

УДК 550.42:553.98

В.В. Ішков, Є.С. Козій

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», м. Дніпро, Україна

М.А. Козар

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененко, м. Київ, Україна

А.М. Єрофєєв

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

ПРО ЗАГАЛЬНИЙ ВМІСТ МЕТАЛІВ У НАФТАХ З РОДОВИЩ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ

В статті приведені результати досліджень особливостей загального вмісту металів у нафтах з родовищ Дніпровсько-Донецької западини. Доведено, що загальний вміст металів у нафтах розглянутих родовищ пов'язаний зворотним кореляційним зв'язком із вмістом смоли, значеннями сучасної температури продуктивного горизонту, сучасною глибиною продуктивного горизонту, мінералізацією пластової води з продуктивних горизонтів, сучасним тиском в продуктивних горизонтах, густиною пластової води з продуктивних горизонтів та прямим кореляційним зв'язком із концентраціями нікелю, марганцю, ртуті, хрому, ванадію, алюмінію, кобальту, цинку, заліза, парафінів, асфальтенів, сірки та показниками в'язкості нафти, середньої потужності продуктивного горизонту, співвідношенням V/Ni , температурою початку кипіння та густини нафти.

Ключові слова: нафта, вміст металів, Дніпровсько-Донецька западина, гістограма розподілу, кореляційний зв'язок, рівняння регресії.

Пильна увага до проблем накопичення та міграції металів у нафті пов'язана з можливістю їхнього промислового вилучення в процесі переробки нафти та з 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.

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.

Враховуючи металонасність нафти, її поділяють на збагачену металами ($> 10 \text{ ppm}$) та збіднену ($< 1 \text{ ppm}$), а також з переважанням того чи іншого елемента. За вмістом V, Ni та Fe виділяють "ванадієвий" ($V > Ni > Fe$), "залістий" ($Fe > V > Ni$) й "нікелевий" ($Ni > Fe > V$) типи [1].

Раніше в серії публікацій [2-13] автори вже розглядали деякі особливості геохімії та розподілу металів у каустобіолітах з родовищ Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ).

Мета роботи – встановлення особливостей загального вмісту металів у нафтах з 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, Карайкозівського, Коробочкинського, Куличихінського, Липоводолинського, Монастиріщенського, Матлахівського, Малосорочинського, Ново-Миколаївського, Перекопівського, Прокопенківського, Радченківського, Розпашнівського, Софіївського, Суходолівського, Солонцівського, Солохівського, Талалаївського, Тростянецького, Турутинського, Харківцівського, 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.

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. Єрофєєв. Підготовка і проведення аналізу проводились за стандартом АСТМ Д 4927 – "Визначення елементного складу компонентів мастильних матеріалів методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії з дисперсією за довжиною хвилі". 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.

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.

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. 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.

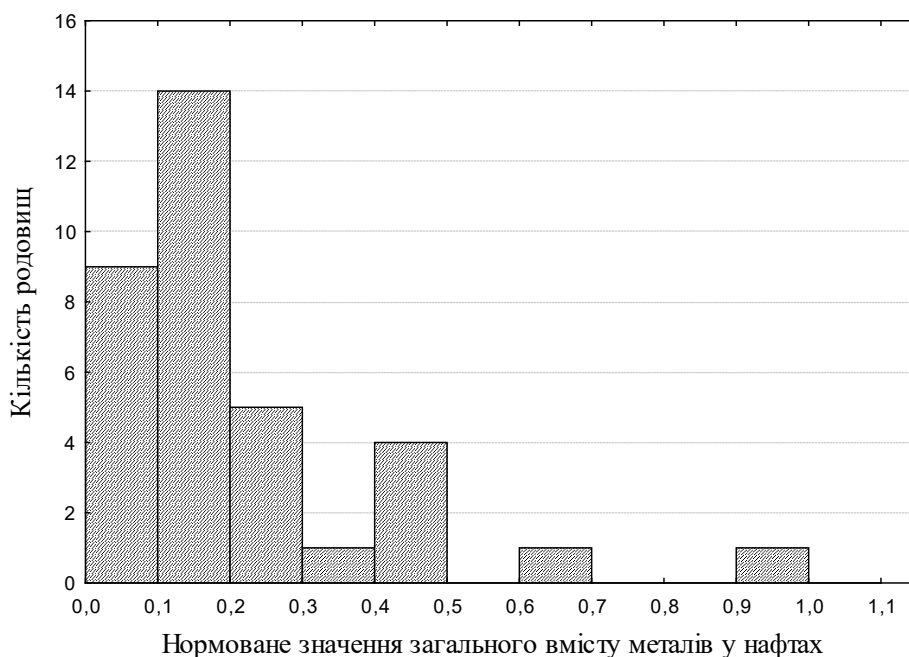


Рис. 1. Гістограма розподілу нормованого загального вмісту металів у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини

