

**Формы соединений металлов в нефтях. Проблемы определения и методы решения.**

Л.С. Фотеева<sup>1,3</sup>, Т.А. Марютина<sup>1,2,3</sup>, Е.Ю. Савонина,<sup>1,2,3</sup> Р.Н. Магомедов<sup>1,2</sup>, А.З. Попова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

<sup>2</sup>ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым»

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

К настоящему времени методами аналитической химии в нефтях выявлено более 1000 различных соединений. Основную их часть составляют углеводороды парафинового, нафтенового и ароматического рядов, и около 10% соединений включают в себя смесь гетероорганических и металлсодержащих соединений. В нефтях диагностируются практически все элементы периодической таблицы от крупноионных и высокозарядных несовместимых литофильных до совместимых транзитных, летучих халькофильных и элементов платиновой группы, включая около 60 микроэлементов (МЭ). Присутствие в нефтях различных комплексов металлов (суммарное содержание в среднем колеблется от 0,01 до 0,04 % (масс)), в частности ванадия и никеля, с одной стороны затрудняет их переработку, значительно ухудшает эксплуатационные свойства товарных нефтепродуктов и обостряет экологическую ситуацию. С другой стороны, концентрация V ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$ %) и Ni ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$ %) в высоковязких нефтях и природных битумах достигает таких величин, что эти полезные ископаемые можно рассматривать в качестве сырьевых источников многих ценных металлов. Необходимость исследования элементного состава диктуется не только геолого-геохимическим, технологическим, экологическим, генетическим аспектами, но и промышленно-сырьевым фактором, и все это связано с правильным и точным определением содержания и форм нахождения МЭ в нефтях и в нефтепродуктах [1,2].

Основная масса металлсодержащих соединений сосредоточена в смолах и асфальтенах в виде сложных полидентантных комплексов, а часть в форме солей органических кислот и хелатных комплексов. V, Ni, Fe, Cu чаще всего находятся в порфириновых и не-порфириновых комплексах. Для оценки подсчета геологических запасов и решения задач по переработке необходимо знать не только концентрации одного или нескольких элементов в нефтяном сырье, но и состав соединения, т. е. химические формы, в которых находятся исследуемые элементы, сведения о которых до сих пор остаются малоизученными.

В настоящем докладе будут рассмотрены и обсуждены имеющиеся на сегодняшний день знания о формах нахождения металлов в нефтях. Обобщен опыт определения химических форм микроэлементов в нефтяных объектах, основное внимание уделено новым методам и техникам анализа. Обсуждены общие методические подходы к определению форм микроэлементов в средах. В качестве предпочтительного методического подхода к их определению

рассматривается гибридная схема анализа, включающая разделение форм и их элементоспецифичное детектирование.

Особое внимание будет уделено методам разделения и фракционирования в сочетании масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, в частности, динамическое светорассеяние, гидродинамическая хроматография, фракционирование в поперечном поле, а также спектрометрии ионной подвижности, рентгеновская фотоэлектронная или энергодисперсионной спектроскопией, масспектрометрия с использованием лазерной десорбции, электроспреем или химической ионизацией в качестве источника ионов и др [2-4].

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта №14.576.21.0043 «Изучение потенциала природных битумов и тяжелых нефтей различных месторождений РФ для их использования в качестве сырья при производстве металлов (включая редкие и редкоземельные)» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) - RFMEFI57614X0043.

## Литература

1. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы (Обзор), Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, №2. – С. 90-104.
2. G. Caumette et al., Element speciation analysis of petroleum and related materials , J. Anal. At. Spectrom. - 2009. - V. 24. P. 263-276.
3. E. P. Oliveira, L. Yang, R. E. Sturgeon, et al., Determination of trace metals in high-salinity petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry following on-line analyte separation/preconcentration, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, - 2011, - V. 26, P. 578–585.
4. A. Akinlua, A. Sigedle, T. Buthelezi, O.A. Fadipe Trace element geochemistry of crude oils and condensates from South African Basins Marine and Petroleum Geology, - (2015), -V.59,- P. 286–293.