

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-26-33>

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГРУППАХ НЕФТИ

© Дарья Игоревна Панюкова^{1*}, Константин Осипов²,
Татьяна Анатольевна Марютина¹

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19; *e-mail: daria.paniukova@gmail.com

² ООО «Страта Солюшенс», Россия, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Научный переулок, д. 4.

*Статья поступила 27 октября 2023 г. Поступила после доработки 27 октября 2023 г.
Принята к публикации 22 ноября 2023 г.*

Информация о расширенном микроэлементном составе нефти различных классов имеет практическую значимость и представляет интерес как для научных исследований, так и для разработки технологических процессов ее переработки. С точки зрения геохимии данные об особенностях количественного распределения микроэлементов в составе нефти предоставляют возможность выявлять ее генетические различия для нефтепоисковых задач. В нефтехимической отрасли результаты определения микроэлементного состава позволяют оценить состав нефти на стадии добычи и контролировать качество получаемой продукции на разных стадиях ее переработки. В настоящей работе на примере двух образцов товарной нефти российского происхождения, различающихся по физико-химическим свойствам (тяжелая высоковязкая и битуминозная сверхвязкая), исследовано распределение микроэлементов в углеводородных группах (SARA-группах). Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой определено содержание микроэлементов в образцах нефти, составляющих их мальтены и асфальтены, а также парафино-нафthenовых углеводородах, ароматических углеводородах и смолах, выделенных из мальтеновой части методом жидкостной адсорбционной хроматографии в соответствии с общепринятой исследовательской методикой, разработанной АО ВНИИ НП. Выявлено, что большинство определяемых элементов содержится в образцах нефти на уровнях более 1,0 мкг/г, 0,1 – 1,0 мкг/г и менее 0,1 мкг/г. Содержания остальных элементов находятся ниже пределов обнаружения (0,3 – 9 нг/г). На основании полученных результатов анализа установлено, что обе исследуемые нефти обогащены микроэлементами и относятся к «ванадиевому» типу. Основные тенденции распределения микроэлементов в углеводородных группах указывают на их концентрирование в составе полярных поликонденсированных структур (смола и асфальтены).

Ключевые слова: нефть; групповой углеводородный состав; жидкостная адсорбционная хроматография; микроэлементный анализ; распределение элементов; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

STUDY OF THE DISTRIBUTION OF MICROELEMENTS IN OIL HYDROCARBON GROUPS

© Daria I. Panyukova,^{1*} Konstantin Ossipov,² Tatiana A. Maryutina¹

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, 19, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: daria.paniukova@gmail.com

² LLC Strata Solutions, 4, Nauchny per., Moscow obl., Dolgoprudny, 141700, Russia

Received October 27, 2023. Revised October 27, 2023. Accepted November 22, 2023.

Data on the expanded oil microelement composition (for various oil types) is of practical importance and interest both for scientific research and for the development of technological processes of oil refining. From a geochemical point of view, the data on the features of the quantitative distribution of microelements in oil provide an opportunity to identify the genetic differences in view of oil exploration goals. Data on the microelement composition of oils provide assessing the oil composition at the stage of production and monitoring the quality of petroleum products at different stages of oil refining. Analysis of the distribution of microelements in oil hydrocarbon groups (so called SARA-groups) was carried out in the case study of two samples of commercial oils of Russian origin that differ in the physicochemical properties (heavy HI-VIS and bituminous extremely high viscosity index oil). The content of microelements was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry in oil samples, and both in their maltenes and asphaltenes, as well as in paraffin-naphthenic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and resins isolated

from the maltene part using open-column liquid adsorption chromatography in accordance with the method developed at the Joint-Stock Company VNII NP. It is shown that the majority of microelements are present in the oil samples in three concentration ranges: more than 1.0 µg/g, 0.1 – 1.0 µg/g, and less than 0.1 µg/g. The concentrations of other elements lie below the detection limits (0.3 – 9 ng/g). Both oils under study turned out to be enriched with microelements and can be classified as “vanadium” type oils. The main trends in the distribution of microelements in hydrocarbon groups indicate to their concentration in polar poly condensed structures (resins and asphaltenes).

Keywords: oil; hydrocarbon group-type composition; liquid adsorption chromatography; microelemental analysis; distribution of elements; inductively coupled plasma mass spectrometry.

Введение

Нефть представляет собой сложную матрицу, состоящую преимущественно из углеводородов с примесью гетероорганических соединений и микроэлементов [1 – 7]. Углеводородные и гетероорганические соединения определяют макроэлементный состав нефти (C, H, N, S, O), в то время как ее микроэлементный состав представлен в основном металлами. При этом макроэлементный состав нефти разных типов сопоставим и ограничен узким диапазоном, в отличие от микроэлементного состава [3, 4, 8].

