrogram of the results of clustering by the weighted centroid method of deposits on the nickel content in the oils of the considered deposits was constructed. Considering the statistically significant character of nickel connections, it is proposed to divide all geochemical and geological-technological parameters into a group of genetically and / or paragenetically related to the accumulation of nickel in oil and a group of negatively associated with increasing nickel in oil. Based on the results of clustering by the weighted centroid method, the first natural classification of deposits by nickel content in oils was developed. It has been proved that asphaltenes are the main nickel concentrators in the oil of the studied deposits. It is shown that according to the results of cluster analysis, the sample averages of nickel concentrations that differ significantly between individual deposits or groups of deposits in the established series can be interpreted in the terminology of qualitative assessment as: abnormally low; low; below average; medium; above average; high; abnormally high. The implementation of this approach makes it possible to visually compare and interpret in geological terms experimentally obtained all different-scale and diverse indicators of oil deposits.

Keywords: nickel, oil deposits, cluster analysis, linear regression equations, geochemical parameters of oil, correlation coefficient.

Introduction. Attention to the problems of accumulation and migration of microelements, in particular nickel in oil is related to actual scientific and technical issues of hydrocarbon genesis, with possibility of their industrial extraction in oil refining for further sale, as related raw materials, as well as the ability to determine the environmental risks of using these oils as raw materials for the production of petroleum products and, above all, gasoline and diesel fuel. It is known, that metals in small quantities are part of the oils of different regions of the world. The high content of metals, in particular nickel, is also a serious problem in the processing of crude oil, as it leads to irreversible deactivation of catalysts as a result of deposition of compounds of this metal on the active surface, blocking the pore space and destroying the catalyst structure. In addition, inorganic metal compounds formed during oil refining contribute to high-temperature corrosion of equipment surfaces, reduce the service life of turbojet, diesel and boiler plants, gas corrosion of active elements of gas turbine engines and increase environmentally harmful emissions. However, metals, including rare and rare earth, are valuable by-products, the content of which in oils and residues of their processing may even exceed their content in ore sources [1]. However, in Ukraine, the industrial production of metals (in particular, nickel) from crude oil is still not mastered, although in the world practice of oil refining there are technologies that allow for the simultaneous production of concentrates with a high content of various metals. In particular, about 8% of the world's vanadium production is obtained from crude oil abroad, and in some countries this percentage reaches 20% (USA) [2]. Besides, the presence and content of metals in oils from different deposits allows to establish patterns of their migration and concentration in hydrocarbon systems. Among them, in particular, should be mentioned especially priority in industrial and environmental importance - vanadium, mercury, cobalt, nickel, iron, manganese, aluminum, titanium, chromium and zinc. This work is devoted to the results of research of the geochemical characteristics of nickel in the oils of the main existing oil deposits of the main oil and gas region of Ukraine - the Dnipro-Donetsk basin.

Recent achievements. One of the first systematization of oils according to their general characteristics of metal content was carried out by Barwise A. J. G. in 1990. He considered the chemical composition, physical properties and content of metals in oil samples [3]. Later in 2007, Shniukov Ye.F. published a very interesting review article about content of vanadium and nickel in the world's natural oils [4]. It discusses in detail the concentrations of heavy metals in oils in relation to their genesis. A year later in 2008, Sukhanov A.A. considered the current state of assessment of reserves of related oil components (including heavy metals) as sources of high quality liquid metal raw materials [5]. In 2010, Yakutseni S.P. published the results of a study of the relationship between the deep zonation of hydrocarbons and the enrichment of oils with heavy impurities [6]. The paper indicates the presence of a correlation between the content of heavy metals in oils with the depth of oil deposits. Already in 2014, Akpoveta O. V. analyzed the content of heavy metals in petroleum products from the deposits of Nigeria (Agbor) [7]. The authors note that

the high content of heavy metals in oils can pose a serious environmental threat. It should be noted that not all heavy metal impurities in oils have a natural genesis. In Ukraine, such studies were conducted in 2013 on high-sulfur oil of the Carpathian Depression [8]. This paper not only investigated the fractional composition and physicochemical properties of light fractions selected from oil of the Orkhovytskyi oil field, but also studied the potential content of fractions for which density, refractive index, molecular weight, sulfur content were determined. A little later, Wilberforce J.O. conducted studies of heavy metals in crude oil used in medicine [9]. In this work, the levels of Cd, Ni, V and Pb were investigated by atomic absorption spectrophotometry. As a result of the study, the average concentration of metals was determined, indicating their impact on the human body. Earlier [10-20], the authors have already considered some geochemical features of vanadium in oils from the deposits of the Dnipro-Donetsk basin and substantiated the creation using clustering methods of natural classification of oil deposits by metal content on the example of vanadium. At the same time, research aimed at studying the geochemical characteristics of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin is absent.

Thus, the study of metals, including nickel in oils from different deposits of Ukraine, which provides an opportunity to determine their genetic characteristics and environmental consequences of use - is an urgent problem, the solution of which will help develop a set of predictive criteria for hydrocarbon accumulation and scientifically sound geological, economic and environmental assessment of their use.

The research aims. Establishment of geochemical features of nickel in oils of existing deposits of the Dnipro-Donetsk basin and creation of their classification according to the content of this metal.

Method of research. The factual basis of the work were the results of analyzes of metal content in oils from 36 deposits: Bakhmachske, Prylukske, Krasnozayarske, Kachalivske, Kremenivske, Karaykozovske, Korobochkynske, Kulychykhinske, Lipovodolynske, Monastyryshchenske, Matlakhivske, Malosorochynske, Novo-Mykolayivske, Perekopivske, Prokopenkivske, Radchenkovske, Raspashnovske, Sofiiivske, Sukhodolivske, Solontsiivske, Solokhivske, Talalaiivske, Trostyanets'ke, Turutynske, Zakhidno-Kharkivtsivske, Shchurynske, Yuryivske, Yaroshivske, Khukhryanske, Sagaidatske №1, Sagaidatsk №13, Kybytsivske №5, Kybytsivske №51, Kybytsivske №52, Kybytsivske №56, Kybytsivske №1. Investigations of oil samples from these deposits for nickel content were performed using X-ray fluorescence analysis on the energy-dispersion spectrometer "Octopus" SEF 01. Spectrum accumulation time 600 sec. Analyst - Yerofieiev A.M. Preparation and analysis was carried out according to the standard ASTM D 4927 - Determination of the elemental composition of the components of lubricants by X-ray fluorescence spectroscopy with a dispersion of wavelength. The following samples served as standard samples of metal impurities: PM 23 (DSZU 022.122-00) MSO 0243: 2001 with certified values of Cd, Mn, Pb, Zn; PM 24 (DSZU 022.123-00) MSO 0244: 2001 with certified values of Fe, Co, Cu, Ni; RM 26 (DSZU 022.125-00) MSO 0246: 2001 with certified values of V, Mo, Ti, Cr. Thus, 30 oil samples were analyzed from each of the 36 deposits. Then the values of nickel and all other indicators were

normalized by the formula:

$$X_{i \text{ norm.}} = (X_i - X_{i \text{ min}})/(X_{i \text{ max}} - X_{i \text{ min}}),$$

where $X_{i \text{ norm.}}$ – normalized unit value of oil sample from a specific deposit, X_i - unit value of oil sample from a specific deposit, $X_{i \text{ min}}$ – minimum value of oil sample from a specific deposit, $X_{i \text{ max}}$ – maximum value of oil sample from a specific deposit.

Thus, the normalized values of oil samples from each deposit were processed using the program STATISTICA 11.6, which performed the calculation of descriptive statistics, correlation, regression, cluster analysis and graphical visualization of the results of all studies.

