

МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОРЕНБУРГСКОЙ ЧАСТИ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

**Пономарева Г.А., канд. геол.- минерал. наук
Оренбургский государственный университет**

К настоящему времени все больше возрастает необходимость комплексной переработки добываемого из недр сырья. Это касается и каустобиолитов нефтяного ряда: нефтегазовых месторождений, битумов, асфальтитов и т.д.

Поскольку из нефтей извлекают серу, медь, ванадий, никель, ртуть и другие металлы [1, 4, 5, 6, 9, 10], а также золото [2], то Оренбургские нефти могут представлять также определенное значение в нашем регионе в связи с установленными автором повышенными содержаниями ряда металлов, в том числе и благородных (БМ) [4, 5, 6, 10].

Результаты исследования характера распределения рудных металлов (Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, V, Ti, Mo, Zr, Co, Mn, Ag, Au, Pd, Pt и др.) в нефтях, нефтегазоконденсатах, природных битумах приведены в авторских работах [4, 5, 6, 8, 10]. Автором анализировались образцы нефти в месторождениях, приуроченных к различным структурам первого порядка, дополнительно план пробоотбора учитывал возможность изучения характера распределения металлов по разрезу, поэтому в ряде месторождений выполнялся анализ нефти с различных пластов.

Определение платины, палладия, золота, серебра выполнено методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермическим атомизатором (спектрометр МГА-915) в лаборатории физических методов исследования кафедры геологии Оренбургского государственного университета. Автором дополнительно применялась схема разложения горючей органической части анализируемых образцов (находится в стадии патентования), с использованием ранее разработанного способа определения благородных металлов в углеродистых породах (Патент РФ) [3]. Данные по содержанию БМ в углеводородных месторождениях структурно-тектонических зон первого порядка платформенного Оренбуржья представлены в работах [4, 5, 6, 8, 10].

Платиноиды, золото и серебро удалось обнаружить во всех образцах нефти, что объясняется высокой точностью и селективностью атомной абсорбции, а также применением собственных патентованных разработок, повышающих чувствительность метода и обеспечивающих неповторяемость результатов, что открывает пути к их углубленной математической обработки [4, 7].

Кроме квартета БМ в нефти определялось содержание и других геохимически важных элементов: Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, V, Ti, Mo, Zr, Co, Mn, Ba, Bi, Ge, Ga, Sn, Mn, Li, La, Nb.

Для этого дополнительно был выполнен спектральный анализ изученных образцов нефти (СТЭ-1), результаты которого приведены в работах [4, 5, 6, 8, 10], концентрации некоторых элементов приведены впервые в настоящей статье.

Так количественные значения такого геохимически важного элемента как ванадий в нефтях Оренбургской области находятся на уровне $0, n$ до $10n$ г/т.

Никель в Оренбургских нефтях содержится в меньших количествах, чем ванадий, и среднее значение его содержания составляет порядка n г/т.

Кобальт содержится в незначительных количествах, максимально – 63 мг/т.

Медь, титан цирконий и молибден, также как и БМ, ванадий, никель, кобальт обнаружены во всех изученных образцах нефти. Разброс концентрации меди колеблется от $0, n$ до $10 n$ г/т, молибдена составляет $0, n$ г/т, титан в ряде месторождений имеет высокие концентрации – десятки грамм на тонну, при среднем значении порядка 80 г/т, цирконий имеет сравнительно равномерное распределение и фиксируется на уровне первых десятков грамм на тонну.

Хром, свинец, олово, марганец, висмут, барий, германий, галлий, литий, ниобий, лантан установлены не во всех нефтяных образцах, возможно по причине сравнительно невысокой чувствительности полного спектрального анализа. Тем не менее, такие металлы как хром, свинец зафиксированы на большинстве нефтегазовых месторождений (в среднем n г/т). На отдельных месторождениях отмечены олово (n г/т), марганец ($10n$ г/т), висмут (n г/т), барий ($10n$ г/т), германий (n г/т), галлий ($10n$ г/т), литий ($10 n$ г/т), ниобий (n г/т), лантан ($10n$ г/т). Ранее уже были высказаны соображения по возможному использованию комплекса данных о концентрациях микрокомпонентов в нефти, в частности [4, 5, 6, 8, 10]:

- для решения вопросов генезиса благородных и других металлов в углеводородном сырье;
- для изучения распределения металлов в нефтях девонских и каменноугольных коллекторов, распределения элементов в одно- и разновозрастных коллекторах месторождений разных структурных элементов первого порядка (южного погружения Бузулукской впадины и Восточно-Оренбургского сводового поднятия и др.) и т.д.;
- для выделения парагенезиса металлов (Ti+V+Zr+Ni), благородных (Pt, Pd, Au, Ag) Оренбургских нефтей на основании количественных значений и соотношений их концентраций;
- изучение распределения металлов в стратиграфических разрезах отдельных месторождений показало возможность использования данных по микрокомпонентному составу для процедуры корреляции пластов и др.

