

Артем ЄРОФСЄВ<sup>1</sup>, Ігор БЕРЕЗОВСЬКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків,  
e-mail: pro100graf@gmail.com

<sup>2</sup> Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів

**ПРО ВМІСТ, МІГРАЦІЮ ТА КОНЦЕНТРАЦІЮ  
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У НАФТАХ  
(на прикладі Дніпровсько-Донецької западини)**

Наведено результати дослідження вмісту важких металів у зразках нафти зі східної нафтогазоносної провінції України. Проаналізовано можливі джерела міграції і нагромадження важких металів у вуглеводнях та їхню залежність від фізичних умов залягання покладів, взаємозв'язок із рудною мінералізацією прилеглих та супутніх покладів. Зазначено ймовірні причини розбіжностей концентрацій важких металів у нафтах з різних геологічних структур.

*Ключові слова:* міграція, важкі метали, нафти, рентгенофлуоресцентна спектроскопія, геохімія нафти, металоорганічні сполуки.

**Вступ.** Цікавість до проблеми нагромадження та міграції важких металів у нафтах пов'язана як з походженням вуглеводнів, так і з можливістю їхнього промислового вилучення під час переробки нафт із метою подальшої реалізації як супутньої сировини.

Важкі метали в мікрокількостях входять до складу нафт з різних регіонів світу. Серед них слід виокремити особливо пріоритетні за промисловим значенням: ртуть, кобальт, нікель, залізо, ванадій, манган, алюміній, титан, хром, цинк та ін.

У роботі досліджували зразки 31 проби нафти з основного нафтогазоносного регіону України – Дніпровсько-Донецької западини. Об'єктом дослідження були важкі метали, що містилися в зразках. Присутність асоціацій важких металів у нафтах з різних родовищ вказує на закономірності їхньої міграції та концентрації у вуглеводневих системах.

**Історія досліджень.** Детально досліджувати вміст важких металів у нафті розпочали ще із середини 20-го століття, коли значного прогресу досягли методи апаратного хімічного аналізу. Цьому питанню присвячено чимало робіт в усьому світі. Вагомий внесок у дослідження цієї проблеми зробили й українські науковці.

Одну з перших систематизацій нафт за їхніми загальними характеристиками вмісту важких металів було проведено 1990 р. (Barwise, 1990). Автор розглянув хімічний склад, фізичні властивості, вміст металів у зразках.

Пізніше, 2007 р. Є. Ф. Шнюков опублікував статтю про вміст ванадію та нікелю в природних нафтах світу, у якій детально розглянув концентрації присутності важких металів у нафтах у взаємозв'язку з їхнім походженням

(Шнюков и др., 2007). А. А. Суханов розглянув сучасний стан оцінки запасів супутніх компонентів нафти (включно з важкими металами) як джерела високоякісної рідкометалічної сировини (Суханов, Петрова, 2008).

Відтак, 2010 р. С. П. Якуцені опублікував результати дослідження взаємозв'язку глибинної зональності вуглеводнів та збагаченості нафт важкими елементами-домішками (Якуцени, 2010). Вказано на кореляційні залежності вмісту важких металів у них та глибини залягання нафтових покладів.

2011 р. було опубліковано результати аналізу зразків сирової нафти, взятої із платформ Escravous, Abiteye і Malu у Warri, Delta State в Нігерії (Madu, Iwuoha, 2011). Згідно з отриманими даними, не в усіх зразках було знайдено домішки важких металів. Визначення проводили з допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії. 2014 р. проведено аналіз вмісту важких металів у нафтопродуктах з родовищ Нігерії (Агбор) (Akproveta, Osakwe, 2014). Автори зазначили, що високий рівень вмісту важких металів у нафтах може становити серйозну екологічну загрозу. Зауважимо, що не всі домішки важких металів у нафтах мають природну генезу.

В Україні такі дослідження щодо високосірчистої нафти Прикарпатського прогину проводили 2013 р. (Хлібишин та ін., 2013). Ю. Я. Хлібишин не лише дослідив фракційний склад та фізико-хімічні властивості світлих фракцій, виділених із нафти Орховицького нафтового родовища, але й вивчив потенційний вміст фракцій, для яких визначено густину, показник заломлення, молекулярну масу, вміст сірки.