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 $-0,16$), 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 $0,15$), марганцю (коефіцієнт кореляції $0,19$) та сірки (коефіцієнт кореляції $0,24$); слабкого зворотного кореляційного зв'язку між загальним вмістом металів і густиною пластової води з продуктивних горизонтів (коефіцієнт кореляції $-0,36$); слабкого

прямого кореляційного зв'язку між загальним вмістом металів і температурою початку кипіння (initial boiling point) (коефіцієнт кореляції 0,32); ртуті (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) та вмістом цинку (коефіцієнт кореляції 0,53); високого прямого кореляційного зв'язку загального вмісту металів та заліза (коефіцієнт кореляції 0,71).

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.

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 Ni, Mn, Hg, Cr, V, Al, Co, Zn, Fe, парафінів, асфальтенів, сірки та показниками в'язкості нафти, середньої потужності продуктивного горизонту, співвідношення V / Ni, температурою початку кипіння та густини нафти.

3. Враховуючи, що концентрація металів у складі нафти з родовищ Дніпровсько-Донецької западини є геохімічним індикатором їх загального онтогенезу показник «загальний вміст металів» потребує подальшого розгляду та інтерпретації у генетичних поняттях.

Список літератури

1. Нукунов Д.Н., Пунанова С.А. Металлы в нафтидах и перспективы добычи ванадия в нефтях Бузачинского свода Туранской платформы. Современные проблемы геологии нефти и газа. М: Научн. мир. 2001. С. 347-353.
2. Єрофєєв А.М., Ішков В.В., Козій Є.С., Барташевський С.Є. 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*. 2021. 1-2(25-26). С. 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)

3. Єрофєєв А.М., Ішков В.В., Козій Є.С. Вплив основних геолого-технічних показників Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіївського родовищ на вміст ванадію у нафті. *Український гірничий форум: Матеріали міжнародної науково-технічної конференції*. 2021. С. 177-185.
4. Yerofieiev A.M., Ishkov V.V., Kozii Ye.S., Bartashevskiy S.Ye. Geochemical features of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*. 2022. No. 160, pp. 17-28.
5. Ішков В.В., Козій Є.С., Козар М.А. Зв'язок між вмістом сірки і меркурію у нафтах з родовищ Дніпровсько-Донецької нафтогазоносної області. *The XI International Scientific and Practical Conference «Implementation of modern scientific opinions in practice»*. 2023. Bilbao. Spain. pp. 86-93.
6. Ішков В.В., Козій Є.С., Козар М.А. Зв'язок між концентраціями ванадію та вмістом сірки у нафтах з родовищ Дніпровсько-Донецької западини. *The IX International Scientific and Practical Conference «Analysis of the problems of science and modern education»*. 2023. Prague. Czech Republic. pp. 65-71.
7. Kozii Ye.S., Ishkov V.V. Nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin of Ukraine. *Молодь: наука та інновації: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених*. 2022. С. 190-191.
8. Yerofieiev A.M., Ishkov V.V., Kozii Ye.S., Bartashevskiy S.Ye. Geochemical features of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*. 2022. No. 160, pp. 17-28.
9. Ishkov V.V., Kozii Ye.S., Lozovoi A.L. Definite peculiarities of toxic and potentially toxic elements distribution in coal seams of Pavlograd-Petropavlovka region. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2013. №42. С. 18-23.
10. Kozar M.A., Ishkov V.V., Kozii Ye.S., Pashchenko P.S. 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*. 2020. №29(4). pp. 722-730. <http://doi: 10.15421/112065>
11. Ішков В.В., Козій Є.С. Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті k₅ шахти «Капітальна» Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. *Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки*. 2020. Т. 25. №1(36). С. 214-227. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1\(36\).205180](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1(36).205180)
12. Ішков В.В., Козій Є.С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₇^н шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-

- промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*. 2017. №79(4). С. 59-66. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
13. Ішков В.В., Козій Є.С., Барташевський С.Є. Про результати кореляційно-регресійного аналізу зв'язку алюмінію з ртуттю у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини. *The XIV International Scientific and Practical Conference «Prospects for the development of science and the environment»*. Helsinki. Finland. 2023. pp. 95-104.