

© В.В. Ішков^{1,2}, Є.С. Козій¹, М.А. Козар³, А.М. Єрофєєв⁴,
С.Є. Барташевський¹, О.С. Дрешпак¹

¹ Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

² Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна

³ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна

⁴ Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ МЕТАЛІВ У НАФТАХ РОДОВИЩ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ

© V. Ishkov^{1,2}, Ye. Kozii¹, M. Kozar³, A. Yerofieiev⁴,
S. Bartashevskiy¹, O. Dreshpak¹

¹ Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

² Institute of Geotechnical Mechanics named by M. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

³ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

⁴ V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

PECULIARITIES OF THE TOTAL CONTENT OF METALS IN OIL DEPOSITS OF THE DNIPRO-DONETSK DEPRESSION

Мета. Встановити особливості загального вмісту металів у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини та розробити класифікацію родовищ за цим показником.

Методика. Фактологічною основою роботи були результати аналізів вмісту металів у нафтах з 36 родовищ Дніпровсько-Донецької западини. За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу досліджено не менше, ніж 30 зразків нафти з кожного родовища.

Результати. Для оцінки центральної характеристики загального вмісту металів у нафті розглянутих родовищ коректніше використовувати не середнє арифметичне значення, а медіанне. Доведено, що загальний вміст металів у нафтах розглянутих родовищ пов'язаний зворотним кореляційним зв'язком із вмістом смоли, значеннями сучасної температури продуктивного горизонту, сучасної глибини продуктивного горизонту, мінералізації пластової води з продуктивних горизонтів, сучасного тиску в продуктивних горизонтах, густиною пластової води з продуктивних горизонтів; та прямим кореляційним зв'язком із концентраціями нікелю, мангану, меркурію, хрому, ванадію, алюмінію, кобальту, цинку, заліза, парафінів, асфальтенів, сірки та показниками в'язкості нафти, середньої потужності продуктивного горизонту, співвідношення ванадію до нікелю, температурою початку кипіння та густини нафти.

Наукова новизна. Полягає в розробці природної класифікації родовищ нафти за загальним вмістом металів, та встановленні зв'язку цього показника з концентрацією окремих елементів домішок, основних складових нафти та основних геолого – технологічних показників родовищ Дніпровсько-Донецької западини.

Практична значимість. Полягає у встановленні концентрацій та можливості прогнозування загального вмісту металів у нафтах Дніпровсько-Донецької западини, що у свою чергу

надає можливість вирішення низки актуальних завдань практичного спрямування: оцінці металоносності нафт як рудної сировини, оскільки вміст деяких елементів у них іноді перевищує рудні концентрації, тому існує можливість їхнього супутнього промислового вилучення. Отримані результати можуть використовуватися для вирішення еколого-технологічних питань, що обумовлені негативним впливом деяких елементів, що містяться в нафтах, на геологічне середовище, технології видобутку та використовуване обладнання.

Ключові слова: нафта, вміст металів, лінійні рівняння регресії, коефіцієнт кореляції, нафтогенез, нормований вміст, кластерний аналіз, елементи домішки.

Постановка проблеми й аналіз останніх досліджень і публікацій. Пильна увага до проблем накопичення та міграції металів у нафті пов'язана з можливістю їхнього промислового вилучення в процесі переробки нафти та метою подальшої реалізації, як супутньої сировини, актуальними науково-технічними питаннями генезису вуглеводнів, а також можливістю визначення екологічних ризиків використання цієї нафти в якості сировини для виробництва нафтопродуктів і, в першу чергу, бензину та дизельного палива. Як відомо, в різних регіонах світу, метали в мікрокількостях завжди входять до складу нафт. Високий загальний вміст металів є також серйозною проблемою під час переробки нафтової сировини, адже це призводить до незворотної дезактивації каталізаторів у результаті відкладення металів на активній поверхні, блокування порового простору і руйнування структури каталізатора. Окрім цього, неорганічні сполуки металів, що утворюються у ході переробки нафти спричиняють поширення високотемпературної корозії на поверхні обладнання, зниження терміну служби турбореактивних, дизельних і котельних установок; газової корозії активних елементів газотурбінних двигунів і зростання екологічно шкідливих викидів у навколишнє середовище. Разом з тим, метали, в тому числі рідкісні і рідкісноземельні, є цінними супутніми компонентами, вміст яких у нафті та залишках їх переробки може навіть перевищувати їхній вміст в рудних джерелах [1–21]. Однак в Україні, на жаль, промислове виробництво металів з нафтової сировини досі не освоєно, хоча у світовій практиці нафтопереробки є технології, що дають змогу здійснювати супутній видобуток концентратів з високим вмістом різних металів. Зокрема, за кордоном, з нафтової сировини отримують близько 8 % від обсягу загальносвітового виробництва ванадію, а в окремих країнах ця цифра доходить до 20 % (США) [22–29]. Окрім того, присутність і вміст металів у нафті з різних родовищ дає змогу встановлювати закономірності їх міграції та концентрації у вуглеводневих системах. Серед них, зокрема, слід вказати особливо пріоритетні за промисловим та екологічним значенням – ванадій, ртуть, кобальт, нікель, залізо, манган, алюміній, титан, хром та цинк.

Загальна необхідність класифікувати нафти та їхні родовища обумовлена причинами як наукового, так і практичного характеру, тому класифікації мають бути за можливості раціональними, тобто відображати обидва зазначені аспекти. Труднощі у створенні подібних класифікацій пов'язані зі складністю та різноманітністю складу нафти (навіть у різних свердловинах в межах єдиного у геологічному сенсі утворення (нафтогазоносною пастки) та їх деякою варіативністю щодо вмісту металів у процесі видобутку), недостатністю знань про наф-

тогенез, необхідністю вибору з безлічі різних показників оптимальної кількості класифікаційних параметрів, які були б максимально інформативними, тобто містили інформацію про джерела нафтової речовини, характер перетворень у процесі нафтогенезу та геохімічний тип нафти, що утворюється. Враховуючи металоносність нафти, її поділяють на збагачену металами (> 10 ppm) та збіднену (< 1 ppm), а також з переважанням того чи іншого елемента. За вмістом V, Ni та Fe виділяють "ванадієвий" ($V > Ni > Fe$), "залістий" ($Fe > V > Ni$), "нікелевий" ($Ni > Fe > V$) типи [16].

Одну з перших систематизацій нафти, за загальними характеристиками вмісту металів, надав A.J.G. Varwise 1990 року. Він розглянув хімічний склад, фізичні властивості та вміст металів у зразках нафти [24]. Пізніше Є.Ф. Шнюков у 2007 р. із співавторами опублікував дуже цікаву оглядову статтю про вміст ванадію та нікелю в природних нафтах світу [20]. В ній детально розглянуто концентрації присутності важких металів у нафтах у взаємозв'язку з їх генезисом. Через рік А.А. Суханов у 2008 р. розглянув сучасний стан оцінки запасів супутніх компонентів нафти (включно з важкими металами), як джерел високоякісної рідкіснометалевої сировини [18]. У 2010 р. С.П. Якуцені опублікував результати дослідження взаємозв'язку глибинної зональності вуглеводнів та збагаченості нафт важкими елементами домішками [22]. У роботі вказано на наявність кореляційної залежності вмісту важких металів у нафтах з глибиною залягання нафтових покладів. Вже у 2014 р. О.В. Акровета і S.A. Osakwe здійснили аналіз вмісту важких металів у нафтопродуктах з родовищ Нігерії [23]. Авторами зазначено, що високий рівень вмісту важких металів у нафтах може становити серйозну екологічну загрозу. В Україні такі дослідження проводилися у 2013 р. стосовно високосірчаної нафти Прикарпатського прогину [19]. У вказаній роботі 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. Трохи пізніше J.O. Wilberforce провів дослідження вмісту важких металів у сирій нафті, що використовується у медицині [30]. У цій роботі рівень вмісту Cd, Ni, V і Pb був досліджений за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії. За результатами дослідження було встановлено середню концентрацію металів із зазначенням впливу їх на організм людини. Раніше в серії робіт [4–9, 11, 12, 15, 25–28] автори вже розглядали деякі особливості геохімії та розподілу металів у каустобіолітах з родовищ Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ).