2015 р. було зроблено огляд екологічних наслідків розливів нафт та забруднення важкими металами природного середовища (Ahmad et al., 2015). Автор провів дослідження і порівняв початковий базовий вміст важких металів у ґрунтах до і після техногенних аварій поблизу промислових регіонів. Слід зазначити, що через розливи нафти в геологічне довкілля потрапляє значна маса токсичних елементів.

Також у цей час М. А. Zalia на міжнародній екологічній конференції презентував результати дослідження вмісту важких металів у різноманітних зразках нафти, залежно від ступеня їхньої переробки та дистильованої форми (Zalia et al., 2015).

Трохи пізніше проведено дослідження вмісту важких металів у сирій нафті, що використовується в медицині (Wilberforce, 2016). Рівні Cd, Ni, V і Pb були досліджені з допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії. У результаті дослідження було встановлено середню концентрацію металів із зазначенням їхнього впливу на організм людини.

Отже, вивчення важких металів у нафтах з різних нафтогазоносних регіонів України, яке дає можливість використати результати досліджень для прогнозування та визначення їхніх генетичних особливостей, особливо за великої вибірки зразків, є дуже важливим і сприятиме напрацюванню комплексу прогностичних критеріїв скупчень вуглеводнів. Це дозволить розробити нові практичні концепції пошуку вуглеводнів на різних глибинах.

**Методика досліджень та матеріали.** Дослідження зразків проводили з допомогою рентгенофлуоресцентного, а також нейтронно-активаційного аналізу. Ці методи досліджень є зручними і дають можливість отримувати результати вимірювання вмісту всіх означених елементів-аналітів.

Для рентгенофлуоресцентного аналізу зразки відібраної нафти готували методом випарювального концентрування удесятеро за об'ємом. Відібрану аліквоту нафти очищали від летких сполук дистиляційним випарюванням у герметичному тиглі із зворотним холодильником. Зворотний холодильник монтували на фарфоровому тиглі, щоб запобігти небажаним втратам при частковому фракціонуванні. Перед початком робіт зібрану установку перевіряли на герметичність із забарвленим водяним паром. Нагрівання до температури 150 °С, що відповідає початку кипіння лігроїнової фракції нафти, проводили протягом 6 годин або поки початковий об'єм нафти не зменшувався удесятеро.

Визначення домішок важких металів проводили методом рентгенофлуоресцентного аналізу безпосередньо в рідкій фазі. Як стандартні зразки для порівняння слугували зразки сумішей водних розчинів важких металів, згідно з чинними стандартами ДСТУ, підібрані самостійно відповідно до прогнозованого вмісту аналітів із урахуванням кінцевого концентрування.

Відносні похибки вимірювань на енерго- та хвиледисперсійному спектрометрах, залежно від взятого аналітичного зразка для кожного із металів, становили від 3,7 до 21 %. Саме визначення V, Cr проводили на енергодисперсійному спектрометрі «Спрут» СЕФ 01. Час накопичення спектра – 600 с.

Визначення хімічних елементів Mn, Fe, Co, Ni, Zn та Hg виконали на хвиледисперсійному спектрометрі «СПРУТ» СЕФ 01М1 (№ 703-96 у Держреєстрі) методом калібрування. Аналітик – к. ф.-м. н. О. О. Батурін. Час вимірювання в піку –  $60 \times 4 = 240$  с, на фоні –  $60 \times 8 = 480$  с. Величина імпульс-статистичного коефіцієнта варіації не перевищувала 0,5 % від вимірюваного значення.

Підготовку і проведення аналізу проводили за стандартом АСТМ Д 4927 – Визначення елементного складу компонентів мастильних 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.

Дослідження зразків нейтронно-активаційним методом з допомогою аналізатора АМА–02Ф, проводили декількома основними етапами. Насамперед, зразки нафти готували до опромінення. Для цього рідку нафту пакували в поліетиленову тару та витримували тривалий час з метою дегазації. При цьому втрата початкової маси становила до 30 %. Щоб забезпечити кращий теплообмін, зразки перед опроміненням загортали в алюмінієву фольгу.

