АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН
ОТДЕЛЕНИЕ НАУК О ЗЕМЛЕ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Н. С. Минигазимов

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НЕФТЕЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Уфа
Гилем
2017

УДК 502.55 + 554.42
ББК 20.18
М57

Издание осуществлено при содействии Фонда поддержки научных исследований АН РБ

Рецензенты:
В. Н. Майстренко, доктор химических наук, профессор;
Ю. Р. Абдрахимов, доктор технических наук, профессор

Минигазимов, Н.С.

М57 Микроэлементы нефтей в окружающей среде. – Уфа : Башк. энцикл., 2017. – 152 с.

ISBN 978-5-88185-383-9

В монографии изложены основные сведения о микроэлементах (МЭ) в составе нефтей, углеводородных газов и пластовых вод нефтяных месторождений. Представлено распределение МЭ между компонентами и фракциями, позволяющее проследить «жизненный цикл» МЭ нефтей от добычи, транспорта нефтей, их переработки и заканчивая потреблением основных нефтепродуктов.

Показаны пути попадания МЭ нефтей в природную среду, дана эколого-токсикологическая характеристика МЭ. Большое внимание уделено исследованию состава, свойств нефтесодержащих отходов различных предприятий, оценке их токсичности и класса опасности. Затронута проблема загрязнения природной среды радионуклидами, добываемыми в составе нефтей и пластовых вод.

Предназначена для ученых и специалистов нефтегазовой отрасли и экологов. Может быть рекомендована в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

УДК 502.55 +554.42
ББК 20.18

UDC 502.55 + 554.42
LBC 20.18
M57

Minigazimov, N. S.

M57 Trace elements of oils in the environment. – Ufa : Bashkir encyclopedia, 2017. – 152 p.

ISBN 978-5-88185-383-9

This monograph presents basic facts about trace elements in the composition of oils, hydrocarbon gases and the formation water of oil field. Distribution of trace elements between components and fractions allows to track «the life cycle» of trace elements of oils from production, oil transportation and their processing. Shows the final consumption of petroleum products.

This monograph shows sources and pathways of trace elements of oils in the environment, ecological and toxicological characteristics of trace elements. Special attention paid to the study of composition and properties of oil wastes from various oil companies and provides assessment of their toxicity and hazard class.

Other issues touched upon are the problems of environmental pollution by radionuclides, which are contained in the composition of oils and formation waters.

This monograph is intended for scientists and specialists of oil and gas industry and ecologists. It can be recommended as an educational book for the students and postgraduates, who major in the corresponding subjects.

Reviewers:
V. N. Maistrenko, Doctor of Chemical Engineering, professor;
Y. R. Abdrakhimov, Doctor of Engineering, professor

© Минигазимов Н. С., 2017
© «Башкирская энциклопедия», 2017

ISBN 978-5-88185-383-9

Светлой памяти
рано ушедшего из жизни сына Ильгиза
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

Согласно сложившимся представлениям, в процедуре оценки воздействия на окружающую среду экологически опасных производств, занимающихся добычей, транспортом, переработкой нефти и других углеводородов, считается, что основные загрязняющие вещества – это нефть, другие углеводороды, сернистые соединения, продукты сгорания нефти, газа и нефтепродуктов, химические реагенты и материалы, применяемые в технологических процессах.

В последние десятилетия накоплен определенный объем информации о содержании в составе нефтей и нефтепродуктов целого ряда токсичных элементов, в т.ч. тяжелых металлов и радиоактивных элементов. Первые данные о подобных элементах (примесях) в нефтях появились более 100 лет назад, но целенаправленные исследования в данном направлении были начаты в 50-х годах прошлого столетия. Так как концентрации большинства элементов весьма малы, не превышают десятых и сотых долей процента, то их начали называть микрокомпонентами нефтей. Понятие «микроэлементы» (МЭ) впервые было введено академиком А.П. Виноградовым в 1931 году и первоначально применялось для элементов, содержащихся в живом веществе, в концентрациях $n \cdot 10^{-4} \div n \cdot 10^{-2}$ %. В дальнейшем наряду с термином «МЭ» начали применять и такие, как «микропримеси», «рассеянные элементы». Мы в дальнейшем будем пользоваться термином «микроэлементы».