Цю роботу присвячено результатам останніх досліджень стосовно особливостей розподілу і загального (сумарного) вмісту металів (Ni, V, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Hg, Al) у нафтах з метою створення об'єктивної (природної) класифікації основних діючих 36 родовищ нафти найбільшого нафтогазоносного регіону України – Дніпровсько-Донецької западини за допомогою кластерного аналізу [1–3]. Варто зазначити, що подібні дослідження раніше не виконувалися, що визначає наукову новизну отриманих результатів. Вирішення такого завдання сприятиме напрацюванню комплексу прогнозних критеріїв скупчень вуглевод-

нів та науковому обґрунтуванню геолого-економічної, технологічної та екологічної оцінки їх використання, що в свою чергу, визначає актуальність та практичну цінність проведених досліджень.

У роботі застосовані статистичні, інформаційні, геохімічні та аналітичні методи дослідження, що ґрунтуються: на широкому охопленні великого фактичного матеріалу по вмісту комплексу металів, які є в нафтах різних родовищ Дніпровсько-Донецької западини, а також встановленні законів розподілу вмісту металів у нафтах та лабораторних досліджень щодо розподілу металів у нафтах для коригування та доказовості результатів природних спостережень.

Мета цієї публікації – встановлення особливостей загального вмісту металів у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини та розробка класифікації родовищ за цим показником.

Матеріали та методи досліджень. Фактологічною основою роботи були результати аналізів вмісту металів у нафтах з 36 родовищ: Бахмачського, Прилуцького, Краснозаярського, Качалівського, Кременівського, Карайкозовського, Коробочкинського, Куличихінського, Липоводолинського, Монастирщенського, Матлаховського, Малосорочинського, Ново-Миколаївського, Перекопівського, Прокопенківського, Радченківського, Розпашнівського, Софіївського, Суходолівського, Солонцівського, Солохівського, Талалаївського, Тростянецького, Турутинського, Харьковцівського, Щуринського, Юр'ївського, Ярошівського, Хухрянського, Сагайдацького № 1, Сагайдацького № 13, Кибицівського № 5, Кибицівського № 51, Кибицівського № 52, Кибицівського № 56, Кибицівського № 1. Ці родовища обрані за принципами наявності максимальної повноти геохімічної інформації, їх знаходження у різних нафтогазоносних районах ДДЗ, різного складу нафтової системи, різних геологічних типів пасток, різної структури родовищ та різного віку порід нафтових колекторів. Таким чином, дані родовища, на наш погляд, є достатньо представницькими для Дніпровсько-Донецької западини.

Дослідження не менше, ніж 30 зразків нафти з кожного родовища на вміст металів проводилися за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу на енерго-дисперсійному спектрометрі "Спрут" СЕФ 01. Час накопичення спектра 600 с. Аналітик – А.М. Єрофеев. Підготовка і проведення аналізу проводилися за стандартом АСТМ Д 4927 – "Визначення елементного складу компонентів масливих матеріалів методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії з дисперсією за довжиною хвилі". Стандартними зразками металічних домішок слугували такі зразки: РМ 23 (ДСЗУ 022.122-00) МСО 0243:2001 з атестованими значеннями Cd, Mn, Pb, Zn; РМ 24 (ДСЗУ 022.123-00) МСО 0244:2001 з атестованими значеннями Fe, Co, Cu, Ni; РМ 26 (ДСЗУ 022.125-00) МСО 0246:2001 з атестованими значеннями V, Mo, Ti, Cr.

Таким чином, з кожного з 36 родовищ аналізувалися не менше як 30 проб нафти відібраних зі свердловин протягом п'яти років їх експлуатації. Потім значення загального вмісту металів та всіх інших геолого-технологічних показників нормувалися за формулою:

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

де: $X_{i \text{ норм.}}$ – нормоване одиничне значення показника проби нафти з конкретного родовища; X_i – одиничне значення показника проби нафти з конкретного родовища; $X_{i \text{ min}}$ – мінімальне значення показника проби нафти з конкретного родовища; $X_{i \text{ max}}$ – максимальне значення показника проби нафти з конкретного родовища.

Таким чином розраховані нормовані значення показників проб нафти з кожного родовища оброблялися за допомогою програми STATISTICA 11.6, у якій виконувався розрахунок описових статистик, кореляційний, регресійний, кластерний аналізи та графічна візуалізація результатів виконаних досліджень.

Результати досліджень. Середній загальний вміст металів у нафті розглянутих родовищ становить $52,594 \pm 7,492$ ppm при довірчому інтервалі 0,95, вибіркова дисперсія 2020,55, стандартне відхилення 44,95, медіанне значення відповідає 45,54ppm, ексцес дорівнює 6,86, асиметричність 2,233.

Відповідно до результатів тестів Колмогорова-Смірнова, Ліллієфорса, згоди хі-квадрат Пірсона та Шапіро-Уїлка розподіл значень середнього загального вмісту металів у вибірці нафт всіх розглянутих родовищ не відповідає логнормальному чи нормальному закону розподілу. Гістограму розподілу нормованого загального вмісту металів наведено на рис. 1.

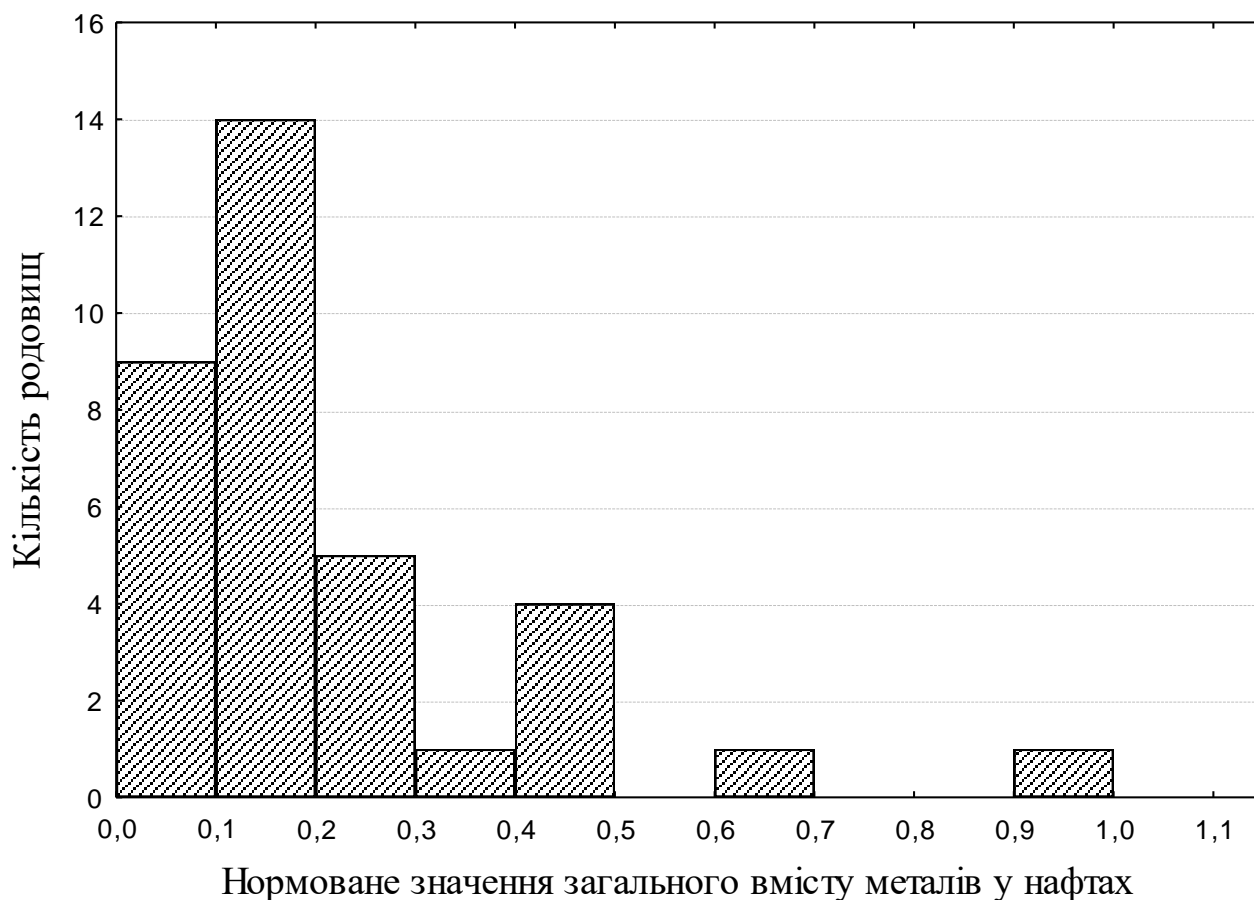


Рис. 1. Гістограма розподілу нормованого загального вмісту металів у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини

У той самий час, для вибірок із проб нафти з окремих родовищ спостерігається більш складніша картина. Так виявилось, що для більшості родовищ (88% випадків розглянутих вибірок) щільність розподілу загального вмісту металів відповідає логнормальному закону, а в інших – нормальному закону.