Подвійне опромінення підготовлених зразків проводили поєднуючи різний час витримки – 10 хвилин та 100 годин. Це забезпечувало виокремлення на спектрах повного набору досліджуваних домішок, набори ліній яких не перекривалися. Одночасно опромінювали до 20 зразків.

Спектри опромінення активованих зразків вимірювали на установці для нейтронно-активаційного аналізу, що була зібрана з використанням Ge(Li)

детектора з чутливим об'ємом до 120 см<sup>3</sup> та роздільною енергетичною здатністю до 3 кеВ за лінією 1332 кеВ <sup>60</sup>Со. Час вимірювання кожного спектра підбирали окремо задля збереження статистичної точності.

Відтак обробку отриманих  $\gamma$ -спектрів проводили з використанням ЕВП. Визначали концентрації використовуючи отримані значення холостої проби методом порівняльного нейтронно-активаційного аналізу.

**Обговорення результатів дослідження.** Проблему присутності в нафтах важких металів слід, на нашу думку, розглядати в трьох основних аспектах:

- 1) джерела надходження;
- 2) міграція;
- 3) умови концентрування в нафтах.

Дніпровсько-Донецька западина є складчастою структурою, що разом з Донецькою складчастою структурою сформувалася в межах палеозойського Дніпровсько-Донецького палеорифту. У процесі геологічного розвитку в товщі палеозойських осадових порід утворилася однойменна нафтогазоносна провінція.

Палеозойські породи, що залягають на докембрійському кристалічному фундаменті, характеризуються присутністю в них гідротермальної рудної мінералізації важких металів, серед яких ртуть, свинець, цинк, мідь, нікель, титан, а також вольфрам, золото, срібло та ін. (Суярко та ін., 2010). Причому важкі метали виявлено як у твердих мінеральних різновидах (сульфідні форми та оксиди), так і в підземних водах, де вони наявні в аномальних концентраціях у йонній та комплексній формах (Суярко, 1988; Суярко та ін., 2008).

У теригенних і верхньо- та середньокам'яновугільних породах гідротермальна рудна мінералізація (Hg, Pb, Zn, Sb та ін.) утворює металогенічну провінцію (Лазаренко и др., 1975). Рудні тіла родовищ та рудопровів приурочені тут до зони Центрально-Донецького глибинного розлому. Цей розлом мантийного закладання на багатьох ділянках чітко проявляється і на земній поверхні, що дозволяє розглядати його як своєрідну «флюїдодинамічну трубу» (Іщенко, 2018) з інтенсивним висхідним тепломасоперенесенням. Серед компонентів глибинних флюїдів у газових струменях та підземних водах глибинного формування виявлено вуглеводневі сполуки, гелій, пари ртуті (Hg), а також іони та сполуки деяких важких металів (W, Co, Ni та ін.) (Суярко, 2006).

За результатами вимірювання спектрів сканування стандартного зразка порівняння та взятих для дослідження зразків нафти на хвиле- та енергодисперсійному спектрометрах, а також з допомогою нейтронно-активаційного аналізу визначені аналітичні кількості важких металів: Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn та Hg.

Ми встановили певну закономірність розподілу важких металів у нафтах залежно від глибини залягання, а також густини відібраних зразків. У нафтах з більших глибин родовищ спостерігається ширший мікрокомпонентний спектр металів порівняно з менш «глибокими» нафтами. Така тенденція прослідковується не чітко, насамперед, через обмеженість аналізованої вибірки металів, а також через не врахований вплив та наявність суміжних пластових флюїдів, що можуть вносити похибки в загальний склад шляхом міграційного перенесення катіонів металів. Детальні результати визначення важких металів із зазначенням концентрацій у ppm наведено далі (табл. 1, 2).