Research results. The average Ni content in the oil of the deposits under consideration is $6.88\text{ppm} \pm 1.67$ with a confidence interval of 0.95, sample variance 99.88, standard deviation 9.99, median value is 2.91ppm, kurtosis is 3.63, asymmetry is 2.15. The minimum average Ni content is 0.35ppm for oil from the Kachanovske deposit, and the maximum average value of this indicator of 38.1ppm characterizes the oil from the Khukhryanske deposit.

Based on the results of correlation and regression analysis and taking into account the Chadok scale, the presence of a very weak direct correlation between the contents of nickel and vanadium (correlation coefficient 0.08), zinc (correlation coefficient 0.08), chromium (correlation coefficient 0.05), the total content of V, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Hg, Al (correlation coefficient 0.01), the average thickness of the productive horizon (correlation coefficient 0.2), oil density values (correlation coefficient 0.15), values of oil viscosity (correlation coefficient 0.08), resin content (correlation coefficient 0.12), density of formation water from the productive horizon (correlation coefficient 0.03), sulfur content in oil (correlation coefficient 0.29), very weak inverse correlation between the contents of nickel and manganese (correlation coefficient -0.09), cobalt (correlation coefficient -0.02), iron (correlation coefficient -0.01), mercury (correlation coefficient -0.06), aluminum (correlation coefficient -0.02), modern depth of the productive horizon (correlation coefficient -0.08), modern temperature of the productive horizon (correlation coefficient -0.17), modern pressure in the productive horizon (correlation coefficient -0.04), initial temperature boiling point of oil (correlation coefficient -0.07); the content of paraffins (correlation coefficient -0.05); salinity values of formation water from the productive horizon (correlation coefficient -0.03); high direct correlation between the contents of nickel and asphaltenes (correlation coefficient 0.72). The calculated linear regression equations (Table 1) are shown below, and their graphs in the same order are shown in Fig. 1-22.

As a result of previous studies [21], we substantiated the method of weighted centroid cluster analysis, as the most optimal for the development of a classification of oil deposits in the Dnipro-Donetsk depression by metal content as free as possible from the subjective approach of researchers. In the process of its realization, a dendrogram was built (Fig. 23), reflecting the mutual natural hierarchy of the

deposits under consideration in terms of nickel content. Seven main clusters are identified on the clustering dendrogram.

Table 1 - Linear regression equations between nickel content and geochemical and geological-technological parameters of oil

$Ni = 0,1592 + 0,0765 \times V$	between nickel and vanadium content
$Ni = 0,1501 + 0,0799 \times Zn$	between nickel and zinc content
$Ni = 0,1655 + 0,0489 \times Cr$	between nickel and chromium content
$Ni = 0,1445 + 0,1379 \times Me_{total}$	between nickel and total metal content
$Ni = 0,1444 + 0,3032 \times m$	between nickel and thickness of the deposits
$Ni = 0,1006 + 0,1675 \times \rho_{oil}$	between nickel and oil density
$Ni = 0,1439 + 0,0949 \times \eta_{oil}$	between nickel and oil viscosity
$Ni = 0,1441 + 0,1427 \times Re_{oil}$	between nickel and resin content in the oil
$Ni = 0,1588 + 0,0225 \times \rho_{layered\ water}$	between nickel and density of layered water from the horizons
$Ni = 0,1051 + 0,2694 \times S$	between nickel and sulfur content
$Ni = 0,1994 - 0,1197 \times Mn$	between nickel and manganese content
$Ni = 0,1756 - 0,0185 \times Co$	between nickel and cobalt content
$Ni = 0,1846 - 0,1534 \times Fe$	between nickel and iron content
$Ni = 0,1796 - 0,0509 \times Hg$	between nickel and mercury content
$Ni = 0,1791 - 0,0364 \times Al$	between nickel and aluminum content
$Ni = 0,2063 - 0,0665 \times h$	between nickel and depth of development
$Ni = 0,2503 - 0,1433 \times T$	between nickel and the current temperature of the deposits
$Ni = 0,1938 - 0,4068 \times P$	between nickel and current pressure
$Ni = 0,1993 - 0,0911 \times T_{boil.\ point}$	between nickel and boiling point of oil
$Ni = 0,1910 - 0,0637 \times C$	between nickel and paraffin content in the oil
$Ni = 0,1875 - 0,0311 \times M_{layered\ water}$	between nickel and mineralization of layered water
$Ni = 0,0391 + 0,6799 \times A$	between nickel and asphaltene content in oils

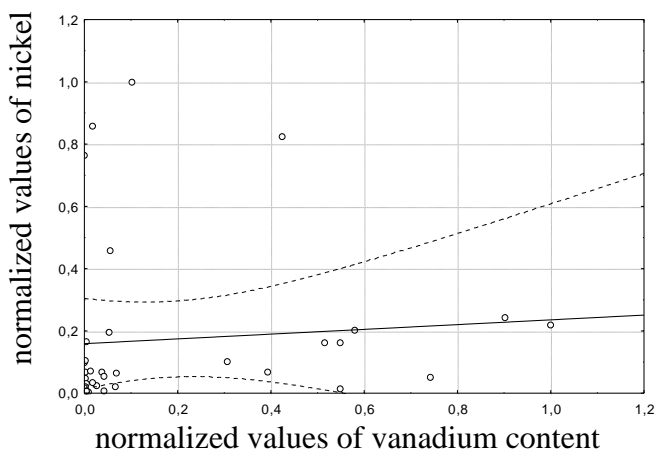


Figure 1 - Graph of the linear regression equation between the content of nickel and vanadium

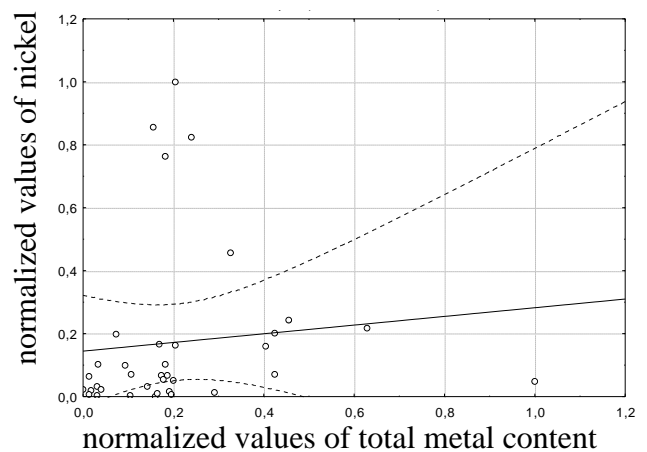


Figure 2 - Graph of the linear regression equation between nickel and total metal content

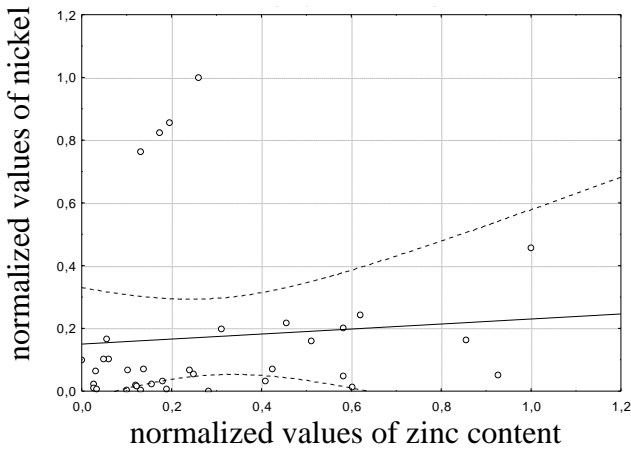


Figure 3 - Graph of the linear regression equation between nickel and zinc content