Встановлення закону розподілу має велике генетичне значення, оскільки умови виникнення нормального та логнормального законів розподілу обумовлені реалізацією різних механізмів формування. Якщо дана величина формується, як результат впливу кількох зіставних за інтенсивністю факторів, то результатом такого процесу (відповідно до центральної граничної теореми) буде нормальний розподіл. Логнормальний розподіл формується внаслідок впливу кількох факторів, які суттєво відрізняються за своїм впливом на кінцевий результат.

Стосовно обговорюваних геохімічних процесів логнормальний розподіл можна очікувати, якщо концентрація загального вмісту металів є результатом декількох механізмів або стадій збагачення або/і збіднення їх вмісту, що істотно розрізняються за своєю дією, при переважному впливі одного з них у процесі онтогенезу нафти. Нормальний розподіл характерний для геохімічних процесів, які протікають під впливом кількох чинників близьких за своїм внеском у кінцевий результат.

Мінімальний середній загальний вміст металів дорівнює 5,9033 ppm для нафти Кременівського родовища, а максимальне середнє значення цього показника в 233,9603 ppm характеризує нафту Краснозаярського родовища. Слід зазначити, що з невідповідності щільності розподілу вибіркової сукупності нормальному закону, оцінку її центральної (чи середньої) характеристики коректніше виконувати використовуючи не середнє арифметичне значення, а медіанне.

За результатами кореляційного та регресійного аналізу та з урахуванням шкали Чедока в пробах нафти з розглянутих родовищ встановлено наявність дуже слабкого зворотного кореляційного зв'язку загального вмісту металів та смоли (коефіцієнт кореляції -0,05), сучасної температури продуктивного горизонту (коефіцієнт кореляції -0,09), сучасної глибини продуктивного горизонту (коефіцієнт кореляції -0,16, графік рівняння регресії наведено на рис. 2), мінералізації пластової води з продуктивних горизонтів (коефіцієнт кореляції -0,18), значень сучасного тиску в продуктивних горизонтах (коефіцієнт кореляції -0,21); дуже слабкого прямого зв'язку загального вмісту металів і нікелю (коефіцієнт кореляції 0,01), парафінів (коефіцієнт кореляції 0,02), значень в'язкості нафти (коефіцієнт кореляції 0,03), асфальтенів (коефіцієнт кореляції 0,06), середньої потужності продуктивного горизонту (коефіцієнт кореляції 0,08), співвідношення ванадію до нікелю (коефіцієнт кореляції 0,15), мангану (коефіцієнт кореляції 0,19) та сірки (коефіцієнт кореляції 0,24, графік рівняння регресії наведено на рис. 3); слабкого зворотного кореляційного зв'язку між загальним вмістом металів і густиною пластової води з продуктивних горизонтів (коефіцієнт кореляції -0,36, графік рівняння регресії наведено на рис. 4); слабкого прямого кореляційного зв'язку між загальним вмістом металів і температурою по-

чатку кипіння (initial boiling point) (коефіцієнт кореляції 0,32, графік рівняння регресії наведено на рис. 5); меркурію (коефіцієнт кореляції 0,42), алюмінію (коефіцієнт кореляції 0,42), хрому (коефіцієнт кореляції 0,44), ванадію (коефіцієнт кореляції 0,45), кобальту (коефіцієнт кореляції 0,46); середнього прямого кореляційного зв'язку між загальним вмістом металів і значеннями густини нафти (коефіцієнт кореляції 0,51, графік рівняння регресії наведено на рис. 6) та вмістом цинку (коефіцієнт кореляції 0,53); високого прямого кореляційного зв'язку загального вмісту металів та заліза (коефіцієнт кореляції 0,71, графік рівняння регресії наведено на рис. 7).

Розраховані лінійні рівняння регресії відповідно вказані нижче (табл.).

Таблиця

Лінійні рівняння регресії між загальним вмістом металів та геохімічними й геолого-технологічними параметрами нафти

Рівняння регресії	Параметри регресії
1	2
$Me_{total} = 0,2175 - 0,0517 \cdot Re_{oil};$	між загальним вмістом металів і смоли у нафтах
$Me_{total} = 0,2313 - 0,0636 \cdot T;$	між загальним вмістом металів і сучасною температурою у горизонті
$Me_{total} = 0,2621 - 0,011 \cdot h;$	між загальним вмістом металів і глибиною розробки
$Me_{total} = 0,2738 - 0,1436 \cdot M_{layered\ water};$	між загальним вмістом металів і мінералізацією пластової води
$Me_{total} = 0,2804 - 0,144 \cdot P;$	між загальним вмістом металів і показниками тисків
$Me_{total} = 0,1937 + 0,0768 \cdot Ni;$	між загальним вмістом металів і нікелю у нафтах
$Me_{total} = 0,2012 + 0,0205 \cdot C;$	між загальним вмістом металів і парафінів у нафтах
$Me_{total} = 0,1994 + 0,0248 \cdot \eta_{oil};$	між загальним вмістом металів і значеннями в'язкості нафти
$Me_{total} = 0,1968 + 0,518 \cdot A;$	між загальним вмістом металів і асфальтенів у нафтах
$Me_{total} = 0,1979 + 0,0964 \cdot m;$	між загальним вмістом металів і потужністю покладів
$Me_{total} = 0,1933 + 0,0083 \cdot V/Ni;$	між загальним вмістом металів і співвідношенням ванадію до нікелю
$Me_{total} = 0,1652 + 0,19 \cdot Mn;$	між загальним вмістом металів і мангану у нафтах

Продовження табл.

1	2
$Me_{total} = 0,1635 + 0,1725 \cdot S;$	між загальним вмістом металів і сірки у нафтах
$Me_{total} = 0,3664 - 0,2502 \cdot \rho_{\text{layered water}};$	між загальним вмістом металів і густиною пластової води
$Me_{total} = 0,0115 + 0,3193 \cdot T_{\text{init. boil. point}};$	між загальним вмістом металів і температурами початку кипіння нафти
$Me_{total} = 0,1607 + 0,3615 \cdot Hg;$	між загальним вмістом металів і меркурію
$Me_{total} = 0,1558 + 0,3116 \cdot Al;$	між загальним вмістом металів і алюмінію у нафтах
$Me_{total} = 0,1582 + 0,3154 \cdot Cr;$	між загальним вмістом металів і хрому у нафтах
$Me_{total} = 0,1506 + 0,3106 \cdot V;$	між загальним вмістом металів і ванадію у нафтах
$Me_{total} = 0,1614 + 0,3346 \cdot Co;$	між загальним вмістом металів і кобальту у нафтах
$Me_{total} = 0,0243 + 0,4225 \cdot \rho_{\text{oil}};$	між загальним вмістом металів і значеннями густини нафт
$Me_{total} = 0,0932 + 0,3963 \cdot Zn;$	між загальним вмістом металів і цинку у нафтах
$Me_{total} = 0,1467 + 0,8009 \cdot Fe;$	між загальним вмістом металів і заліза у нафтах