**Т а б л и ц я 1. Вміст важких металів у нафтах різних родовищ Дніпровсько-Донецької западини, за результатами нейтронно-активаційного аналізу (ppm)**

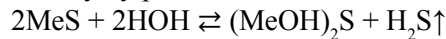
Родовище	Середня глибина покладу, м	V	Mn	Al	Hg	Cr	Fe	Zn	Co	Ni	Σ, Me
Бахмацьке	3605	0,6	–	1,53	0,02	0,14	4,46	1,16	0,06	32,7	40,67
Прилуцьке	1855	1,68	–	–	0,01	0,13	4,40	1,80	0,07	–	8,09
Краснозаярське	4350	0,09	–	–	0,16	0,45	221,0	3,29	0,03	2,17	227,19

**Т а б л и ц я 2. Вміст важких металів у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини, за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу (ppm)**

Родовище	Середня глибина покладу, м	V	Mn	Al	Hg	Cr	Fe	Zn	Co	Ni	Σ, Me
Кибицьське	1590	1,8	0,06	5,5	–	0,71	0,38	0,33	0,12	0,8	9,7
Сагайдацьке	1049	2,3	0,09	4,50	0,30	0,71	1,35	0,52	0,13	0,23	10,13

Встановлено певну геохімічну закономірність, за якою зразки нафтовмісних порід високої щільності та глибшого залягання відповідають більшому вмісту важких металів. Це можна пояснити підвищеною здатністю до накопичення елементів в поліароматичних комплексах важкокиплячих фракцій нафти.

За нашими спостереженнями, у регіоні дослідження гідротермальні рудні мінерали цілком могли бути джерелами важких металів у нафтах. Так, у зонах контакту гідротерм та вуглеводнів термобаричні параметри могли відповідати таким умовам. Слід зазначити також, що серед гідротермальних мінералів саме сульфідні бінарні сполуки активніше гідролізуються, із подальшим вилугуванням сполук у розчині:



Унаслідок цього розчини ще до процесів хімічного окиснення стають лужними за високих температур (понад 700 °С), що сприяє надалі потраплянню сполук важких металів у водні розчини. За такою схемою стає можливим надходження в нафти важких металів із глибинних зон земної кори в процесі гідротермального перенесення флюїду, що в межах контактів рідинних фаз забезпечує транспортування йонів вуглеводневим флюїдом.

Сульфіди RSR є аналогами простих ефірів R-O-R і становлять основну частину сірчистих сполук у паливних фракціях нафти (від 50 до 80 % від маси загальної сірки в цих фракціях). Слід зазначити, що в нафтах, їхніх дистилатах і конденсатах трапляються аліфатичні, ароматичні, жирноароматичні та циклічні сульфіди, а також сульфіди змішаної будови, що містять різні вуглеводневі радикали.

Присутність двох неподілених електронних пар на атомі сірки в сульфіді дозволяє їм легко утворювати комплекси донорно-акцепторного типу із солями важких металів, що мають вакантні орбіти (Hg, Zn, Ni та ін.).

Згідно з вимірюваннями, які провели автори, спостерігається тенденція зростання експоненціальної залежності вмісту катіонів важких металів зі змінною глибини залягання (рисунок).



Залежність вмісту важких металів у нафтах із збільшенням глибини залягання

**Висновки.** Встановлено, що концентрації важких металів у нафтах, відібраних у межах Дніпровсько-Донецької западини, є пропорційними глибини залягання нафти. Збільшення концентрацій важких металів з глибиною залягання нафти пов'язане з високим вмістом сірки, сірчаних сполук та поліароматики, з якими метали утворюють стійкі комплекси.

Джерелом важких металів у нафтах можуть бути як гідротермальні мінералоутворювальні флюїди, так і гідротермальні мінерали (сульфіди та окисли металів). Перші, зокрема, можуть вносити значні похибки в тенденції накопичення важких металів у вуглеводневих сполуках через їхню суміжність із покладами.

Встановлено, що закономірності накопичення важких металів у нафтах пов'язані з особливостями формування покладів у межах різних геологічних структур, що може використовуватися як пошуковий критерій нафтогазоносності.

Обґрунтовано, що велика різноманітність металоорганічних сполук ускладнює ідентифікацію важких металів у нафтах. Тому проводити дослідження їхнього кількісного вмісту необхідно з використанням методик, що враховують кількісний вміст аналітів у будь-якій формі їхнього нагромадження.