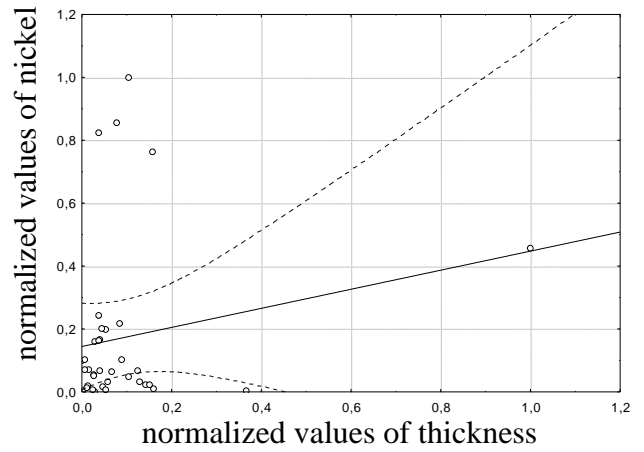


Figure 4 - Graph of the linear regression equation between nickel and thickness of the deposits

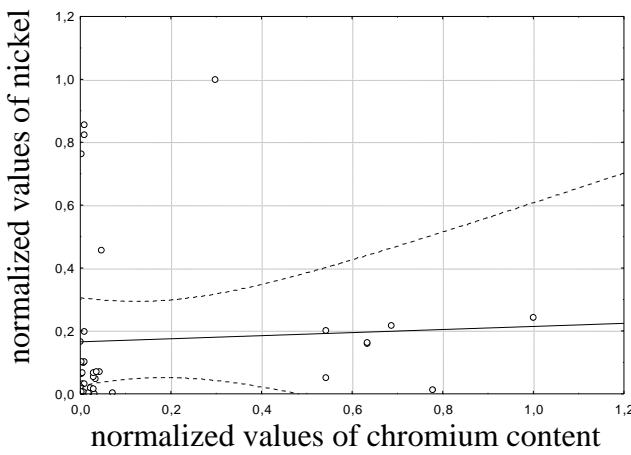


Figure 5 - Graph of the linear regression equation between nickel and chromium content

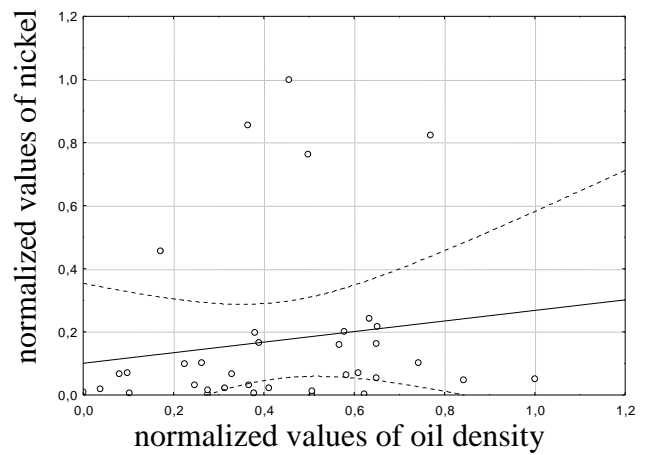


Figure 6 - Graph of the linear regression equation between nickel and oil density

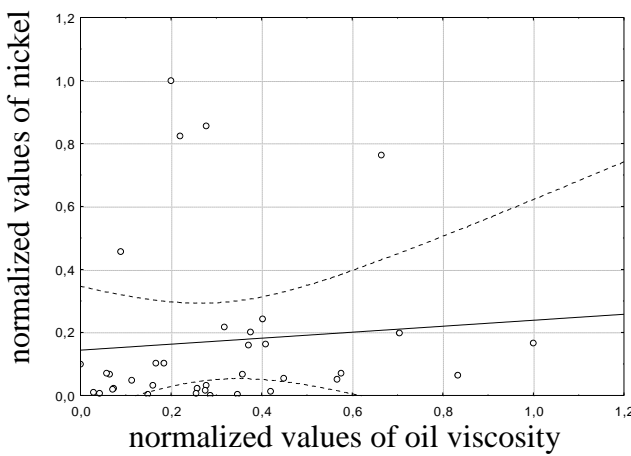


Figure 7 - Graph of the linear regression equation between nickel and oil viscosity

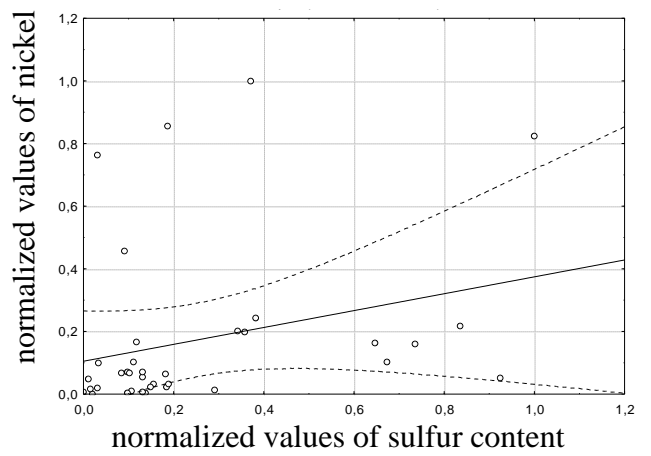


Figure 8 - Graph of the linear regression equation between nickel and sulfur content

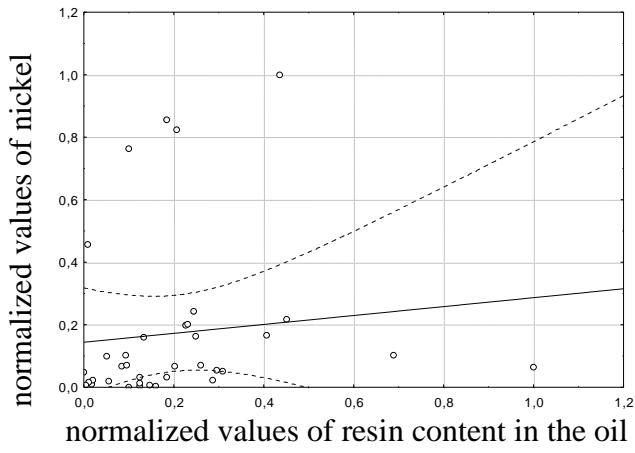


Figure 9 - Graph of the linear regression equation between nickel and resin content in the oil

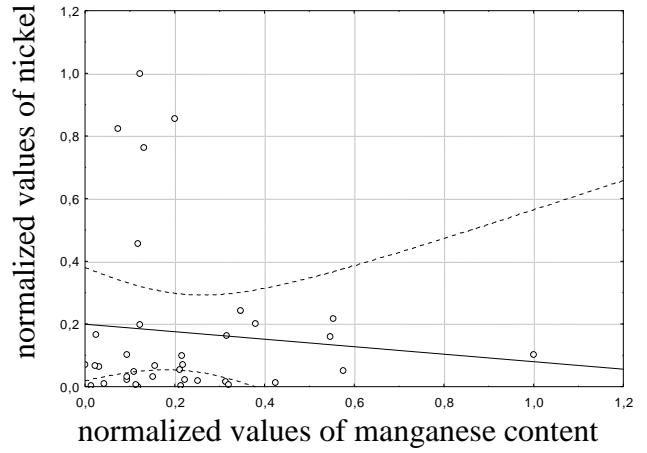


Figure 10 - Graph of the linear regression equation between nickel and manganese content

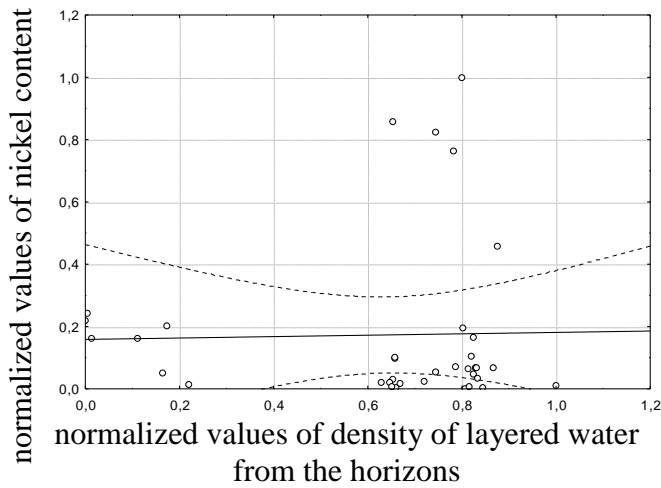


Figure 11 - Graph of the linear regression equation between nickel and density of layered water from the horizons