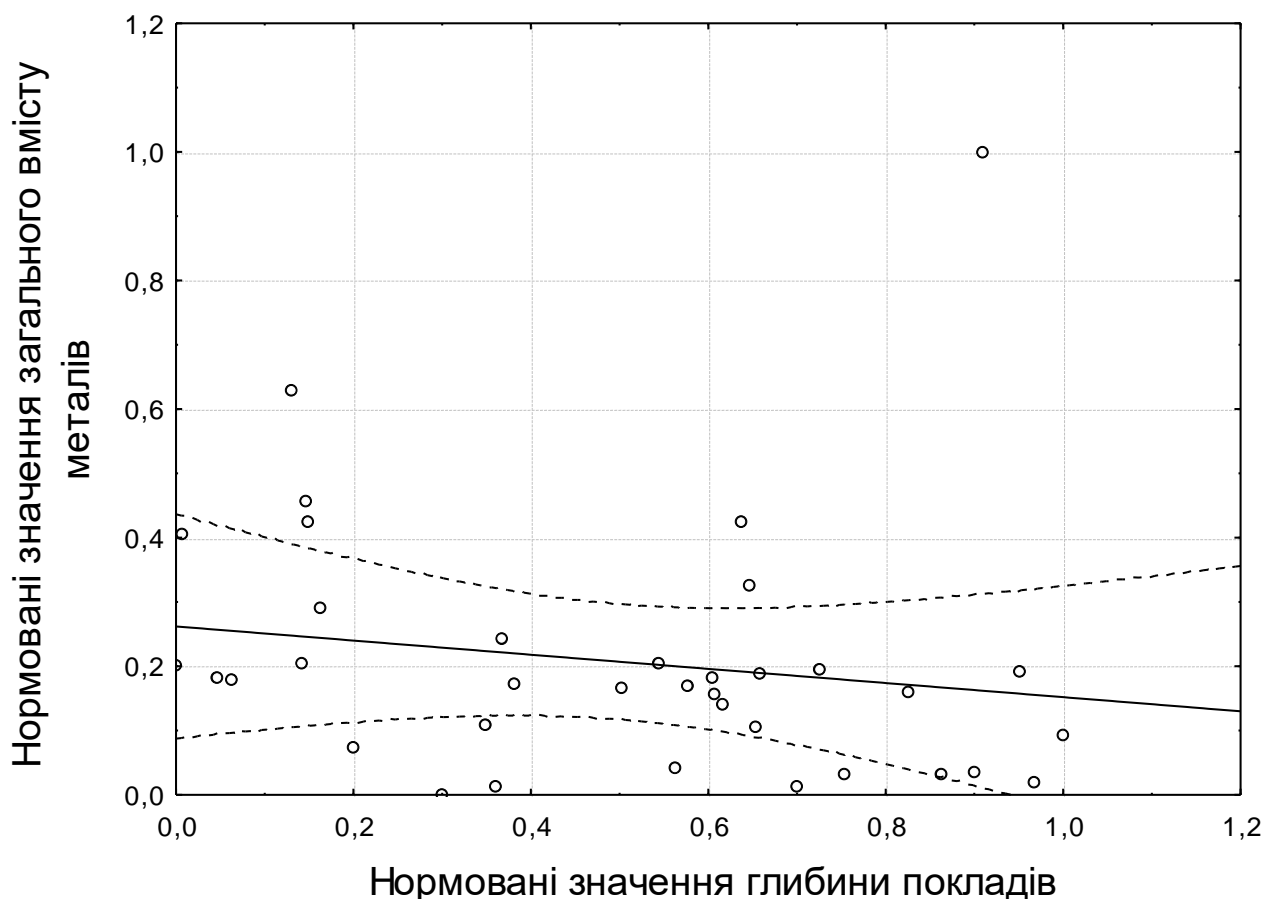


Рис. 2. Графік рівняння регресії між загальним вмістом металів у нафтах і сучасною глибиною покладів