Для геохимических исследований содержание микроэлементов в нефти позволяет судить о ее происхождении, миграции и созревании [4, 6, 7, 9 – 11]. Содержание микроэлементов в сочетании с особенностями их распределения в составе нефтяных образцов позволяет дифференцировать углеводородные системы при разработке месторождений [10]. Известно, что нефть способна поглощать металлические компоненты по время добычи, транспортировки и хранения [4, 5]. Периодический мониторинг микроэлементного состава добываемого сырья в работающих скважинах по относительному повышению содержания тяжелых элементов (преимущественно металлов) способен установить сигнальную зону, например, возможного вторжения к забою нефтяных конусов [10]. В процессах нефтепереработки негативное влияние могут оказывать даже следовые количества металлов в нефти, являющиеся каталитическими ядами. В связи с этим определение металлов в нефти представляет особый интерес, в том числе, для сотрудников нефтеперерабатывающих предприятий и экологов [1].

Среди металлов в нефти в преобладающем количестве (на уровне мкг/г или нг/г) присутствуют ванадий (V), никель и железо в виде порфириновых соединений [2, 4, 6, 9, 11, 12]. Прочие металлы находятся в нефти в более низких содержаниях и присутствуют в виде масло-растворимых органометаллических комплексных соединений, коллоидных суспензий или неорганических водорастворимых солей при наличии в нефти водной фазы (эмульсии) [5, 13]. Высокие содержания в нефти таких микроэлементов, как

V, Ni, Fe, требуют их тщательного контроля и разработки более совершенных способов снижения их концентрации. Это обусловлено повышенной коррозионной активностью данных элементов, приводящей к загрязнению и отравлению катализаторов, повреждениям промышленного оборудования, ухудшению качества товарных продуктов и т.д. [8, 12].

Установлено, что с повышением плотности и вязкости нефтяного сырья в его составе симбатно повышается содержание V, Ni и Fe [1, 4 – 6, 14]. Отмечено, что перечисленные элементы в основном накапливаются в высокомолекулярных углеводородных группах нефти [1, 2, 6, 14 – 16], содержание которых повышено в высококипящих нефтяных фракциях (мазут, гудрон) [3, 4]. Групповой состав нефти (так называемые SARA-группы) включает в себя: насыщенные углеводороды (Saturates), ароматические углеводороды (Aromatics), а также смолы (Resins) и асфальтены (Asphaltenes) — наиболее полярные поликонденсированные структуры [3, 4]. Углеводородные группы, за исключением асфальтенов, называют мальтенами. При этом поиску и установлению закономерностей распределения, характерных для прочих микроэлементов в составе нефти разных типов и ее компонентов, посвящено меньшее количество исследований.

Настоящая работа посвящена исследованию распределения микроэлементов (V, Ni, Fe и пр.) в двух образцах нефти — тяжелой высоковязкой и битуминозной сверхвязкой — и их SARA-группах, выделенных методом жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ). Элементный анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

Экспериментальная часть

Для изучения микроэлементного состава в качестве объектов исследования выбрали две товарные нефти российского происхождения, условно обозначенные как нефть А и нефть Б. Отнесение используемых образцов нефти к тому или иному классу по их физическим свойствам согласно Распоряжению Минприроды России¹ приведено в табл. 1. Выбор данных образцов

Таблица 1. Классификация используемых в работе образцов нефти по их физическим свойствам**Table 1.** Classification of oil samples under study by their physical properties

Характеристика	Отнесение к классу	
	нефть А	нефть Б
Плотность	Тяжелая	Битуминозная
Вязкость	Высоковязкая	Сверхвязкая

Таблица 2. Методики и оборудование для определения физико-химических характеристик и макроэлементного состава образцов нефти**Table 2.** Methods and equipment used for determining the physicochemical characteristics and microelement composition of oil samples

Характеристика	Методика определения	Оборудование (производитель)
Плотность	ГОСТ Р 57037 ²	Плотномер DA-500 (КЕМ, Япония)
Динамическая вязкость	ГОСТ 1929 ³ + МУ ⁴	Вискозиметр DV2TRV TJ0 (Brookfield, США)
Содержание воды	ГОСТ 2477 ⁵	Набор лабораторной посуды (Лабтех, Россия)
Содержание углерода	МУ	Элементный анализатор EA3100 (EuroVector, Италия)
Содержание водорода		
Содержание азота		
Содержание серы	ГОСТ 32139 ⁶	Анализатор серы Спектроскан SL (Спектрон, Россия)

нефти обусловлен повышенным содержанием микроэлементов в их составе.

Кроме самих образцов нефти, в качестве объектов исследования выступали составляющие их

мальтены (М) и асфальтены (А), а также выделенные из мальтеновой части другие углеводородные группы — парафино-нафтеновые углеводороды (ПНУ), ароматические углеводороды (АУ), толуольные смолы (ТС) и спирто-толуольные смолы (СТС).

Физико-химические характеристики и макроэлементный состав образцов нефти устанавливали в соответствии со стандартными методиками или методическими указаниями, ранее используемыми в работах [15, 17], с использованием соответствующего оборудования (табл. 2).