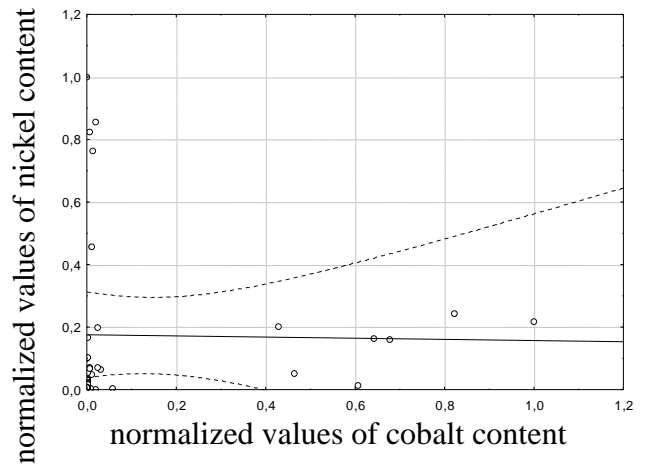


Figure 12 - Graph of the linear regression equation between nickel and cobalt content

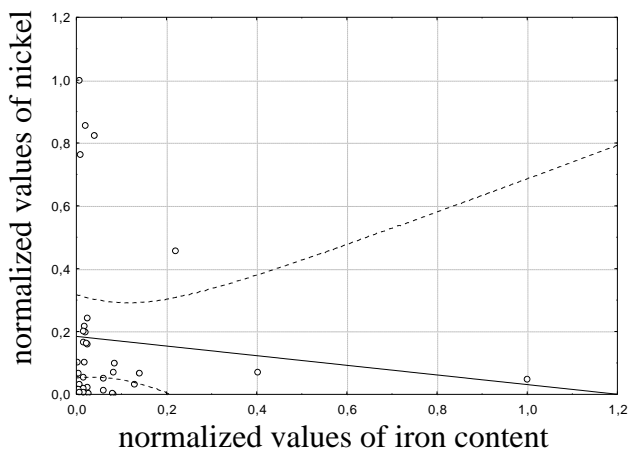


Figure 13 - Graph of the linear regression equation between nickel and iron content

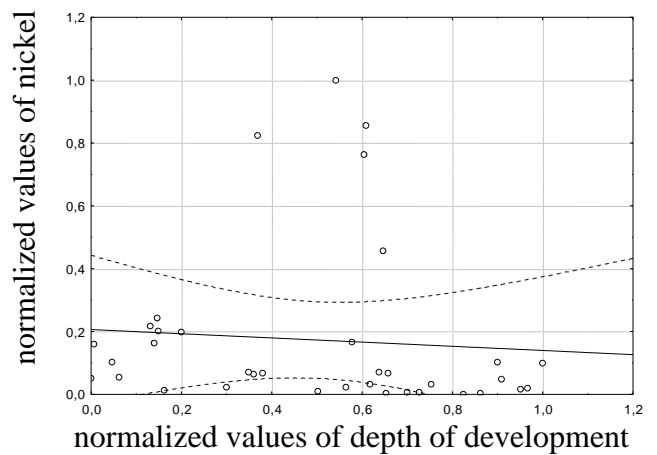


Figure 14 - Graph of the linear regression equation between nickel and depth of development

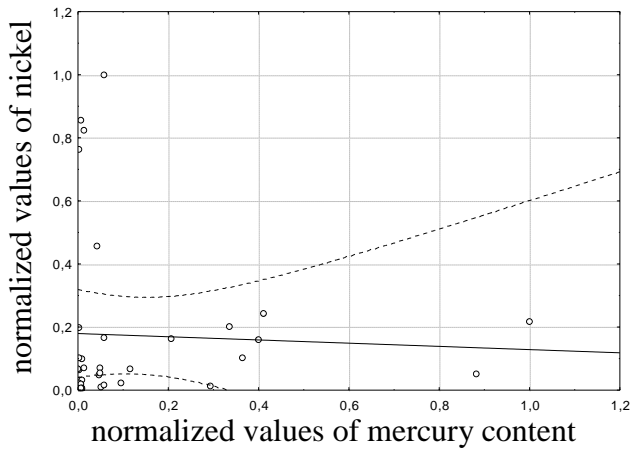


Figure 15 - Graph of the linear regression equation between nickel and mercury content

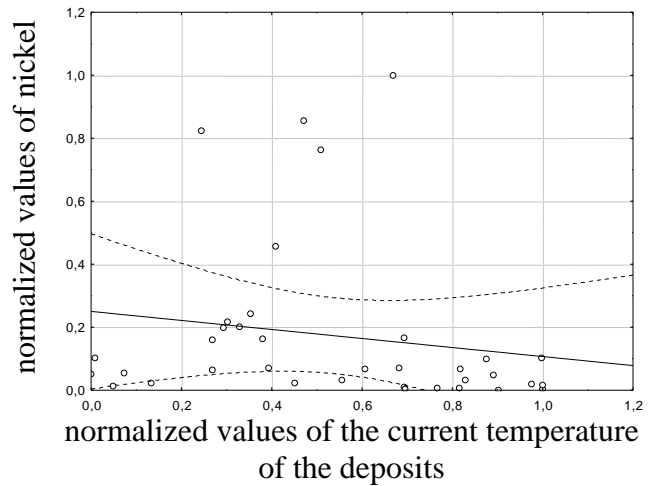


Figure 16 - Graph of the linear regression equation between nickel and the current temperature of the deposits

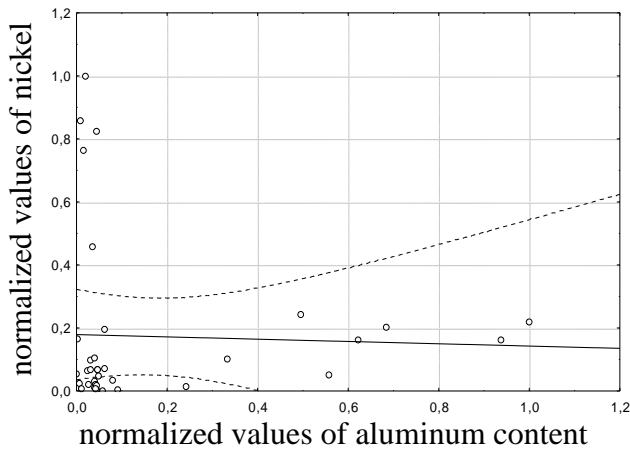


Figure 17 - Graph of the linear regression equation between nickel and aluminum content

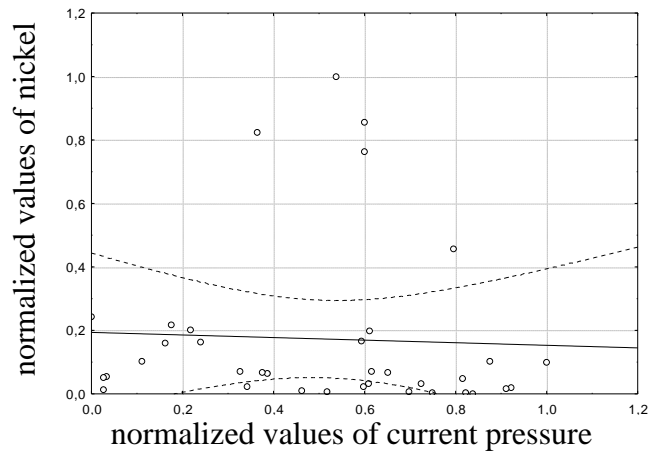


Figure 18 - Graph of the linear regression equation between nickel and current pressure