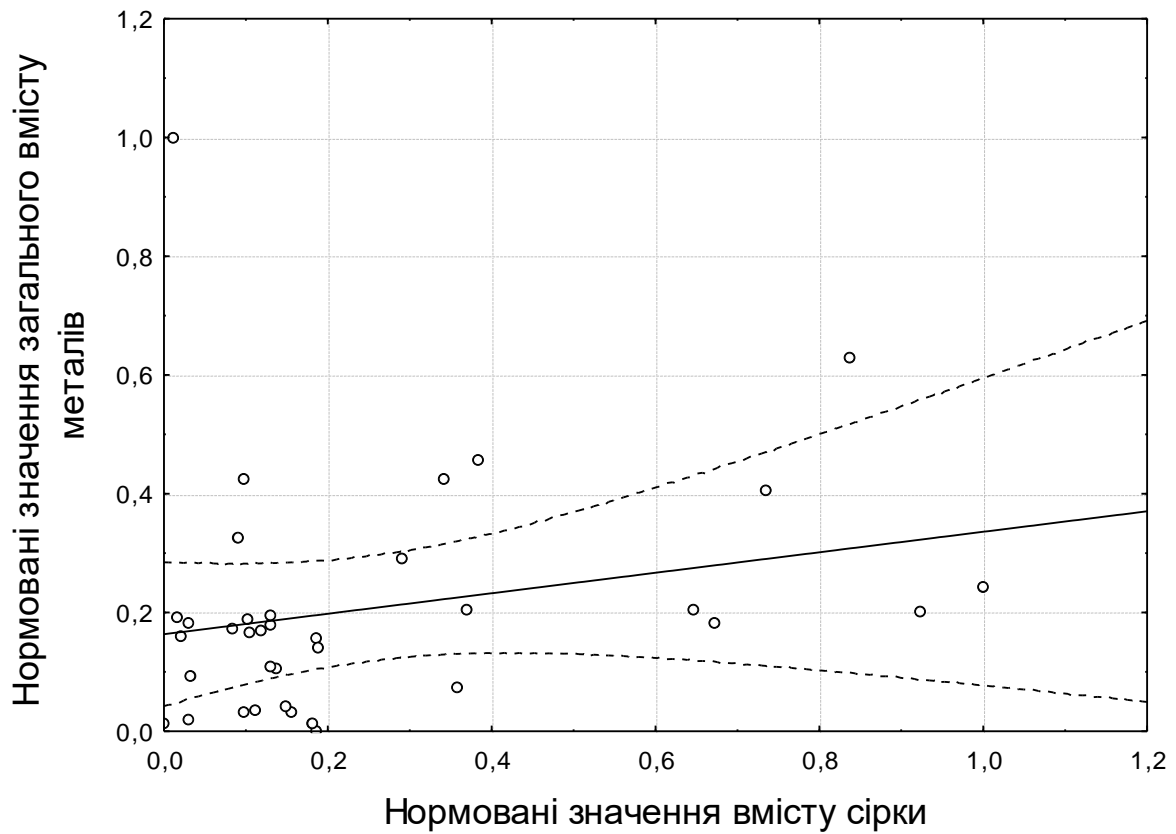


Рис. 3. Графік рівняння регресії між загальним вмістом металів у нафтах і сіркою

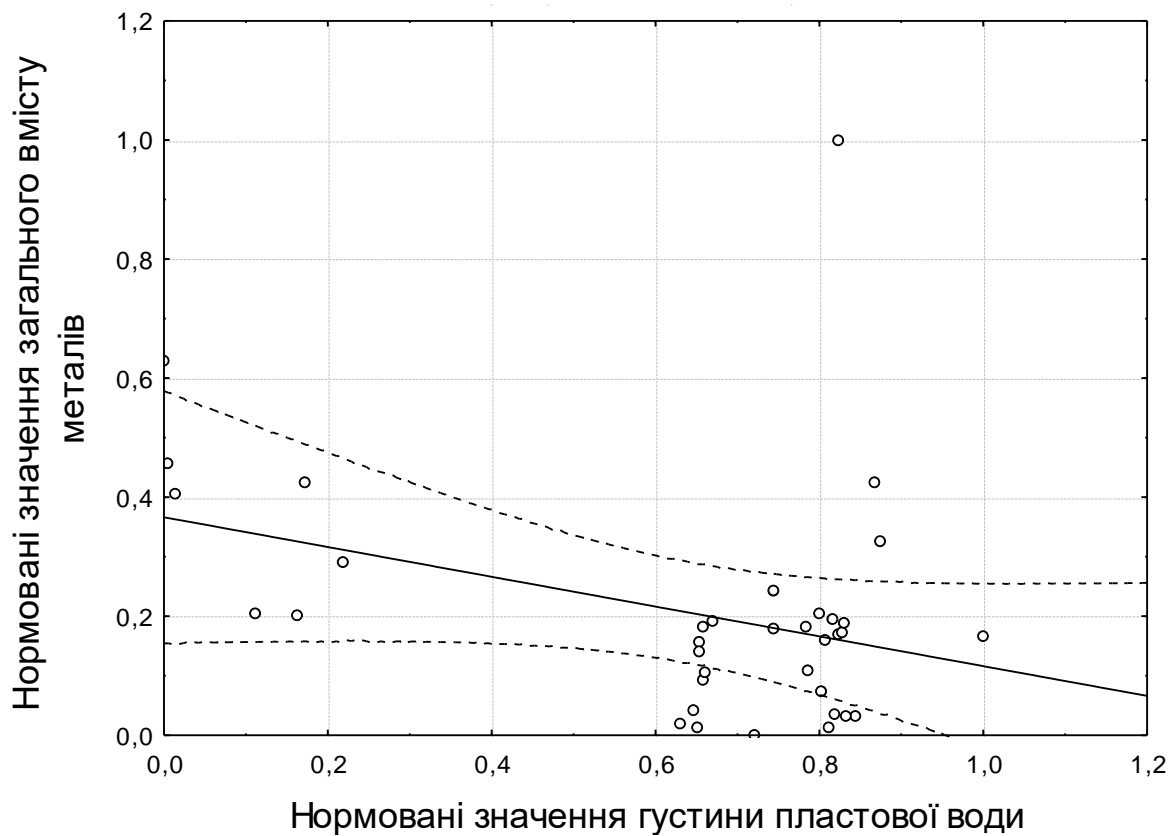


Рис. 4. Графік рівняння регресії між загальним вмістом металів у нафтах і густиною пластової води

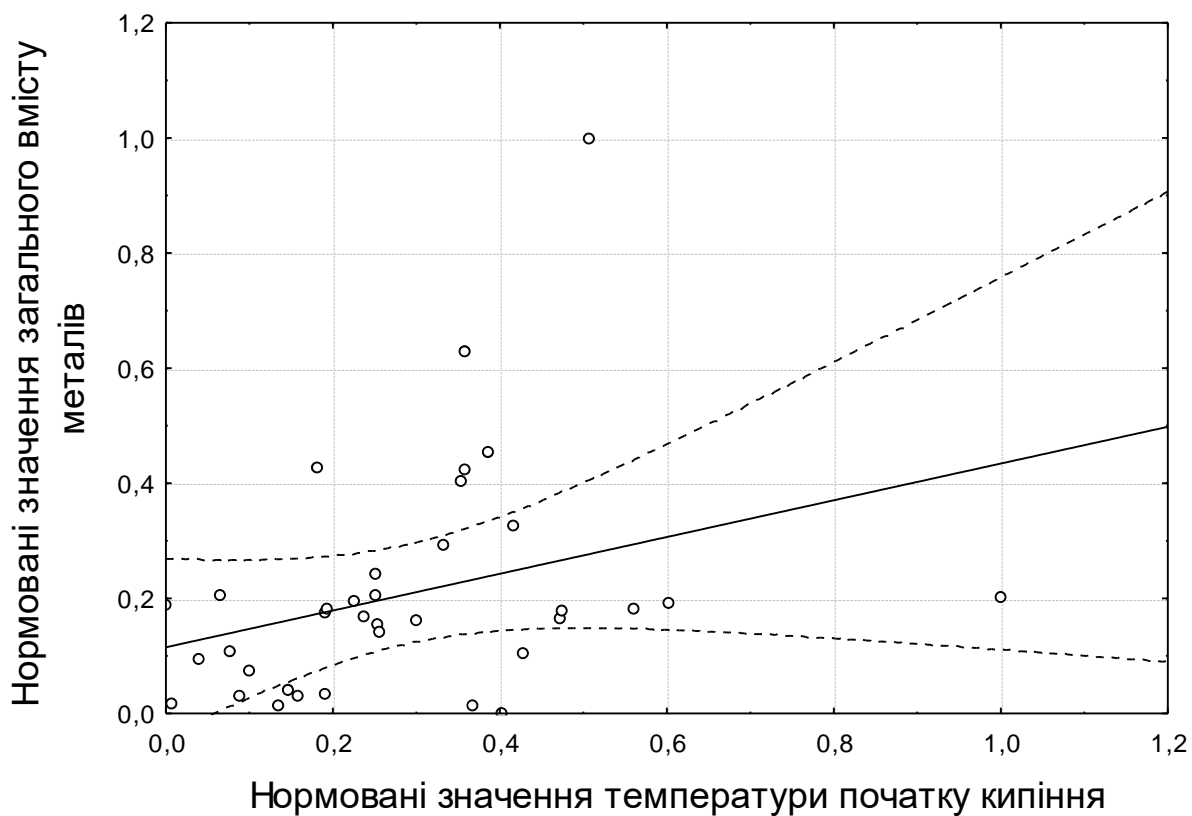


Рис. 5. Графік рівняння регресії між загальним вмістом металів у нафтах і температурою початку її кипіння

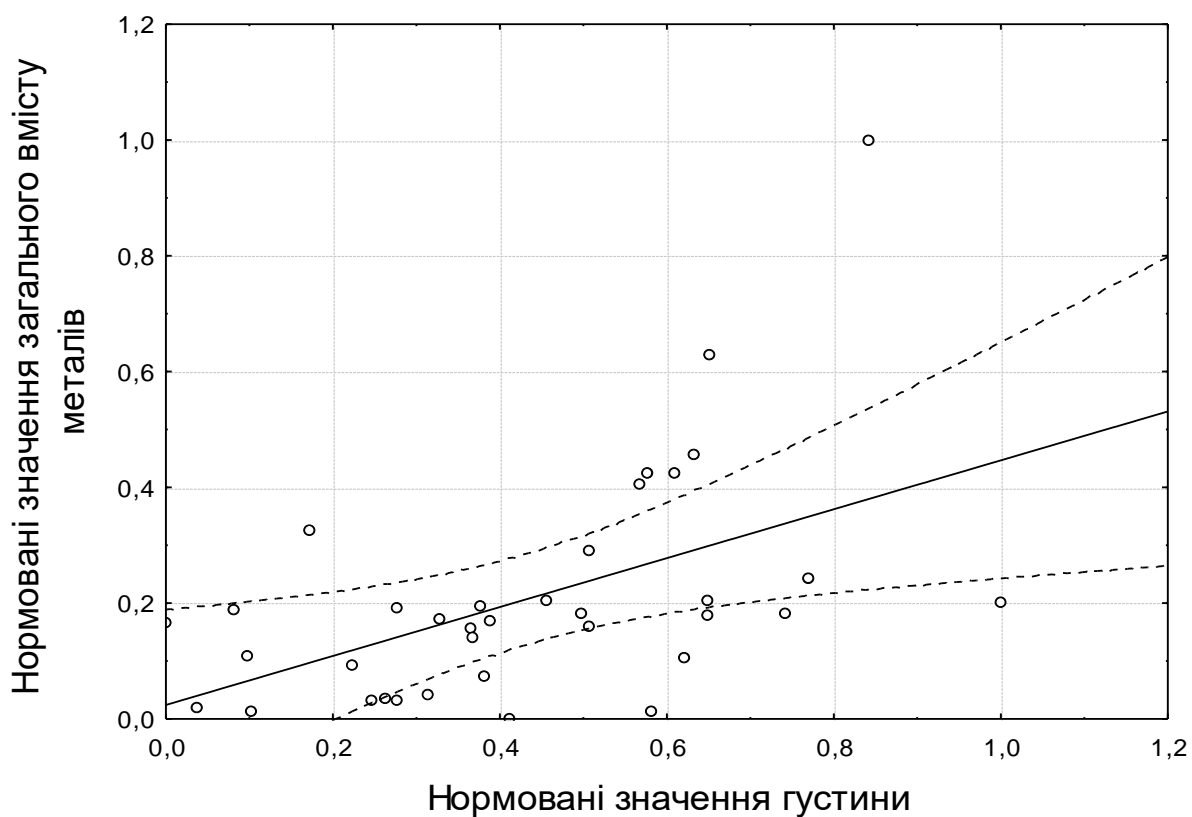


Рис. 6. Графік рівняння регресії між загальним вмістом металів у нафтах і густиною нафти