Разделение образцов нефти на мальтеновую и асфальтеновую части проводили в соответствии со стандартной методикой IP 143⁷.

Согласно IP 143 из образца нефти 30-кратным избытком *n*-гептана (для хроматографии, ООО «Компонент-Реактив», Россия) при много часовом кипячении осаждали асфальтены, после чего отфильтровывали их и растворяли в толуоле (для хроматографии, ООО «Компонент-Реактив», Россия). Непосредственно мальтены и асфальтены получали из соответствующих растворов путем отгонки растворителей с применением роторного испарителя RV 10 digital (ИКА, Германия).

Углеводородные группы выделяли из мальтеновой части согласно общепринятой исследовательской методике ЖАХ, разработанной АО ВНИИ НП [18]. Указанная методика предусматривает фракционирование группы смол на две подгруппы, различающиеся по полярности.

Наполнителем хроматографической колонки был активированный силикагель (Silica 60, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия). Адсорбционное разделение мальтенов на углеводородные группы — ПНУ, АУ, ТС и СТС — проводили в порядке увеличения полярности элюентов, порционно отбирая выходящие из колонки элюаты. Все используемые для анализа элюенты имели степень чистоты «для хроматографии» (ООО «Компонент-Реактив», Россия) с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % масс. Для выделения ПНУ использовали *n*-гептан, АУ — последовательно смеси *n*-гептан — толуол в разных объемных соотношениях: 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30. ТС выделяли с применением толуола, СТС — более полярной смесью толуол — изопропиловый спирт (1:1). Полученные углеводороды после удаления элюентов объединяли в группы в зависимости от граничных значений показателя преломления (для групп ПНУ и АУ)

¹ Распоряжение Минприроды России от 01.02.2016 №3-Р (ред. от 19.04.2018) «Об утверждении методических рекомендаций по применению Классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов, утвержденной Приказом министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 01.11.2013 № 477».

² ГОСТ Р 57037–2016. Нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером. — М.: Стандартинформ, 2019. — 14 с.

³ ГОСТ 1929–87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. — 7 с.

⁴ Методические указания к прибору.

⁵ ГОСТ 2477–2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. — М.: Стандартинформ, 2018. — 26 с.

⁶ ГОСТ 32139–2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (с Поправкой). — М.: Стандартинформ, 2019. — 19 с.

⁷ IP 143:2015. Determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products. — 2015-01-01. — Energy Institute (formerly — Institute of Petroleum — IP), 2015. — 7 p.

или на основании визуальной цветовой оценки (для ТС и СТС).

Мальтены, асфальтены и углеводородные группы в составе мальтенов определяли гравиметрически.

Для определения микроэлементов в объектах исследования применяли метод МС-ИСП.

Пробоподготовку образцов, заключающуюся в кислотной минерализации, осуществляли в микроволновой системе Multiwave PRO (Anton Paar GmbH, Австрия). Для минерализации 0,1 г образца использовали 2,5 мл концентрированной азотной кислоты (65 %, EMSURE® ISO, for analysis, Merck Millipore Corporation, Германия) и 0,5 мл пероксида водорода (≥ 30 %, for trace analysis, Sigma-Aldrich Corporation, США). Нагревание в микроволновой системе проводили по двухстадийной программе, задавая мощность микроволнового излучения: 20 мин — от 0 до 900 Вт, 30 мин — при 900 Вт. Конечный объем анализируемых водных растворов составлял 30,0 мл. Для разбавления применяли деионизованную воду, которую получали с помощью установки для очистки воды Adrona B30 Trace производства Adrona SIA (Латвия).

Элементный анализ проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с ИСП Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженного двухходовой стеклянной распылительной камерой, охлаждаемой до 2 °С, стеклянным распылителем MicroMist, кварцевой горелкой и никелевыми конусами. Значения операционных параметров работы прибора приведены в табл. 3. Изотопы определяемых элементов выбирали исходя из наличия/отсутствия спектральных наложений, для устранения которых также применяли режим работы прибора с включенной

столкновительной гелиевой ячейкой. Результаты анализа обрабатывали с помощью программного обеспечения Agilent Mass Hunter.

Градуировочные растворы готовили из многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68-A-A (High-Purity Standards, США).

Обсуждение результатов

Результаты определения физико-химических характеристик и макроэлементного состава образцов нефти представлены в табл. 4.

Полученные данные подтверждают отнесение объектов исследования к соответствующим классам по их физическим свойствам согласно Распоряжению Минприроды России¹. Помимо этого, обе нефти можно классифицировать как высокосернистые. Оба образца не представляют из себя эмульсии, так как не содержат воды. Отмечено также, что макроэлементный состав обоих образцов сопоставим.

Результаты определения группового углеводородного состава образцов нефти приведены на рисунке.