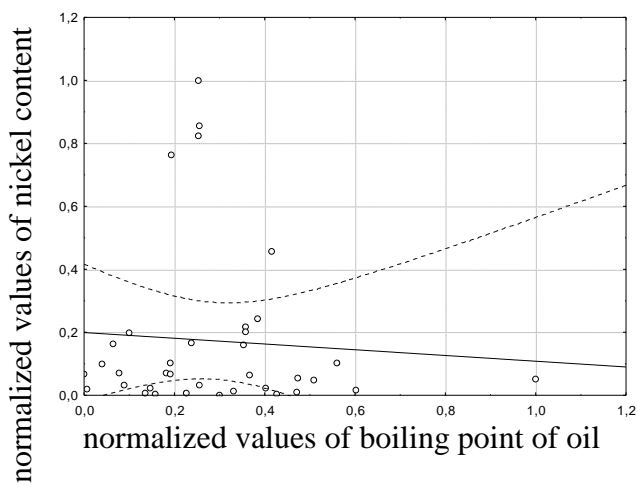


Figure 19 - Graph of the linear regression equation between nickel and boiling point of oil

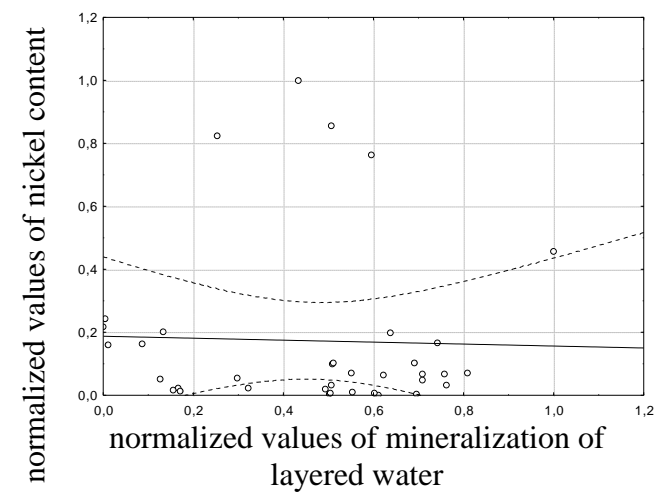


Figure 20 - Graph of the linear regression equation between nickel and mineralization of layered water

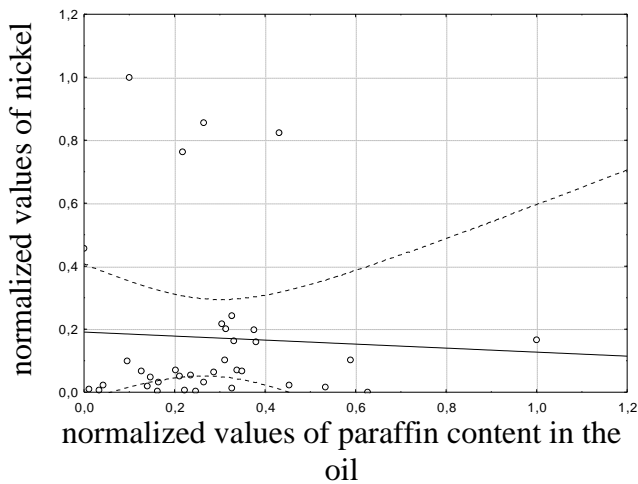


Figure 21 - Graph of the linear regression equation between nickel and paraffin content in the oil

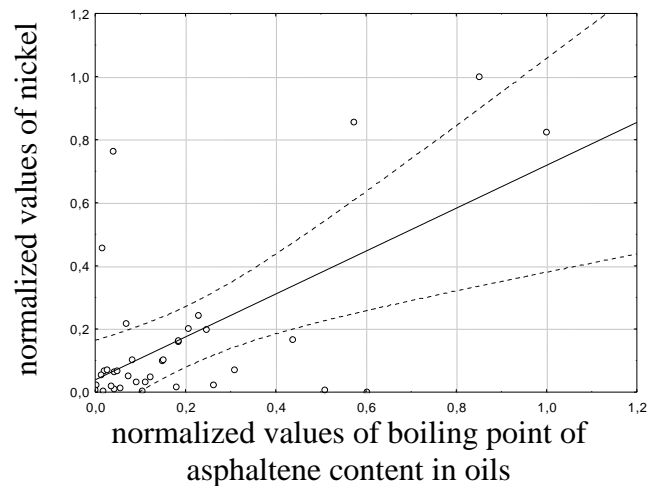


Figure 22 - Graph of the linear regression equation between nickel and asphaltene content in oils

Cluster 1.1.1.1 combines Kachalivske, Kulychykhinske, Perekopivske, Shchurynske, Yaroshivske, Korobochkynske, Sagaidatske No. 1 and Zakhidno-Kharkivtsivske oil deposits with a Ni content of 0.35 ppm to 1.57 ppm. In general, the average content of Ni in the cluster is 0.89 ppm, which corresponds to abnormally low values. Cluster 1.1.1.2 is formed by Krasnozayarske, Sagaidatske №13, Radchenkovske, Malosorochynske, Talalivske and Novo-Mykolayivske deposits with Ni content in oils from 2.17 ppm to 3.06 ppm. The average content of Ni in the oils of the deposits of this cluster is 2.67 ppm, which corresponds to the low values of this indicator. Cluster 1.1.1.2 is composed of Karaykozovske, Yuryivske and Lipovodolynske deposits with values of Ni content below average: 4.07 ppm - 4.25 ppm. The average value of Ni content in cluster deposits corresponds to 4.18 ppm. Cluster 1.1.2.1 combines the deposits Kybytsivske №5, Kybytsivske №52 and Monastyrshchenske with Ni contents from 6.4ppm to 6.61ppm. The average content in the cluster is 6.51 ppm, which is not statistically significantly different from the average for all deposits. Cluster 1.1.2.2 is formed by Prylukske, Kybytsivske №56, Kybytsivske №51 and Kybytsivske №1 deposits with Ni content in the range from 7.77 ppm to 9.5 ppm. The average value in the cluster with Ni content is above average and corresponds to 8.47 ppm. Cluster 1.2 is represented by only one field - Raspashnovske with high average concentrations of Ni - 17.6 ppm. Abnormally high Ni content is observed in the oils of the Sukhodolivske, Prokopenkivske, Bakhmachske and Khukhryanske deposits, which form cluster 2, with fluctuations from 29.1 ppm to 38.1 ppm. The values of the average concentration of this metal in the cluster reach 32.83 ppm.

Conclusions. Completed research allow us to formulate the following main conclusions:

1) Nickel contents in oil samples from 36 deposits of the most significant oil and gas province of Ukraine - the Dnipro-Donetsk depression, experience significant variations (the difference in the medium concentration values for a sample of multi-deposits is about two orders of magnitude) with an average value of $6.88\text{ppm} \pm 1.67$.

Taking into account the role of nickel concentration for fundamental scientific developments in the field of oil origin, the results obtained indicate heterogeneous mechanisms of its formation in this region.