Выявленные в ходе настоящих исследований концентрации различных металлов свидетельствуют о богатом металлогеническом потенциале Оренбургских нефтей. Из приведенных выше содержаний конкретных металлов, видно, что даже в самой нефти ряд металлов демонстрирует рудные

концентрации (медь, ванадий, титан, цирконий). Учитывая, что нефть и нефтепродукты обладают низкой зольностью, при сжигании их зола будет обогащаться металлами на порядок, а то и более, то есть будет происходить концентрирование металлов. И возможно, другие элементы, недотягивающие до рудных концентраций в исходном сырье, будут иметь таковые в золе. Также в золе будут концентрироваться и благородные металлы. И хотя их содержание невелико, их высокая стоимость может быть весьма привлекательной в экономическом смысле.

В связи с чем возникает вопрос о том как же извлечь эти металлы? Учитывая вышесказанное попутное извлечение из нефти и нефтепродуктов (не только Оренбургских месторождений) представляется весьма перспективным.

Обзор существующих технологий выделения металлов из нефти показал, что чаще всего используют следующие методы: каталитической сорбции, реэкстракцию кислотами и щелочами, гидрокрекинг и гидроочистку с легкими растворителями, ультразвук, озонирование, бактериальное выщелачивание, радиационное облучение. Следует отметить, что недорогие и эффективные технологии извлечения металлов из углеводородного сырья пока еще не найдены [1, 11, 12 и др.].

Так существующая технология сжигания мазутов позволяет улавливать менее 10 % ванадия от общего содержания в мазуте. В связи с этим ванадийсодержащие нефти предлагается перерабатывать до кокса (методы, основанные на глубокой деструкции исходного сырья), с одновременным получением дополнительно светлых продуктов (сюда можно отнести и термоконтактный крекинг).

Во многих случаях проблема деметаллизации нефти и нефтепродуктов решается при деасфальтизации. В качестве нетрадиционных методов следует отметить электрохимические методы очистки нефти от металлов, методы деасфальтизации и деметаллизации сырой нефти или её фракций. Но эти методы обладают целым рядом недостатков, в частности, необходимость разбавления нефти растворителем с целью уменьшения ее вязкости, невозможность их использования для очистки в потоке нефти, дополнительная очистка применяемых реагентов или их утилизация. Имеющиеся электрохимические установки деминерализации и деметаллизации, как правило, очень сложны, энергоемки, требуют дополнительных затрат, что в конечном итоге приведет не только к удорожанию самой нефти, но и ее добычи [1, 11, 12].

Наиболее перспективным, по мнению автора, для современных Российских условий, может являться метод извлечения металлов из продуктов сгорания. В настоящее время на кафедре геологии ОГУ ведутся работы по поиску способов извлечения металлов из углеводородов, что позволит приблизиться к решению проблемы комплексной переработки добытого из недр сырья.

Список литературы:

1. Малюгин, Р. В. Деметаллизация и обессеривание сырой нефти в потоке / Р.В. Малюгин; науч. рук. А.А. Орлов // Современная техника и технологии : сборник трудов XX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14-18 апреля 2014 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2014. — Т. 3. — С. 23-24.
2. Маракушев, А.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфики В.Л. Русинов, И.А. Зотов // Известия вузов. Геология и разведка, 2007.- № 6. — С. 33 - 40.
3. Патент № 2409810 РФ МПК⁵¹ G01N 31/00 Способ разложения проб при определении благородных металлов в углеродистых породах / Г.А. Пономарева, П.В. Панкратьев; 2011. - Бюл. № 2. — 7 с.
4. Пономарева, Г.А. Региональные закономерности распределения платиноидов в Оренбургской части Южного Урала: автореф. дис....канд. геол.-мин. наук: 25.00.11. — Екатеринбург, 2013. — 23 с.
5. Пономарева, Г.А. Закономерности пространственного распределения платины и палладия в нефтегазовых месторождениях Оренбургской области / Г.А. Пономарева, И.А. Никифоров // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. — Екатеринбург, 2015 № 7. С. 28-34.
6. Пономарева, Г.А. Геохимические особенности распределения благородных металлов в нефтегазовых месторождениях Оренбургской области / Г.А. Пономарева // Вестник Оренбургского государственного университета. — Оренбург: ОГУ, 2015. — № 7. — С. 167-172.
7. Пономарева, Г.А. Применение методов математической статистики для задач рудничной геологии / Г.А. Пономарева, А.А. Пономарев. // XXII Всероссийская научная конференция «Уральская минералогическая школа-2016», посвященная к 80-летию со дня рождения академика Н.П. Юшкина. Сб. статей студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей ВУЗов геологического профиля. — Екатеринбург: ООО Универсальная Типография «Альфа Принт», 2016. - С. 89-93.
8. Пономарева, Г.А. Региональные закономерности распределения платиноидов в Оренбургской части Южного Урала: дис....канд. геол.-мин. наук: 25.00.11. — Екатеринбург, 2013. — 240 с.
9. Пунанова, С.А. Гипергенно преобразованные нефтиды: особенности микроэлементного состава // Геохимия. 2014. Том. 52. № 1. С. 64–75.
10. Пономарева Г.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений / Г.А. Пономарева, П.В. Панкратьев, А.А. Хальзов. — Вестник Оренбургского гос. университета, № 1. — Оренбург: ОГУ, 2012. — С. 125 - 131.
11. Соскинд, Д.М., Грибков В.В., Слатвинский—Сидак Н.П. и др. // Химия и технология топлив и масел. — 1988. — №4. — С. 5–7.
12. Способ деасфальтизации и деметаллизации сырой нефти или ее фракций // патент № 2014344 РФ от 03.06.1991 г.