Несмотря на схожий макроэлементный состав, групповой углеводородный состав исследуемых образцов нефти существенно различается. Установлено, что тяжелая высоковязкая нефть (нефть А) в сравнении с битуминозной сверхвязкой нефтью (нефть Б) характеризуется:

большим содержанием ПНУ, которое в случае нефти А составляет 33,3 % масс., а нефти Б — 21,8 % масс.;

менее равномерным распределением углеводородных групп (с учетом разделения смол на подгруппы) в составе мальтеновой части (% масс.): ПНУ — 33,3, АУ — 31,1, ТС — 9,7,

Таблица 3. Значения операционных параметров работы масс-спектрометра с ИСП

Table 3. Operation parameters of an ICP-MS spectrometer

Параметр	Значение
Режим работы плазмы	Общее назначение
Мощность генератора, Вт	1550
Скорость потока Ag через распылитель, л/мин	1,08
Скорость потока He в столкновительной ячейке, мл/мин	5
Глубина отбора плазмы, мм	10
Скорость перистальтического насоса при анализе, с ⁻¹	0,10
Скорость перистальтического насоса при промывке, с ⁻¹	0,30
Продолжительность забора пробы, с	30
Продолжительность стабилизации, с	40
Продолжительность промывки, с	60
Количество повторов	3
Количество точек на массовом пике	1
Продолжительность интегрирования, с/масса	0,02 – 0,20

СТС — 23,2 (нефть А); ПНУ — 21,8, АУ — 27,4, ТС — 21,4, СТС — 24,3 (нефть Б);

более равномерным распределением углеводородных групп (без учета разделения смол на подгруппы) в составе мальтеновой части (% масс.): ПНУ — 33,3, АУ — 31,1, ТС + СТС — 32,9 (нефть А); ПНУ — 21,8, АУ — 27,4, ТС + СТС — 45,7 (нефть Б);

меньшим суммарным содержанием высокомолекулярных компонентов (т.е. ТС, СТС и А): нефть А содержит 35,6 % масс. высокомолекулярных компонентов, а нефть Б — 50,8 % масс.;

практически вдвое меньшим содержанием асфальтенов: в нефти А — 2,7 % масс., в нефти Б — 5,1 % масс.

Результаты определения микроэлементного состава представлены в табл. 5. В ней приведены данные только для тех элементов, содержание которых превышает предел их обнаружения хотя бы в одном из объектов исследования. В рамках данной работы часть определяемых элементов (Be, Sc, Rb, In, Cs, Tm, Lu, Tl, Bi, Th) не обнаружена ни в одном из образцов: их содержания находятся ниже пределов обнаружения, которые лежат в диапазоне 0,3 – 9 нг/г.

В исходных образцах нефти содержание только четырех из определяемых элементов (V, Ni, Fe, Zn) превосходит 1,0 мкг/г. Выявленные наибольшие содержания именно данных элементов независимо от происхождения нефти согласуются с результатами других исследований [2, 4, 13]. Содержания перечисленных элементов в составе каждой нефти сопоставимы между собой. Кроме того, в составе нефтяных образцов обнаружена известная корреляция между содержанием биогенных микроэлементов (V, Ni и Fe) и содержанием гетероатомов [13, 14], которые изменяются симбатно (сравнить с данными табл. 4).

На основании литературных данных [6, 10] установлено, что оба образца нефти обогащены микроэлементами, поскольку содержание биогенных элементов в их составе превышает 10 г/г (10 мкг/г). Изменение содержаний этих микро-

элементов в порядке $V > Ni > Fe$ позволяет причислить оба образца нефти к «ванадиевому» типу. При этом нефть А относится к первично обогащенной микроэлементами нефти, а нефть Б — к вторично обогащенной.

К первично обогащенным относятся нефти со средними значениями плотности, содержания серы и суммарного содержания смол и асфальтенов 0,888 г/см³, 2,66 % масс. и 16,0 % масс. соответственно. В случае нефти А эти значения составляют 0,8898 г/см³, 3,1 % масс. и 35,6 % масс. соответственно. В нефти такого рода обогащение микроэлементами обусловлено их тесной связью со смолами, асфальтенами и серой в первичном исходном органическом веществе на диагенетической стадии преобразования.

К вторично обогащенным относятся нефти со средними показателями плотности, содержания серы и суммы смол и асфальтенов 0,953 г/см³, 4,21 % масс. и 29,0 % масс. соответственно, которые в случае нефти Б составляют 0,9563 г/см³, 4,0 % масс. и 50,8 % масс. соответственно. Данные нефти, как правило, биodeградированные, с высоким содержанием полярных поликонденсированных структур. Основное обогащение микроэлементами нефти такого рода происходит в результате потери легколетучих компонентов.

Показано, что элементы Ba, Mn, Cu, Cr, Ga (нефть А) и Cr, Ga (нефть Б) концентрируются в асфальтенах в количестве также более 1,0 мкг/г.