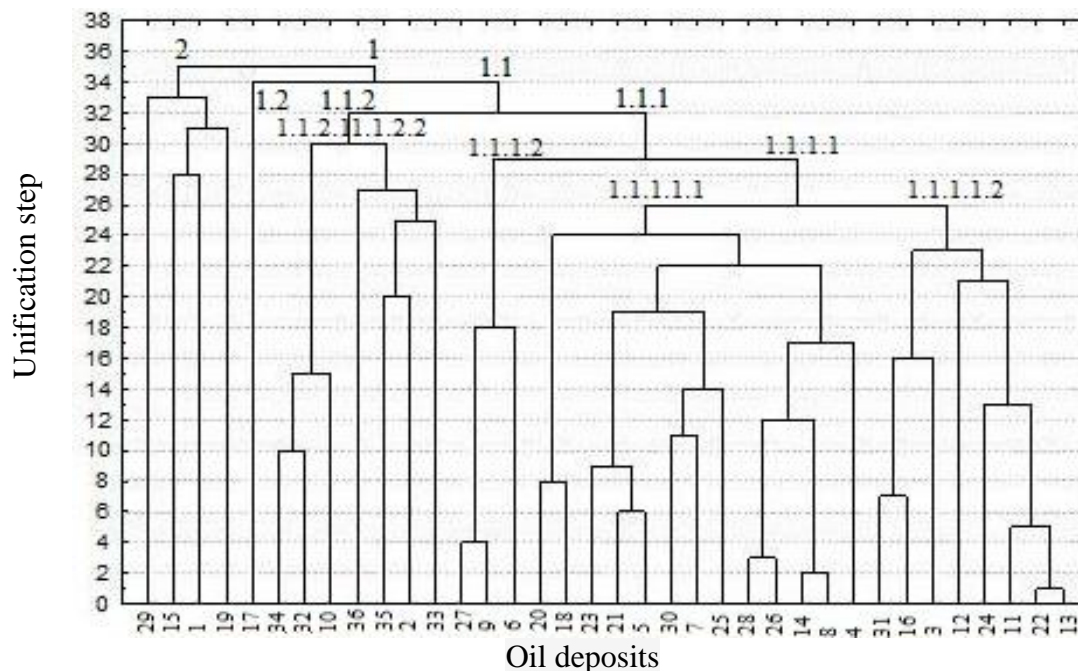


Figure 23 - Dendrogram of the results of clustering by the weighted centroid method of Ni deposits in oil content. Legend: 1, 2, etc. – clusters; Oil deposits: 1 – Bakhmachske, 2 – Prylukske, 3 – Krasnozayarske, 4 – Kachalivske, 5 – Kremenivske, 6 – Karaykozovske, 7 – Korobochkynske, 8 – Kulychykhinske, 9 – Lipovodolynske, 10 – Monastyryshchenske, 11 – Matlakhivske, 12 – Malosorochynske, 13 – Novo-Mykolayivske, 14 – Perekopivske, 15 – Prokopenkivske, 16 – Radchenkivske, 17 – Raspashnovske, 18 – Sofiiivske, 19 – Sukhodolivske, 20 – Solontsiivske, 21 – Solokhivske, 22 – Talalaiivske, 23 – Trostyanets'ke, 24 – Turutynske, 25 – Zakhidno-Kharkivitsivske, 26 – Shchurynske, 27 - Yuryivske, 28 – Yaroshivske, 29 – Khukhryanske, 30 – Sagaidatske №1, 31 – Sagaidatske №13, 32 – Kybytsivske №5, 33 – Kybytsivske №51, 34 – Kybytsivske №52, 35 – Kybytsivske №56, 36 – Kybytsivske №1

2) Despite the very weak, in the overwhelming majority of cases, the correlation between the nickel content and other geochemical and geological-technological parameters, it is necessary to take into account their statistically significant character. This in turn allows all parameters to be divided into a group genetically and / or paragenetically related to the accumulation of nickel in oil (vanadium content; zinc; chromium; total content of V, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Hg, Al; average productive capacity horizon; oil density values; oil viscosity values; resin content; formation water density from the productive horizon; sulfur content in oil; asphaltene content in it) and on a group of negatively associated with an increase in nickel content (manganese content; cobalt; iron; mercury; aluminum; current depth of the productive horizon; current temperature of the productive horizon; current pressure in the productive horizon; temperature of the initial boiling point of oil; paraffin content; salinity values of formation water from the productive horizon).

3) The established high direct correlation between the contents of nickel and asphaltenes indicates the role of asphaltenes as the main concentrators of nickel in the oil of the studied fields. 4) Based on the results of cluster analysis, the vibrating mean values of nickel concentrations, which are significantly different from the same deposits and groups of deposits in established ranks, can be interpreted in terms of terminology, such as: abnormally low; low; lower than middle; middle; above average; high; abnormally high. The implementation of this approach makes it possible to visually compare and interpret in geological terms experimentally obtained all different-scale and diverse indicators of oil fields

The scientific importance of the obtained results is in the development of the natural classification of oil deposits by nickel content, the identification of typomorphic features of the oils of the considered deposits and established that exactly asphaltenes from all oil fractions is main carriers and concentrators of nickel.

The practical importance of the results obtained is in establishing the average concentration and the ability to predict the nickel content in the oils of the studied deposits using the calculated regression equations.

REFERENCES

1. Shpirt, M.Ya., Nukenov, D.N., Punanova, S.A., Visaliev, M.Ya. (2013), **Printsiipy polucheniya soedineniy tsennykh metallov iz goryuchih iskopaemykh** [Principles of obtaining compounds valuable metals from fossil fuels], Himiya tverdogo topliva, no. 2, pp. 3-8.
2. Raja, B.V.R. (2007), Vanadium market in the world. Steelworld, 2007, V.13, no. 2, pp. 19-22.
3. Barwise, A.J.G. (1990), Role of nickel and vanadium in petroleum classification, Energy Fuels, 1990, no. 4(6), pp. 647-652.
4. Shnyukov, E.F., Gozhik, P.F., Krayushkin, V.A. (2007), **Vanadiy i nikel v prirodnykh neftyah Azii, Afriki, Evropyi, Severnoy i Yuzhnoy Ameriki** [Vanadium and nickel in natural oils of Asia, Africa, Europe, North and South America], Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy 2007, no. 3, pp. 137-141.
5. Suhanov, A.A., Petrova, Yu.E. (2008), **Resursnaya baza poputnykh komponentov tyazhelykh neftey Rossii. Neftegazovaya geologiya** [Resource base of associated components of heavy oils in Russia], Teoriya i praktika, no.3, pp. 1-11.
6. Yakutseni, S.P. (2010), **Glubinnaya zonalnost v obogaschennosti uglevodorodov tyazhelyimi elementami-primesyami. Neftegazovaya geologiya** [Deep zoning in the enrichment of hydrocarbons in heavy elements], Teoriya i praktika, no. 5(2), pp. 1-7.
7. Akpoveta, O. V., Osakwe, S. A. (2014), Determination of Heavy Metal Contents in Refined Petroleum, IOSR Journal of Applied Chemistry, 2014, no. 7(6), pp.1-2.
8. Hlibishin, Yu. Ya., Mohamad Shakir Abd Al-Ameri, Grinishin, O. B. (2013), **Doslidzhennya distilyatnoyi chastini visokosirkovoyi nafti Orhovitskogo naftovogo rodovischa** [Investigation of the distillate part of high-sulfur oil of Orkhovytsia oil field], Visnik Natsionalnogo universitetu "Lvivska politehnika", no.761, pp. 462-465.
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, no. 11(3), pp. 43-44.
10. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2014), **O klassifikatsii ugolnykh plastov po sodержaniyu toksichnykh elementov s pomoschyu klasterного analiza** [About classification of coal seams by the content of toxic elements using cluster analysis], Zbirnyk naukovykh prats Natsionalnoho hirnychoho universytetu, no.45, pp. 209 -221.
11. Koziy, E.S., Ishkov, V.V. (2017), **Klasyfikatsiia vuhillia osnovnykh robochykh plastiv Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu po vmistu toksychnykh i potentsiino toksychnykh elementiv** [Coal classification of main working seams of Pavlohrad-Petropavlivka geological and industrial district on content of toxic and potentially toxic elements], Zbirnyk naukovykh prats "Heotekhnichna mekhanika", no. 136, pp. 74-86.
12. Kozar, M.A., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Strielnyk, Yu.V. (2021), **Toksychni elementy mineralnoi ta orhanichnoi skladovoi vuhillia nyzhnogo karbonu Zakhidnoho Donbasu** [Toxic elements of mineral and organic composition of lower carbon coal Western Donbas], Proceedings of Conference: Heolohichna nauka v nezalezhnii Ukraini, Kyiv, pp.55-58.
13. Ishkov, V.V., Koziy, E.S. (2021), **Nakoplenie Co i Mn na primere plasta s5 Zapadnogo Donbassa kak rezultat ih migratsii iz kor vyvetrivaniya ukrainskogo kristallicheskogo schita** [Accumulation of Co and Mn using the example of formation c₅ of Western Donbass as a result of their migration from the weathering crust of the Ukrainian crystal shield], Proceedings of the International Conference: Rossyipi i mestorozhdeniya kor vyvetrivaniya XXI veka: zadachi, problemy, resheniya, pp. 160-162.
14. Kozar, M.A., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Pashchenko P.S. (2020), "New data about the distribution of nickel, lead and chromium in the coal seams of the Donetsk- Makiivka geological and industrial district of the Donbas". **Journ. Geol. Geograph. Geoecology**, no. 29(4), pp. 722-730. <http://doi: 10.15421/112065>