- Ищенко, Л. В. (2018). Ореольні води ртутних рудних полів Донбасу як результат еволюції гідротермальних систем. *Science Rise*, 9, 6–10.
- Лазаренко, Е. К., Панов, Б. С., Павлишин, В. И. (1975). *Минералогия Донецкого бассейна*. Киев: Наукова думка.
- Суханов, А. А., Петрова, Ю. Э. (2008). Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 3, 1–11.
- Суярко, В. Г. (1988). Геохимические особенности подземных вод Донбасса. *Геохимия*, 5, 738–746.
- Суярко, В. Г. (2006). *Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена*. Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина.
- Суярко, В. Г., Загнітко, В. М., Лисиченко, Г. В. (2010). *Структурно-геохімічне прогнозування скупчень вуглеводнів (на прикладі Західно-Донецького грабену)*. Київ: ІГНС НАН та МНС України.
- Суярко, В. Г., Загнітко, В. М., Решетов, І. К. (2008). Рідкісні елементи в гідротермальних водах Донбасу. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна*, 803, 70–74.
- Хлібишин, Ю. Я., Мохамад Шакір Абд Ал-Амері, Гринишин, О. Б., Почапська, І. Я. (2013). Дослідження дистильованої частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*, 761, 462–465.
- Шнюков, Е. Ф., Гожиц, П. Ф., Краюшкин В. А. (2007). Ванадий и никель в природных нефтях Азии, Африки, Европы, Северной и Южной Америки. *Доповіді НАН України*, 3, 137–141.
- Якуцени, С. П. (2010). Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 5(2), 1–7.
- Ahmad, D. M., Hafizan, J., & Kamaruzaman, Y. (2015). Oil spill related Heavy Metal: a Review. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 48 (1), 1348–1360.
- Акповета, О. В., & Осакве, С. А. (2014). Determination of Heavy Metal Contents in Refined Petroleum. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7 (6), 1–2.
- Barwise, A. J. G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy Fuels*, 4 (6), 647–652.

- Madu, A. N., & Iwuoha, G. A. (2011). Extent of heavy metals in oil samples in escravos, Abiteye and Malu Platforms in Delta State Nigeria Njoku. *Learning Publics Journal of Agriculture and Environmental Studies*, 2 (2), 41–44.
- Wilberforce, J. O. (2016). Profile of Heavy Metals in Crude Oil Commonly Consumed for Medicinal Purposes in Abakaliki. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 11 (3), 43–44.
- Zalia, M. A., Kamaruzaman, W., & Ahmad, W. (2015). Concentration of heavy metals in virgin, used, recovered and waste oil: a spectroscopic study. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 201–204.

Стаття надійшла:  
21.11.2019

**Artem YEROFIEIEV, Ihor BEREZOVSKY**

**ON CONTENT, MIGRATION AND CONCENTRATION  
OF HEAVY METALS IN OILS  
(by the example of the Dnieper-Donets Depression)**

Literature review and analysis of previous studies of the problem was carried. The main scientific works on the research topic, as well as the main directions and stages of the study are indicated. Similar studies that were conducted on the territory of Ukraine are considered.

The results of the study of heavy metals in oil samples taken from a large oil and gas region from more than thirty deposits of Ukraine are presented. All current and non-working fields are considered.

The geological structure of the oil and gas province, as well as the main geochemical features of the formation of mineral deposits are considered. The main forms of finding target metals, as well as possible ways of transferring these elements in the earth's crust are given.

Samples were investigated using x-ray fluorescence and neutron activation analysis. The obtained research data in the framework of two selected methods are combined for analysis. The results obtained within the same geological structure are compared with each other to determine the effect of the physical conditions of sediment formation on the micro-component composition of crude oil. They also compared the effect of physical conditions on the properties of oil and their ability to accumulate heavy metals. Possible causes of the abnormal accumulation of heavy metals due to the close occurrence of oil and formation water are noted.

According to the results obtained, a graph is constructed of the dependence of the mineralization of oil on its depth. An exponential graphical approximation is presented to display the general trend of dependence.

Possible sources and ways of migration and accumulation of heavy metals in hydrocarbons are analyzed. The concept of the migration of heavy metals in oil is proposed in conjunction with the ore mineralization of adjacent and adjacent deposits.

Possible causes of differences in the concentrations of heavy metals in oil of various geological structures are indicated, as well as the main possible causes of measurement errors and complications in the selection of each of the analysis methods are specified.

*Keywords:* migration, heavy metals, petroleum, X-ray fluorescence spectroscopy, petroleum geochemistry, organometallic compounds.