В интервале 0,1 – 1,0 мкг/г (100 – 1000 нг/г) в исходных образцах нефти содержатся такие элементы, как Ba, Mn, Sr, Cu (нефть А) и Mn, Sr, Cr, As (нефть Б). Обнаружено, что в таком же диапазоне содержаний некоторые элементы присутствуют преимущественно в смолах и асфальтенах: Ba, Mn, Sr, Cu, Cr, Ga, As, Li, Se (в смолах) и Sr, As, Co, Re, Li, Se, Pb (в асфальтенах) в случае нефти А, Mn, Sr, Cr, Ga, As, Li, Se (в смолах) и Ba, Mn, Sr, Cu, As, Co, Re, Se, Pb (в асфальтенах) — нефти Б. В других углеводородных группах в аналогичных количествах встречаются только Ba (в мальтенах нефти А), Mn (в ПНУ и АУ нефти А,

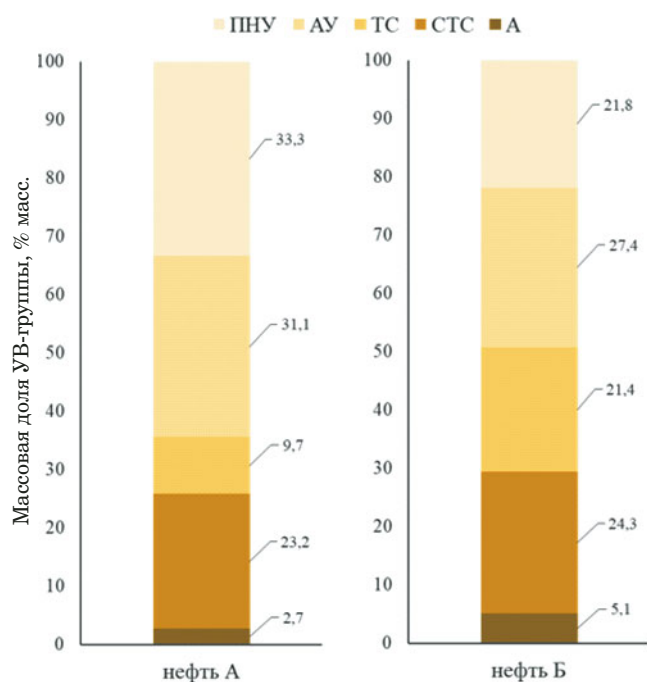
Таблица 4. Основные физико-химические характеристики исследуемых образцов нефти

Table 4. The main physicochemical characteristics of oil samples under study

Характеристика	Единица измерения	Значение	
		Нефть А	Нефть Б
Плотность при 20 °С	г/см ³	0,8898	0,9563
Динамическая вязкость при 20 °С	мПа · с	30,5	1425
Содержание воды	% масс.	Следы	Следы
Содержание углерода	% масс.	86,8	85,5
Содержание водорода	% масс.	8,0	8,0
Содержание азота	% масс.	2,1	2,5
Содержание серы	% масс.	3,1	4,0

Таблица 5. Результаты определения микроэлементного состава объектов исследования (n = 3; P = 0,95)
Table 5. Results of determining the microelement composition of the samples (n = 3; P = 0.95)