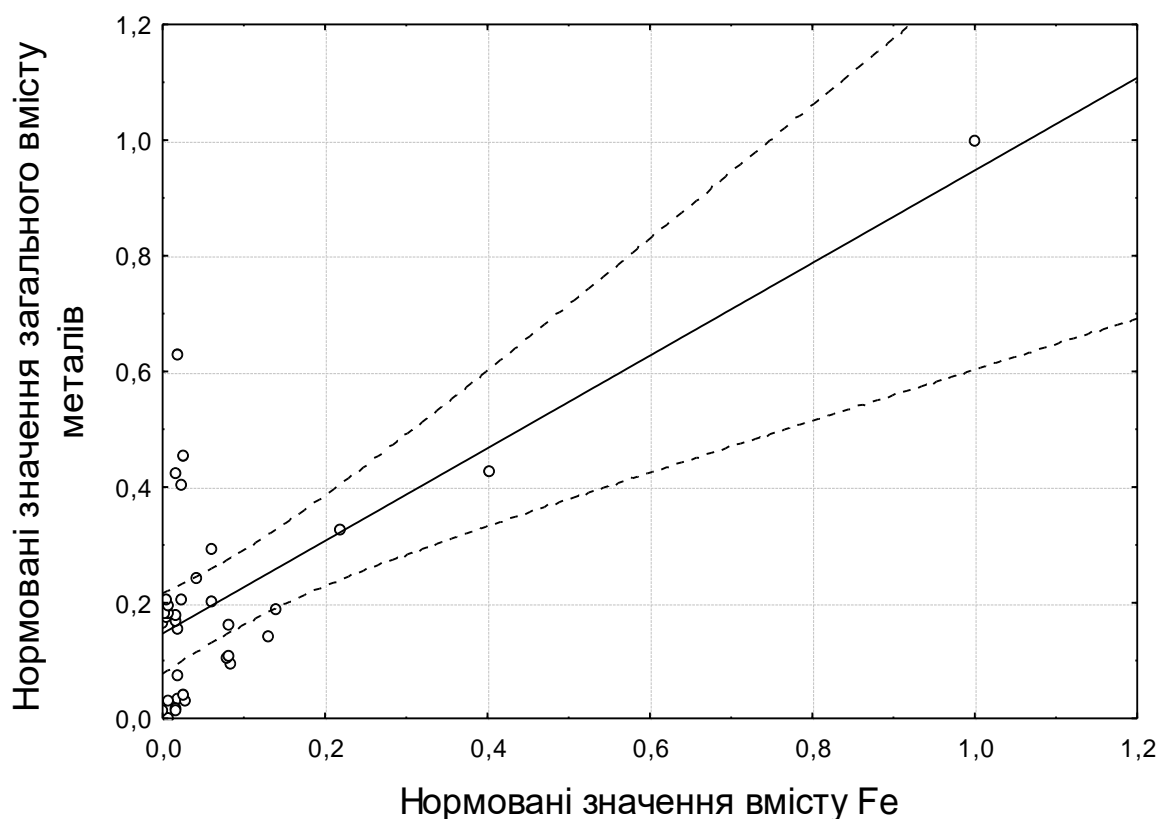


Рис. 7. Графік рівняння регресії між загальним вмістом металів у нафтах і вмістом заліза

В результаті попередніх досліджень [1, 3] було обґрунтовано метод зваженого центроїдного кластерного аналізу, як найбільш оптимального для розробки класифікації родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини за концентрацією елементів-домішок максимально вільною від суб'єктивного підходу дослідників. У процесі його реалізації була побудована дендрограма (рис. 8), яка відбиває взаємну природну ієрархію розглянутих родовищ за загальним вмістом металів.

Під час кластеризації родовищ Дніпровсько-Донецької нафтогазоносною області за загальним вмістом розглянутих металів у нафтах (рис. 8) відмічено сім кластерів: 1.1.1.1, 1.1.1.2, 1.1.2.1.1, 1.1.2.1.2, 1.1.2.2, 1.2, 2. Кластер 1.1.1.1 об'єднує родовища: Кременівське, Щуринське, Малосорочинське, Тростянецьке, Перекопівське, Софіївське, Липоводолинське та Солохівське з аномально низьким загальним вмістом металів від 5,9 ppm (Кременівське родовище) до 14,97 ppm (Солохівське родовище), за середньої концентрації за кластером 10,79 ppm. Кластер 1.1.1.2 сформований родовищами: Прилуцьким, Карайкозівським, Куличихінським та Турутинським з низьким значенням вмісту від 22,43 ppm (Прилуцьке родовище) до 30,0 ppm (Турутинське родовище), за середнього значення цього показника по кластеру 27,15 ppm. Кластер 1.1.2.1.1 представлений єдиним Солонцівським родовищем із значеннями нижче середніх 37,78 ppm. Середній вміст мають родовища: Бахмачське, Качалівське, Коробочкинське, Монастирщенське, Ново-Миколаївське, Радченківське, Юр'ївське, Суходолівське, Талалаївське, Ярошівське, Сагайдацьке № 13, Хухрянське і Кибицівське № 52 кластера 1.1.2.1.2 із значеннями 41,04 ppm (Бахмачське родовище) – 52,04 ppm

(родовище Кибицівське № 52), за середнього вмісту по кластеру – 46,94 ppm. Кластер 1.1.2.2 складений тільки Прокопенківським родовищем із концентраціями вище середнього 60,24 ppm. Високий загальний вміст металів мають нафти родовищ: Сагайдацького № 1, Розпашнівського, Кибицівського № 5, Кибицівського № 56, Матлахівського та Кибицівського № 1 кластера 1.2 із значеннями 71,73 ppm (родовище Сагайдацьке № 1) – 108,2 ppm (родовище Кибицівське № 1), при середньому вмісту по кластеру 93,49 ppm.