15. Koziy, E.S. (2018), *Myshiak, berylii, ftor i rtut u vuhilli plasta s8 v shakhty "Dniprovska" Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu* [Arsenic, beryllium, fluorine and mercury in the coal of the layer c₈ of the "Dniprovska" mine of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district], *Visnyk Dnipropetrovskoho universytetu. Heolohiia-Heohrafiia*, no. 26(1), pp. 113-120. <https://doi.org/10.15421/111812>
16. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2021), *Osoblyvosti vplyvu osnovnykh heoloho-tekhnologichnykh pokaznykiv naftovykh rodovyshch Ukrainy na vmist vanadiiu* [Peculiarities of influence of main geological-technological indicators of oil deposits of Ukraine on vanadium content], *Materialy II Mizhnarodnoi naukovoï konferentsii «Suchasni problemy hirnychoi heolohii ta heoekolohii»*, pp. 115-120.
17. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2021), *Osoblyvosti vplyvu osnovnykh heoloho-tekhnologichnykh pokaznykiv Kachalivskoho, Kulychykhinskoho, Matlakhovskoho, Malosorochynskoho ta Sofiiivskoho rodovyshch na vmist vanadiiu u nafti* [Features of the influence of the main geological and technological indicators of Kachalivske, Kulychykhinske, Matlakhovske, Malosorochynske and Sofiyivske deposits on the vanadium content in oil], *Materialy XIX Mizhnarodnoi konferentsii molodykh uchenykh «Heotekhnichni problemy rozrobky rodovyshch»*, pp.84-88.
18. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2021), *Rezultaty klasterneho analizu rodovyshch nafty Dniprovsko-Donetskoï zapadyny za vmistom vanadiiu* [Results of cluster analysis of oil fields of the Dnipro-Donetsk basin by vanadium content], *Materialy IKh Vseukrainskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «Molod, nauka ta innovatsii»*, pp. 338-339.
19. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2021), *Osoblyvosti vplyvu heoloho-tekhnologichnykh pokaznykiv deiakykh rodovyshch na vmist vanadiiu u nafti* [Features of the influence of geological and technological indicators of some deposits on the content of vanadium in oil], *Materialy VIII Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh «Perspektyvy rozvytku hirnychoi spravy ta ratsionalnoho vykorystannia pryrodnykh resursiv»*, pp. 43-46.
20. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2021), *Vplyv osnovnykh heoloho-tekhnichnykh pokaznykiv Kachalivskoho, Kulychykhinskoho, Matlakhovskoho, Malosorochynskoho ta Sofiiivskoho rodovyshch na vmist vanadiiu u nafti* [Influence of main geological and technical indicators of Kachalivskiy, Kulychykhinskiy, Matlakhovskiy, Malosorochynskiy and Sofiyivskiy deposits on vanadium content in the oil], *Materialy mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «Ukrainskyi hirnychi forum»*, pp. 177-185.
21. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Bartashevskiy, S.Ye. (2021), *Doslidzhennia metodiv klasterizatsii rodovyshch nafty Dniprovsko-Donetskoï zapadyny z metoiu stvorennia yikh klasyfikatsii za vmistom metaliv (na prykladi V)* [Research of clusterization methods of oil deposits in the Dnipro-Donetsk depression with the purpose of creating their classification by metal content (on the vanadium example)], *Naukovi pratsi Donetskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu, Seria: «Hirnycho-heolohichna»*, pp. 83-93.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шпирт М.Я., Нуменов Д.Н., Пуанова С.А., Висалиев М.Я. Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых. *Химия твердого топлива*. 2013. №2. С. 3-8.
2. Raja, B.V.R. Vanadium market in the world. *Steelworld*, 2007. V.13. № 2. P. 19-22.
3. Barwise, A. J. G. Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy Fuels*. 1990. 4(6). P. 647-652.
4. Шнюков, Е.Ф., Гожик, П.Ф., Краюшкин В.А. Ванадий и никель в природных нефтях Азии, Африки, Европы, Северной и Южной Америки. *Доповіді Національної академії наук України*. 2007. №3, С. 137-141.
5. Суханов, А. А., Петрова, Ю. Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2008. №3. С. 1-11.
6. Якуцени, С. П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2010. № 5(2). С. 1-7.
7. Akrovet, O. V., Osakwe, S. A. Determination of Heavy Metal Contents in Refined Petroleum. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2014. №7(6). С. 1-2.
8. Хлібишин, Ю. Я., Мохамад Шакір Абд Ал-Амері, Гринишин, О. Б. Дослідження дистильованої частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 2013 №761, С. 462-465.
9. Wilberforce, J.O. Profile of Heavy Metals in Crude Oil Commonly Consumed for Medicinal Purposes in Abakaliki. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. 2016. 11(3). P. 43-44.
10. Ишков В.В. Козий Е.С. О классификации угольных пластов по содержанию токсичных элементов с помощью кластерного анализа. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2014. № 45. С. 209-221.
11. Козій, Є.С., Ішков, В.В. (2018), Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів, *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, № 136, С. 74–86.
12. Козар, М.А., Ішков, В.В., Козій, Є.С., Стрельник, Ю.В. (2021). Токсичні елементи мінеральної та органічної складової вугілля нижнього карбону Західного Донбасу. *Геологічна наука в незалежній Україні: Збірник тез наукової конференції Ін-ту геології, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України*, С.55-58.
13. Ишков, В.В., Козий, Е.С. (2021), Накопление Со и Мп на примере пласта С₅ Западного Донбасса как результат их миграции из кор выветривания Украинского кристаллического щита, *Материалы XVI Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания «Россыпи и месторождения кор выветривания XXI века: задачи, проблемы, решения»*, С. 160-162.

14. Kozar, M.A., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Pashchenko P.S. (2020), New data about the distribution of nickel, lead and chromium in the coal seams of the Donetsk- Makiivka geological and industrial district of the Donbas, Journ. Geol. Geograph. Geocology, № 29(4), pp. 722-730. <http://doi: 10.15421/112065>

15. Козій, Є.С. (2018), Миш'як, берилій, фтор і ртуть у вугіллі пласта с₈^в шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району, Вісник Дніпропетровського університету. Геологія-Географія, № 26(1). С. 113–120.

16. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2021), Особливості впливу основних геолого-технологічних показників нафтових родовищ України на вміст ванадію, Матеріали II Міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми гірничої геології та геокології», С. 115-120.

17. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2021), Особливості впливу основних геолого-технологічних показників Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіївського родовищ на вміст ванадію у нафті, Матеріали XIX Міжнародної конференції молодих учених «Геотехнічні проблеми розробки родовищ», С. 84-88.

18. Єрофєєв, А.М., Козій, Є.С. (2021), Результати кластерного аналізу родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини за вмістом ванадію, Матеріали IX Всеукраїнської науково-технічної конференції «Молодь, наука та інновації», С. 338-339.

19. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2021), Особливості впливу геолого-технологічних показників деяких родовищ на вміст ванадію у нафті, Матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективи розвитку гірничої справи та раціонального використання природних ресурсів», С. 43-46.

20. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2021), Вплив основних геолого-технічних показників Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіївського родовищ на вміст ванадію у нафті, Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Український гірничий форум», С.177-185.

21. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С., Барташевський С.Є. (2021), Дослідження методів кластеризації родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини з метою створення їх класифікації за вмістом металів (на прикладі V), Наукові праці Донецького національного технічного університету, Серія: «Гірничо-геологічна», С. 83-93.

About authors

Yerofieiev Artem Mykolaiovych, postgraduate student. V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine, pro100graf@gmail.com

Ishkov Valerii Valeriiovych, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences (Ph.D.), Senior Research Fellow of Laboratory of Studies of Structural Changes Rocks, Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine, ishwishw37@gmail.com

Kozii Yevhen Serhiiovych, Candidate of Geological Sciences (Ph.D.), Deputy Director of Educational and Scientific Center for Training of Foreign Citizens, Dnipro University of Technology (NTU "DP"), Dnipro, Ukraine, koziy.es@gmail.com

Bartashevskiy Stanislav Yevhenovych, Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, head of the Department of transport systems and technologies, Dnipro University of Technology (NTU "DP"), Dnipro, Ukraine, bartashevskiy.s.ye@nmu.one

Про авторів

Єрофєєв Артем Миколайович, аспірант, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна (ХНУ ім. В.Н. Каразіна), Харків, Україна, pro100graf@gmail.com

Ішков Валерій Валерійович, кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник лабораторії досліджень структурних змін гірських порід, Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна, ishwishw37@gmail.com

Козій Євген Сергійович, кандидат геологічних наук, заступник директора Навчально-наукового центру підготовки іноземних громадян, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» (НТУ «ДП»), Дніпро, Україна, koziy.es@gmail.com

Барташевський Станіслав Євгенович, кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри транспортних систем і технологій, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» (НТУ «ДП»), Дніпро, Україна, bartashevskiy.s.ye@nmu.one

Анотація. Представлені результати багаторічних досліджень геохімічних особливостей нікелю у нафтах з 36 родовищ основного нафтогазоносного регіону України – Дніпровсько-Донецької западини: Бахмачського, Прилуцького, Краснозаярського, Качалівського, Кременівського, Карайкозовського, Коробочинського, Куличихінського, Ліповодолинського, Монастирищенського, Матлаховського, Малосорочинського, Ново-Миколаївського, Перекопівського, Прокопенківського, Радченковського, Распашновського, Софіївського, Суходолівського, Солонцівського, Солохівського, Талалаївського, Тростянецького, Турутинського, Західно-Харьковцівського, Щуринського, Юр'ївського, Ярошівського, Хухрянського, Сагайдацького №1, Сагайдацького №13, Кибицівського №5, Кибицівського №51, Кибицівського №52, Кибицівського №56, Кибицівського №1. За результатами кореляційного та регресійного аналізів встановлено характер та форми зв'язку між вмістом нікелю у нафтах; ванадію; цинку; хрому; сумарного вмісту V, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Hg, Al; середньої потужності

продуктивного горизонту; значення густини нафти; значення в'язкості нафти; вмісту смоли; щільність пластової води з продуктивного горизонту; вмісту сірки в нафті; марганцю; кобальту; заліза; ртуті; алюмінію; сучасної глибини продуктивного горизонту; сучасної температури продуктивного горизонту; сучасного тиску у продуктивному горизонті; температури початку кипіння нафти; вмісту парафінів; значення мінералізації пластової води із продуктивного горизонту; утримання асфальтенів. Наведені розраховані коефіцієнти кореляції, лінійні парні рівняння регресії та їх графіки між цими параметрами. За результатами кластерного аналізу побудована дендрограма результатів кластеризації зваженим центроїдним методом родовищ по вмісту нікелю у нафтах розглянутих родовищ. Враховуючи статистично значущий характер зв'язків нікелю запропоновано всі геохімічні та геолого-технологічні параметри розділити на групу генетично та/або парагенетично пов'язаних із накопиченням нікелю у нафті та на групу негативно пов'язаних зі збільшенням вмісту нікелю у нафті. На підставі результатів кластеризації зваженим центроїдним методом розроблена перша природна класифікація родовищ за вмістом нікелю у нафтах. Доказано що асфальтени є основними концентраторами нікелю в нафті досліджуваних родовищ. Показано що за результатами кластерного аналізу вибіркові середні значення концентрацій нікелю, що значимо відрізняються між окремими родовищами чи групами родовищ в установлених рядах можна інтерпретувати в термінології якісної оцінки, як: аномально низькі; низькі; нижче середніх; середні; вище середніх; високі; аномально високі. Реалізація такого підходу дає можливість наглядно зіставити та інтерпретувати у геологічних поняттях експериментально отримані усі різномасштабні та різноманітні показники нафтових родовищ.

Ключові слова: нікель, родовища нафти, кластерний аналіз, лінійне рівняння регресії, геохімічні параметри нафти, коефіцієнт кореляції.

Аннотация. Представлены результаты многолетних исследований геохимических особенностей никеля в нефтях из 36 месторождений основного нефтегазоносного региона Украины – Днепроовско-Донецкой впадины: Бахмачского, Прилуцкого, Краснозаярского, Качаловского, Кременовского, Карайкозовского, Коробочкинского, Куличихинского, Липоводинского Перекоповского, Прокопенковского, Радченковского, Распашновского, Софиевского, Суходолевского, Солонцовского, Солоховского, Талалаевского, Тростянецкого, Турутинского, Западно-Харьковцовского, Щуринского, Юрьевского, Ярошовского, Хухрянского, Сагайдацкого, Сагайдацкого 51, Кибицовского №52, Кибицовского №56, Кибицовского №1. По результатам корреляционного и регрессионного анализов установлен характер и формы связи между содержанием никеля в нефти; ванадия; цинка; хрома; суммарного содержания V, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Hg, Al; средней мощности продуктивного горизонта; значение плотности нефти; значение вязкости нефти; содержания смолы; плотность пластовой воды из продуктивного горизонта; содержания серы в нефти; марганца; кобальта; железа; ртути; алюминия; современной глубины продуктивного горизонта; современной температуры продуктивного горизонта; современного давления в продуктивном горизонте; температуры начала кипения нефти; содержания парафинов; значение минерализации пластовой воды из продуктивного горизонта; содержание асфальтенов. Приведены рассчитанные коэффициенты корреляции, линейные четные уравнения регрессии и их графики между этими параметрами. По результатам кластерного анализа построена дендрограмма результатов кластеризации взвешенным центроидным методом месторождений по содержанию никеля в нефтях рассматриваемых месторождений. Учитывая статистически значимый характер связей никеля, предложено все геохимические и геолого-технологические параметры разделить на группу генетически и/или парагенетически связанных с накоплением никеля в нефти и на группу отрицательно связанных с увеличением содержания никеля в нефти. На основании результатов кластеризации взвешенным центроидным методом разработана первая естественная классификация месторождений по содержанию никеля в нефти. Доказано, что асфальтены являются основными концентраторами никеля в нефти исследуемых месторождений. Показано, что по результатам кластерного анализа выборочные средние значения концентраций никеля, значимо отличающиеся между отдельными месторождениями или группами месторождений в установленных рядах, можно интерпретировать в терминологии качественной оценки, как: аномально низкие; низкие; ниже средних; средние; выше средних; высокие; аномально высокие. Реализация такого подхода позволяет наглядно сопоставить и интерпретировать в геологических понятиях экспериментально полученные все разномасштабные и разнообразные показатели нефтяных месторождений.

Ключевые слова: никель, месторождения нефти, кластерный анализ, линейное уравнение регрессии, геохимические параметры нефти, коэффициент корреляции.

The manuscript was submitted 02.10.2021