Эле- мент	Нефть А						Нефть Б							
	нефть	М	А	ПНУ	АУ	ТС	СТС	нефть	М	А	ПНУ	АУ	ТС	СТС
Содержание в мкг/г														
V	140 ± 1	113 ± 2	1960 ± 40	<0,04	0,50 ± 0,01	132 ± 3	400 ± 20	202 ± 4	116 ± 1	1870 ± 50	<0,02	<0,02	44,8 ± 0,6	470 ± 15
Ni	34,4 ± 0,2	27,6 ± 0,5	460 ± 15	<0,01	3,57 ± 0,09	115 ± 5	44 ± 3	46 ± 1	26,6 ± 0,3	420 ± 10	<0,09	0,8 ± 0,1	47 ± 1	71 ± 3
Fe	5,8 ± 0,3	0,6 ± 0,1	141 ± 5	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,3	4,6 ± 0,8	<0,9	35 ± 5	<0,9	<0,9	<0,9	3,5 ± 0,7
Zn	2,6 ± 0,5	0,9 ± 0,1	66 ± 3	1,4 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	3,6 ± 0,2	2,3 ± 0,4	1,8 ± 0,3	10,8 ± 0,3	<0,8	<0,8	<0,8	4,7 ± 0,3
Содержание в нг/г														
Ba	162 ± 3	101 ± 3	2400 ± 100	90 ± 6	80 ± 5	90 ± 6	150 ± 10	14 ± 2	<7	280 ± 50	<7	<7	<7	61 ± 5
Mn	150 ± 40	87 ± 5	1230 ± 50	100 ± 20	100 ± 10	97 ± 4	110 ± 10	174 ± 9	208 ± 10	360 ± 8	170 ± 30	202 ± 2	230 ± 20	276 ± 30
Sr	120 ± 20	83 ± 1	650 ± 20	70 ± 4	60 ± 6	60 ± 5	320 ± 30	144 ± 20	165 ± 2	225 ± 20	150 ± 10	157 ± 4	180 ± 10	760 ± 30
Cu	110 ± 10	60 ± 10	2300 ± 100	<40	<40	<40	440 ± 50	<40	<40	500 ± 50	<40	<40	<40	<40
Cr	89 ± 1	50 ± 5	2500 ± 200	<9	<9	80 ± 10	270 ± 10	310 ± 10	190 ± 20	2830 ± 20	<9	37 ± 5	31 ± 2	920 ± 70
Ga	53 ± 2	24 ± 2	1280 ± 20	<0,5	2,1 ± 0,2	110 ± 10	60 ± 5	84 ± 8	31,8 ± 0,6	1037 ± 5	<0,5	<0,5	4,8 ± 0,5	102 ± 4
As	49 ± 5	55 ± 3	248 ± 7	<6	<6	65 ± 3	137 ± 6	109 ± 3	102 ± 8	189 ± 7	<6	23 ± 4	87 ± 2	200 ± 20
Co	24,9 ± 0,7	8,8 ± 0,9	670 ± 10	<1	<1	21 ± 1	20 ± 2	30,3 ± 0,9	10 ± 2	810 ± 20	<1	<1	<1	79 ± 4
Re	7 ± 1	5 ± 1	99 ± 5	4 ± 1	3 ± 1	3,0 ± 0,6	5 ± 1	10,8 ± 0,7	3,3 ± 0,3	155 ± 4	<1	<1	<1	11,2 ± 0,6
U	0,73 ± 0,04	<0,2	24 ± 2	<0,2	<0,2	<0,2	0,9 ± 0,2	1,32 ± 0,07	0,41 ± 0,02	23 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	2,82 ± 0,06
Li	<30	<30	700 ± 50	<30	<30	<30	160 ± 10	<40	<40	<40	<40	<40	130 ± 10	200 ± 20
Se	<60	<60	160 ± 50	<60	<60	170 ± 30	180 ± 50	<60	<60	560 ± 50	<60	<60	<60	440 ± 40
Cd	<1	<1	35 ± 2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	11 ± 2	<1	<1	<1	8,1 ± 0,1
Pb	<10	<10	450 ± 30	<10	<10	40 ± 5	<10	<10	<10	104 ± 4	<10	<10	<10	45 ± 5
Y	1,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1	35 ± 3	<0,3	<0,3	<0,3	2,2 ± 0,3	<0,3	<0,3	19 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	1,3 ± 0,1
La	1,2 ± 0,4	<0,3	50 ± 3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	18 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	3,0 ± 0,6
Ce	1,8 ± 0,5	1,1 ± 0,2	50 ± 5	<0,3	<0,3	<0,3	7 ± 1	<2	<2	33 ± 5	<2	<2	<2	<2
Pr	<0,3	<0,3	10 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	3,0 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	1,5 ± 0,2
Nd	1,2 ± 0,2	<0,3	39 ± 5	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	14 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	1,6 ± 0,3
Sm	<0,2	<0,2	8 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	1,0 ± 0,3
Eu	<0,3	<0,3	1,7 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	1,4 ± 0,2	<0,3	<0,3	0,95 ± 0,04	<0,3	<0,3	<0,3	1,0 ± 0,2
Gd	<0,2	<0,2	9 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	1,0 ± 0,2
Tb	<0,3	<0,3	1,1 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	0,80 ± 0,06	<0,3	<0,3	0,8 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	0,7 ± 0,2
Dy	<0,3	<0,3	7,3 ± 0,5	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	4,8 ± 0,4	<0,3	<0,3	<0,3	1,5 ± 0,2
Ho	<0,3	<0,3	1,2 ± 0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,7 ± 0,1	<0,3	<0,3	0,9 ± 0,1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Er	<0,3	<0,3	4,0 ± 0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	2,5 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	1,4 ± 0,3
Yb	<0,4	<0,4	3,9 ± 0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1,7 ± 0,3	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4



Групповой углеводородный состав образцов нефти
Hydrocarbon group-type composition of oil samples

в мальтенах, ПНУ и АУ нефти Б), Sr (в мальтенах, ПНУ и АУ нефти Б), Cr и As (в мальтенах нефти Б).

Относительно распределения элементов в углеводородных группах обоих образцов нефти, отмечено, что, во-первых, в большей мере элементы концентрируются в асфальтенах, а во-вторых, при наличии в мальтенах элементы чаще всего концентрируются в смолах (преимущественно в подгруппе СТС).

Выявленные тенденции распределения свойственны большинству определяемых в работе элементов: V, Ni, Fe (нефть Б), Zn (нефть Б), Ba (нефть Б), Cu, Cr, Ga, As, Co, Re (нефть Б), U, Li, Se, Cd, Pb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb. Схожий характер распределения элементов также отмечен в работах [13, 16] при проведении расширенного микроэлементного анализа нефтяных экстрактов и асфальтенов, а также образцов тяжелой нефти и выделенных из них SARA-групп.