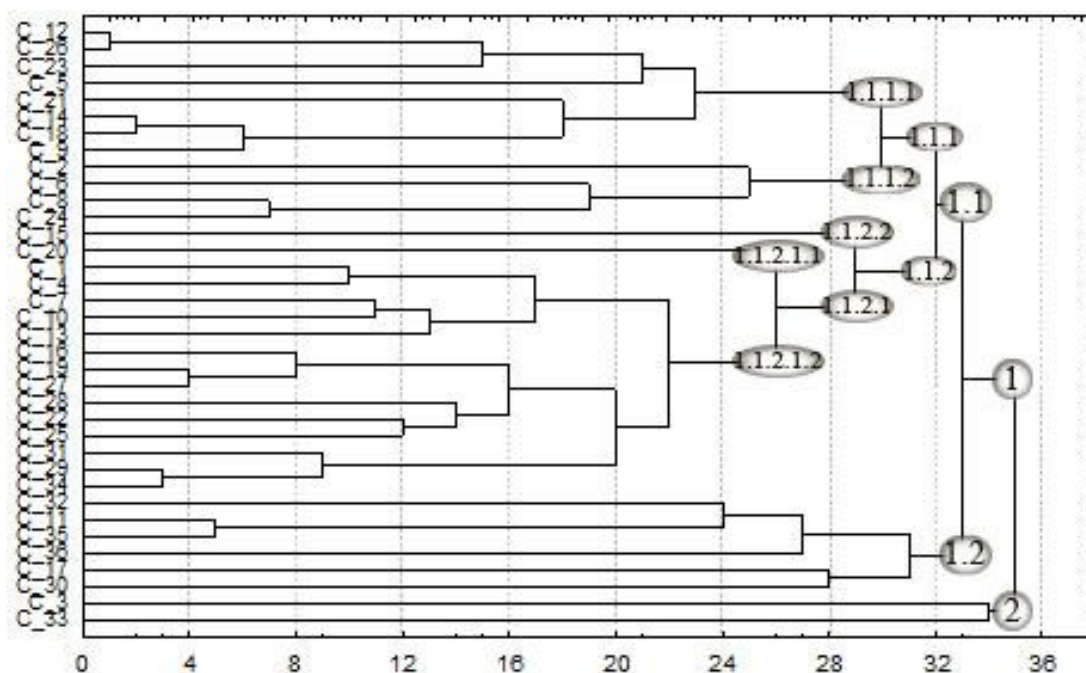


Рис. 8. Дендрограма результатів кластеризації зваженим центроїдним методом родовищ за загальним вмістом розглянутих металів у нафтах. Умовні позначення: 1, 2, 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 2.3 – кластери; С_1 – Бахмачське родовище, С_2 – Прилуцьке родовище, С_3 – Краснозаярське родовище, С_4 – Качалівське родовище, С_5 – Кременівське родовище, С_6 – Карайкозівське родовище, С_7 – Коробочкинське родовище, С_8 – Куличихінське родовище, С_9 – Липоводолинське родовище, С_10 – Монастирщанське родовище, С_11 – Матлахівське родовище, С_12 – Малосорочинське родовище, С_13 – Ново-Миколаївське родовище, С_14 – Перекопівське родовище, С_15 – Прокопенківське родовище, С_16 – Радченківське родовище, С_17 – Розпашнівське родовище, С_18 – Софіївське родовище, С_19 – Суходолівське родовище, С_20 – Солонцівське родовище, С_21 – Солохівське родовище, С_22 – Талалаївське родовище, С_23 – Тростянецьке родовище, С_24 – Турутинське родовище, С_25 – Харківцівське родовище, С_26 – Щуринське родовище, С_27 – Юр’ївське родовище, С_28 – Ярошівське родовище, С_29 – Хухрянське родовище, С_30 – Сагайдацьке № 1 родовище, С_31 – Сагайдацьке № 13 родовище, С_32 – Кибицівське № 5 родовище, С_33 – Кибицівське № 51 родовище, С_34 – Кибицівське № 52 родовище, С_35 – Кибицівське № 56 родовище, С_36 – Кибицівське № 1 родовище

Аномально високий загальний вміст металів у нафтах представлений родовищами Кибицівським № 51 і Краснозаярським кластера 2 із значеннями концентрації, відповідно, 148,33 – 233,96 ppm, за середнього показника за кластером 191,15 ppm.

У роботі [3] висловлюється думка, що присутність у нафтах таких "абіогенних елементів", як Al і Hg свідчить про участь у нафтогенезі глибинних флюїдів. М.А. Лур'є й Ф.К. Шмідт [14] на великому фактичному матеріалі переконливо аргументують вплив глибинних газиво-рідких потоків мантійного походження на вміст S в нафтах. Є.Ф. Шнюков із співавторами [20], особливу увагу приділили концентраціям у нафтах ванадію та нікелю, не лише як основи для вирішення промислово-екологічних та економічних питань розробки нафтових родовищ, але й для фундаментальних наукових розробок у галузі її походження. Вони обґрунтували геохімічно тотожне ставлення V/Ni як єдине достовірне свідчення генетичної кривості природних нафт, тобто їхнє походження лише з одного й того самого джерела. Водночас автори [20] відзначають, що співвідношення цих елементів має три рівня: $< 0,1$; $0,1 — 1,0$; $> 1,0$. Рівень $> 1,0$, на їхню думку, відповідає осередкам "глибинного, небіотичного нафтогазоутворення з властивою лише їм здатністю продукувати генетично споріднені нафти протягом майже 500 млн р." [20].

Отже, є всі підстави інтерпретувати та оцінювати інформативність результатів виконаних кластерних аналізів по кожному із родовищ, принаймні у генетичних поняттях.

Внесок окремих металів у їх середній загальний вміст у нафтах розрахований по пробам з усіх родовищ розподіляється таким чином: заліза 32,75%, алюмінію 27,82%, нікелю 13,98%, ванадію 11,63%, хрому 4,77%, цинку 4,05%, меркурію 1,72%, мангану 1,66%, кобальту 1,62%. При інтерпретації результатів досліджень треба враховувати що сумарний внесок двох металів: заліза і алюмінію у інтегрованого показника «середнього загального вмісту металів» становить 60,57%. З урахуванням ще вкладів вмісту нікелю та ванадію досягає 86,18%. Таким чином можна стверджувати, що головними мікроелементами у складній системі нафт з родовищ ДДЗ є залізо, алюміній, нікель та ванадій, при домінуючій ролі заліза і алюмінію. Це дає підставу загалом віднести нафти родовищ Східного нафтогазового регіону України до залізистого типу, але треба враховувати, що ця загальна картина при розгляді конкретних родовищ суттєво ускладнюється. Зазначимо, що і аналіз біологічних, хімічних та геохімічних особливостей головних мікроелементів, які переважають у середньому складі показника «загальний вміст металів» показує їх суттєві розбіжності. В свою чергу це призводить до істотних проблем при тлумаченні отриманих результатів у генетичному сенсі.

Висновки. Аналіз результатів виконаних досліджень дає змогу сформулювати такі основні висновки: 1. Встановлено, що середній загальний вміст металів у нафті розглянутих родовищ становить $52,594 \pm 7,492$ ppm при довірчому інтервалі 0,95, вибіркова дисперсія 2020,55, стандартне відхилення 44,95, медіанне значення відповідає 45,54 ppm, ексцес дорівнює 6,86, асиметричність

2,233. Відповідно до результатів тестів Колмогорова-Смірнова, Ліллієфорса, згоди χ^2 -квадрат Пірсона та Шапіро-Уїлка розподіл значень середнього загального вмісту металів у вибірці нафт всіх розглянутих родовищ не відповідає логнормальному чи нормальному закону розподілу та має полімодальний характер. Таким чином, для оцінки центральної характеристики загального вмісту металів у нафті розглянутих родовищ коректніше використовувати не середнє арифметичне значення, а медіанне. 2. Доведено, що загальний вміст металів у нафтах розглянутих родовищ пов'язаний зворотним кореляційним зв'язком із: вмістом смоли, значеннями сучасної температури продуктивного горизонту, сучасної глибини продуктивного горизонту, мінералізації пластової води з продуктивних горизонтів, сучасного тиску в продуктивних горизонтах, густиною пластової води з продуктивних горизонтів; та прямим кореляційним зв'язком із: концентраціями нікелю, мангану, меркурію, хрому, ванадію, алюмінію, кобальту, цинку, заліза, парафінів, асфальтенів, сірки та показниками в'язкості нафти, середньої потужності продуктивного горизонту, співвідношення ванадію до нікелю, температурою початку кипіння (initial boiling point) та густини нафти. 3. Враховуючи, що концентрація металів у складі нафти з родовищ Дніпровсько-Донецької западини є геохімічним індикатором їх загального онтогенезу то показник «загальний вміст металів» потребує подальшого розгляду та інтерпретації у генетичних поняттях.

Наукова важливість отриманих результатів полягає в розробці природної класифікації родовищ нафти за загальним вмістом металів та встановленні зв'язку цього показника з концентрацією окремих елементів домішок, основних складових нафти та основних геолого-технологічних показників родовищ Дніпровсько-Донецької западини. **Основна практична цінність** виконаних досліджень полягає у встановленні концентрацій та можливості прогнозування загального вмісту металів у нафтах ДДЗ, що у свою чергу надає можливість вирішення таких актуальних завдань практичного спрямування: - **низки промислово-сировинних питань**, які базуються на оцінці металоносності нафт як рудної сировини, оскільки вміст деяких елементів у них іноді перевищує рудні концентрації, тому існує можливість їхнього супутнього промислового вилучення з побічних продуктів під час процесів їхньої переробки; - **технологічних питань**, що обумовлені негативним впливом деяких елементів, що містяться в нафтах, на геологічне середовище, технології видобутку та використовуване обладнання у ході їх видобування та переробки.