При этом также зафиксированы случаи практически равномерного распределения элементов между углеводородными группами мальтенов (безотносительно к распределению самих групп внутри мальтеновой части). Содержания таких элементов, как Fe, Zn, Ba, Mn, Sr, Re (для нефти А) и Mn, Sr (для нефти Б), сопоставимы в группах ПНУ, АУ, ТС и СТС.

Заключение

Изучение особенностей распределения микроэлементов в составе нефти различных месторождений является целью многих фундаментальных и прикладных исследований.

Большинство опубликованных исследований направлено на определение и выделение (концентрирование) из нефти разных типов коррозионно активных металлов (V, Ni, Fe). При этом меньшее внимание уделяют изучению особенностей распределения в нефти и ее компонентах других микроэлементов.

Проведенное определение расширенного микроэлементного состава позволило установить характер распределения элементов в образцах нефти разных типов (тяжелая высоковязкая и битуминозная сверхвязкая).

В исследуемых образцах нефти определяемые элементы (в соответствии с их содержанием) можно разделить на следующие группы: более 1,0 мкг/г (1000 нг/г) — V, Ni, Fe, Zn (обе нефти); 0,1 – 1,0 мкг/г (100 – 1000 нг/г) — Ba, Mn, Sr, Cu (тяжелая высоковязкая нефть — нефть А) и Mn, Sr, Cr, As (битуминозная сверхвязкая нефть — нефть Б); менее 0,1 мкг/г (100 нг/г) — все остальные определяемые элементы.

Оба образца нефти являются обогащенными микроэлементами первично (нефть А) и вторично (нефть Б), что связано с повышенным содержанием в них биогенных элементов (V, Ni и Fe), и относятся к «ванадиевому» типу.

Полученные в работе результаты указывают на то, что микроэлементы преимущественно входят в состав полярных поликонденсированных структур, а именно, смол (в основном спиртотолуольных) и асфальтенов. Для двух исследованных образцов нефти выявлены случаи практически равномерного распределения некоторых элементов между углеводородными группами мальтенов (без учета распределения самих углеводородных групп).

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН. Определение микроэлементного состава осуществляли в ООО «Страта Солюшенс».

ЛИТЕРАТУРА

1. Muhammad I., Tijjani N., Dioha I. J., et al. SARA separation and determination of concentration levels of some heavy metals in organic fractions of Nigerian crude oil / Chem. Mater. Res. 2013. Vol. 3. N 4. P. 7 – 14.
2. Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C. L., et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry / Spectrochim. Acta, Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 939 – 951. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.013
3. Рябов В. Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. — М.: ИНФРА-М, 2023. — 311 с. DOI: 10.12737/1017513

4. **Speight J. G.** Handbook of heavy oil properties and analysis. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2023. — 496 p.
5. **Pereira J. S. F., Moraes D. P., Antes F. G., et al.** Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion / *Microchem. J.* 2010. Vol. 96. N 1. P 4 – 11. DOI: 10.1016/j.microc.2009.12.016
6. **Нукенов Д. Н., Пуананова С. А., Агафонова З. Г.** Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. — М.: ГЕОС, 2001. — 77 с.
7. **Савонина Е. Ю., Катасонова О. Н., Марютина Т. А.** Экстракционное концентрирование кислоторастворимых форм редкоземельных элементов из нефтей волго-уральской нефтегазоносной провинции во вращающихся спиральных колонках / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 12. С. 5 – 10. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-5-10
8. **Gab-Allah M. A., Goda E. S., Shehata A. B., Gamal H.** Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020. Vol. 50. N 2. P 161 – 178. DOI: 10.1080/10408347.2019.1599278
9. **Гребнева-Балюк О. Н., Кубракова И. В., Тютюнник О. А. и др.** Многоэлементный анализ нефти методами АЭС-ИСП и МС-ИСП с использованием микроволновой пробоподготовки / *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 3. С. 218 – 226. DOI: 10.31857/S004445022103004X
10. **Пуананова С. А., Самойлова А. В.** Прогноз фазового состояния залежей углеводородов в ловушках комбинированного строения / Актуальные проблемы нефти и газа. 2021. Т. 33. № 2. С. 15 – 27. DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2021-33.art2
11. **Chikwe T., Onojake M.** Geochemical Investigation of Trace Metals in Crude Oils from Some Producing Oil Fields in Niger Delta, Nigeria / *Iran. J. Oil Gas Sci. Technol.* 2021. Vol. 10. N 3. P 39 – 48. DOI: 10.22050/ijogst.2021.135210
12. **Chauhan G. A., de Klerk A.** Dissolution Methods for the Quantification of Metals in Oil Sands Bitumen / *Energy Fuels.* 2020. Vol. 34. N 3. P 2870 – 2879. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04065
13. **Михайлова А. Н., Каюкова Г. П., Вахин А. В., Гарев Б. И.** Микроэлементный состав нефтяных экстрактов и асфальтенов из пород высокоуглеродистых доманиковых отложений Татарстана / *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 2. С. 216 – 230. DOI: 10.31857/S0028242122020046
14. **López L., Lo Mónaco S.** Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela / *Fuel.* 2004. Vol. 83. N 3. P 365 – 374. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.06.001
15. **Панюкова Д. И., Магомедов Р. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.** Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Апальчинского месторождения и двух образцов гудронов / *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 3. С. 328 – 336. DOI: 10.31857/S0028242121030047
16. **Wang Q., Zhang W., Wang C., et al.** Microstructure of Heavy Oil Components and Mechanism of Influence on Viscosity of Heavy Oil / *ACS Omega.* 2023. Vol. 8. N 12. P 10980 – 10990. DOI: 10.1021/acsomega.2c07713
17. **Осипов К., Мокочунина Т. В., Панюкова Д. И. и др.** Влияние солености воды на эффективность диспергентов нефти / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 9. С. 16 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-16-22
18. **Калгин Ю. И., Строкин А. С., Тюков Е. Б.** Испытание дорожных битумов и асфальтобетонных смесей: лаб. практикум. — Воронеж: Воронежский ГТУ, 2021. — 93 с.
2. **Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C. L., et al.** The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry / *Spectrochim. Acta, Part B.* 2007. Vol. 62. N 9. P 939 – 951. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.013
3. **Ryabov V. D.** Chemistry of oil and gas: textbook. — Moscow: INFRA-M, 2023. — 311 p. [in Russian]. DOI: 10.12737/1017513
4. **Speight J. G.** Handbook of heavy oil properties and analysis. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2023. — 496 p.
5. **Pereira J. S. F., Moraes D. P., Antes F. G., et al.** Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion / *Microchem. J.* 2010. Vol. 96. N 1. P 4 – 11. DOI: 10.1016/j.microc.2009.12.016
6. **Nukenov D. N., Punanova S. A., Agafonova Z. G.** Metals in oils, their concentration and extraction methods. — Moscow: GEOS, 2001. — 77 p. [in Russian].
7. **Savonina E. Yu., Katasonova O. N., Maryutina T. A.** Extraction concentrating of the acid-soluble forms of rare earth elements from oils of the Volga-Ural oil and gas province using rotating coiled columns / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 12. P 5 – 10 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-5-10
8. **Gab-Allah M. A., Goda E. S., Shehata A. B., Gamal H.** Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020. Vol. 50. N 2. P 161 – 178. DOI: 10.1080/10408347.2019.1599278
9. **Grebneva-Balyuk O. N., Kubrakova I. V., Tyutyunik O. A., et al.** Multielement Analysis of Oil by ICP – AES and ICP – MS with Microwave-Assisted Sample Preparation / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 3. P 306 – 314. DOI: 10.1134/S1061934821030047
10. **Punanova S. A., Samoilova A. V.** Prediction of the phase stat of hydrocarbon deposits in traps of a combined structure / *Akt. Probl. Neft. Gaz.* 2021. Vol. 33. N 2. P 15 – 27 [in Russian].
11. **Chikwe T., Onojake M.** Geochemical Investigation of Trace Metals in Crude Oils from Some Producing Oil Fields in Niger Delta, Nigeria / *Iran. J. Oil Gas Sci. Technol.* 2021. Vol. 10. N 3. P 39 – 48. DOI: 10.22050/ijogst.2021.135210
12. **Chauhan G. A., de Klerk A.** Dissolution Methods for the Quantification of Metals in Oil Sands Bitumen / *Energy Fuels.* 2020. Vol. 34. N 3. P 2870 – 2879. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04065
13. **Mikhailova A. N., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Gareev B. I.** Microelemental Composition of Petroleum Extracts and Asphaltenes from Rocks of High-Carbon Domanik Sediments of Tatarstan / *Pet. Chem.* 2022. Vol. 62. N 4. P 383 – 396. DOI: 10.1134/S0965544122040016
14. **López L., Lo Mónaco S.** Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela / *Fuel.* 2004. Vol. 83. N 3. P 365 – 374. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.06.001
15. **Panyukova D. I., Magomedov R. N., Savonina E. Yu., Maryutina T. A.** Effects of the composition and molecular structure of asphaltenes on the properties of heavy petroleum feedstock represented by heavy oil from the Ashalchinskoye field and two vacuum residue samples / *Pet. Chem.* 2021. Vol. 61. N 4. P 438 – 445. DOI: 10.1134/S0965544121050108
16. **Wang Q., Zhang W., Wang C., et al.** Microstructure of Heavy Oil Components and Mechanism of Influence on Viscosity of Heavy Oil / *ACS Omega.* 2023. Vol. 8. N 12. P 10980 – 10990. DOI: 10.1021/acsomega.2c07713
17. **Ossipov K., Mokochunina T. V., Panyukova D. I., et al.** The effect of water salinity on the effectiveness of oil dispersants / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 9. P 16 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-16-22
18. **Kalgin Yu. I., Strokin A. S., Tyukov E. B.** Testing of road bitumen and asphalt concrete mixtures: laboratory workshop. — Voronezh: Voronezh State Technical University, 2021. — 93 p. [in Russian].

REFERENCES