Перелік посилань

1. Єрофєєв, А. М., Ішков, В. В., Козій, Е. 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 ДонНТУ. Серія Гірничо-Геологічна*, 1–2(25–26), 83-93.
[https://doi.org/10.31474/2073-9575-2021-1\(25\)-2\(26\)-83-93](https://doi.org/10.31474/2073-9575-2021-1(25)-2(26)-83-93)
2. Єрофєєв А.М., Ішков В.В., & Козій Є.С. (2021). Вплив основних геолого-технічних показників Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіїв-

- ського родовищ на вміст ванадію у нафті. *Український гірничий форум: Матеріали між-нар. наук.-техн. конф.*, 177-185.
3. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., & Bartashevskiy, S.Ye. (2021). Geochemical features of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, 160, 17-30.
 4. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті k₅ шахти «Капітальна» Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. *Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки*, 25 (1(36)), 214-227.
[https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1\(36\).205180](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1(36).205180)
 5. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₇^н шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісн. Київ. нац. ун-ту. Геологія*, 79(4), 59-66.
<https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
 6. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₁₀^в шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 133, 213-227.
 7. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2021). Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k₅ шахти "Капітальна", *Донбас. Мінералогічний журнал*, 43(4), 73-86.
<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>
 8. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2013). Новые данные о распределении токсичных и потенциально токсичных элементов в угле пласта с₆^н шахты "Терновская" Павлоград-Петропавловского геолого-промышленного района. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*, 41, 201-208.
 9. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2014). О распределении золы, серы, марганца в угле пласта с₄ шахты "Самарская" Павлоград-Петропавловского геолого-промышленного района. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*, 44, 178-186.
 10. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2014). О классификации угольных пластов по содержанию токсичных элементов с помощью кластерного анализа. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*, 45, 209-221.
 11. Козій, Є.С. (2017). Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₁₀^в шахти «Сташкова» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 132, 157-172.
 12. Козій, Є.С. (2018). Миш'як, берилій, фтор і ртуть у вугіллі пласта с₈^в шахти "Дніпровська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Дніпропетровського ун-ту. Геол., географ.*, 26(1), 113-120.
<https://doi.org/10.15421/111812>
 13. Козій, Є.С., & Ішков, В.В. (2017). Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів. *Зб. наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 136, 74-86.
 14. Лурье, М.А., & Шмидт, Ф.К. (2018). О классификации нефтей. Сернистость как генетический классификационный показатель. *Нефть и газ*, 4, 115-121.
 15. Нестеровський, В.А., Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Токсичні і потенційно токсичні елементи у вугіллі пласта с₈^н шахти «Благодатна» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 88(1), 17-24.
<http://doi.org/10.17721/1728-2713.88.03>
 16. Нукенов, Д.Н., & Пунанова, С.А. (2001). Металлы в нефтях и перспективы добычи ванадия в нефтях Бузачинского свода Туранской платформы. *Современные проблемы геологии нефти и газа*, 347-353.

17. Пунанова, С.А. (2020). Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации – от гипотезы Д.И. Менделеева до наших дней. *Георесурсы*, 22(2), 45-55.
<https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.45-55>
18. Суханов, А.А., & Петрова, Ю.Э. (2008). Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 3, 1-11.
19. Хлібишин, Ю. Я., Шакір Абд Ал-Амері М., Гринишин, О.Б., & Почапська, І.Я. (2013). Дослідження дистилатної частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, 761, 462-465.
20. Шнюков, Е.Ф., Гожик, П.Ф., & Краюшкин, В.А. (2007). Ванадий и никель в природных нефтях Азии, Африки, Европы, Северной и Южной Америки. *Допов. НАН України*, 3, 137-141.
21. Шпирт, М.Я., Нукунов, Д.Н., Пунанова, С.А., & Висалиев, М.Я. (2013). Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых. *Химия твердого топлива*, 2, 3-8.
22. Якуцени, С.П. (2010). Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 5(2), 1-7.
23. Akroveti, O.V., & Osakwe, S.A. (2014). Determination of Heavy Metal Contents in Refined Petroleum. *IOSR J. of Applied Chemistry*, 7(6), 1-2.
24. Barwise, A.J.G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy Fuels*, 4(6), 647-652.
25. Ishkov, V. V., Kozii Ye. S., & Lozovoi A. L. (2013). Definite peculiarities of toxic and potentially toxic elements distribution in coal seams of Pavlograd-Petropavlovka region. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*, 42, 18-23.
26. 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*, 29(4), 722-730.
<https://doi.org/10.15421/112065>
27. Kozii, Ye.S. (2021). Arsenic, mercury, fluorine and beryllium in the c₁ coal seam of the Blahodatna mine of Pavlohrad-Petropavlivka geological and industrial area of Western Donbas. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, 159, 58-68.
<https://doi.org/10.15407/geotm2021.159.058>
28. Kozii, Ye.S. (2021). Toxic elements in the c₁ coal seam of the Blahodatna mine of Pavlohrad-Petropavlivka geological and industrial area of Donbas. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, 158, 103-116.
<https://doi.org/10.15407/geotm2021.158.103>
29. Raja, B.V.R. (2007). Vanadium market in the world. *Steelworld*, 13(2), 19-22.
30. Wilberforce, J.O. (2016). Profile of Heavy Metals in Crude Oil Commonly Consumed for Medicinal Purposes in Abakaliki. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sci.*, 11(3), 43-44.

ABSTRACT

Purpose. To establish the peculiarities of the total content of metals in oil deposits of the Dnipro-Donetsk depression and to develop a classification of deposits by this indicator.

Methodology. The factual basis of the research was the results of analyzes of metals in oil from 36 deposits of the Dnipro-Donetsk depression. With the help of X-ray fluorescent analysis, at least 30 oil samples from each deposit for metals content were investigated. The deposits are selected according to the principles of maximum completeness of geochemical information, their finding in different oil and gas areas of the Dnipro-Donetsk depression, different composition of the oil system, different geological types of traps, different structure of deposits and different ages of oil collectors. X-ray fluorescent analysis was performed on the energy-dispersive spectrometer "SPRUT" SEF 01. The time of accumulation of the spectrum 600 sec. Preparation and analysis were carried

out according to the standard of ASTM D 4927 - "Determination of the elemental composition of components of lubricants by X-ray fluorescent spectroscopy with dispersion by wavelength". Correlation and regression analysis was carried out by methods that were implemented in the most popular professional statistical software platforms "Statistica" and "SPSS" and their analysis in geological concepts.

Findings. To evaluate the central characteristics of the total content of metals in oil, the deposits considered more correctly use not the arithmetic mean, but the median. It is proved that the total content of metals in oil considered is associated with a reverse correlation connection with resin content, the values of the modern temperature of the productive horizon, the modern depth of productive horizon, the mineralization productive horizons; and direct correlation with the concentrations of nickel, manganese, mercury, chromium, vanadium, aluminum, cobalt, zinc, iron, paraffin, asphalt, sulfur and oil viscos boiling and oil density.

Scientific novelty. It consists in the development of the natural classification of oil deposits by the overall content of metals, and to establish a connection of this indicator with the concentration of individual elements of impurities, the main components of oil and the main geological and technological indicators of deposits of the Dnipro-Donetsk depression.

Practical significance. Is to establish the concentrations and the possibility of forecasting the total content of metals in the Dnipro-Donetsk depression, which in turn provides the opportunity to solve the topical problems of practical direction. The solution of a number of industrial-raw materials based on the assessment of oil as an ore raw material, since the content of some elements in them sometimes exceeds ore concentrations, so there is a possibility of their concomitant industrial removal from by-products during processing processes. The solution of technological issues, which are caused by the negative impact of some elements contained in oil, on the geological environment, production technologies and the equipment used in the course of their extraction and processing.

Keywords: *oil, metals content, linear regression equations, correlation coefficient, petrogenesis, normalized content, cluster analysis, elements of impurities.*