Необходимо отметить, что основной объем исследований МЭ нефтей был посвящен технологическим проблемам переработки нефти. Присутствие в нефти микроэлементов приводит к некоторым осложнениям при переработке нефтей: это «отравление» катализаторов, что приводит к снижению их эффективности; активизация коррозионных процессов; некоторые металлы в составе газотурбинных

и реактивных топлив приводят к интенсивной коррозии элементов двигателей. Другая группа исследователей больше интересовалась ролью МЭ в образовании нефтей, в геохимических проблемах поисковых работ на нефтяных и газовых месторождениях. При этом очень мало работ посвящено эмиссии МЭ нефтей в природную среду в течение «жизненного цикла» нефти, начиная с добычи, промыслового сбора продукции скважин, далее транспорта до предприятий нефтепереработки, нефтехимии, производства нефтепродуктов и заканчивая потреблением нефтепродуктов, в первую очередь, в виде топлива, моторных масел и смазок.

До 90-х годов прошлого столетия в научной печати появились лишь отдельные, отрывочные данные о загрязнении атмосферного воздуха дымовыми газами крупных тепловых электростанций, в составе которых обнаруживались токсичные соединения ванадия и никеля, причем в таких концентрациях, которые позволяли экономически рентабельно извлекать ванадий из продуктов сгорания топлив, в первую очередь, мазута и котельного топлива.

Еще одна группа специалистов занималась вопросами экономически целесообразного извлечения из нефти и остатков нефтепереработки десятков металлов, вплоть до редких и драгоценных. Подобных работ становится все больше по мере пополнения информации о содержании различных МЭ в нефтях, в углеводородных газах и пластовых водах месторождений углеводородов. На сегодняшний день в составе углеводородов и пластовых вод обнаружено более 60 МЭ.

Наша работа полностью посвящена экологическим проблемам, связанным с МЭ нефтей. Анализ «жизненного цикла» МЭ нефтей, показал, что значительная их часть в конечном итоге попадает в природную среду в составе отходов, сточных вод предприятий по добыче, транспорту и переработке нефтей, в составе выбросов данных предприятий и продуктов сгорания топлив в атмосферный воздух.

Анализ «жизненного цикла» МЭ нефтей включал в себя оценку и обобщение опубликованных данных о содержании МЭ в нефтях, в компонентах и фракциях нефти. Особое внимание уделялось при этом оценке содержания МЭ в топливных фракциях, моторных маслах и тех остатках и отходах нефтепереработки, попадающих в накопители нефтесодержащих отходов. Обобщены также данные о содержании МЭ в углеводородных газах, конденсатах и пластовых водах нефтяных месторождений.

При изучении состава и свойств нефтесодержащих отходов различных предприятий особое внимание уделялось их токсичности и классу опасности, во многом определяемым содержанием токсичных МЭ.

Оценки результатов исследований воздействия предприятий по добыче и переработке углеводородов на окружающую среду показывают, что в большинстве случаев загрязнение природной среды МЭ нефтей вообще не рассматривается. То же самое можно сказать об оценке состава и токсичности продуктов сгорания различных углеводородных топлив.

Заключительная глава книги посвящена проблеме загрязнения природной среды наиболее опасными для человека токсикантами – радиоактивными элементами, добываемыми в составе нефтей и пластовых вод нефтяных месторождений.

Автор надеется, что книга будет интересна и полезна ученым и специалистам нефтегазовой отрасли и экологам, поможет студентам и аспирантам соответствующих специальностей углубить свои знания по оценке воздействия предприятий отрасли на природную среду.

Автор выражает свою признательность магистранту УГНТУ Д.Р. Азнагулову, оказавшему большую помощь при подготовке рукописи к изданию.

ГЛАВА 1

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ, УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ И ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ НЕФТЯНЫХ, ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

У читателя может возникнуть вопрос: если в названии книги говорится о микроэлементах нефтей, почему теперь автор рассматривает и пластовые воды, и углеводородные газы? Все объясняется достаточно просто. Все нефти в пластовых условиях достаточно газонасыщены, то есть один кубический метр нефти может содержать десятки и сотни кубических метров растворенных газов. Кроме того, на большинстве нефтяных месторождений нефть добывается совместно с их пластовой водой. На «старых» нефтяных месторождениях или, говоря инженерным языком, на поздних стадиях разработки нефтяных месторождений в составе добываемой продукции скважин нефти может быть всего 5–10 %, остальное – пластовая вода.

Иначе говоря, добываемая «нефть» представляет собой трехфазную систему: нефть – пластовая вода – растворенные газы, состоящие более чем на 90 % из углеводородных газов. Во многих случаях трехфазная система также содержит твердые частицы различного происхождения. Как будет показано далее, все перечисленные компоненты «нефти» могут содержать рассматриваемые нами микроэлементы.

Все МЭ, которые могут присутствовать в «нефтях», рассмотрены согласно классификации элементов по особенностям их электронного строения.

Первая группа, это s-элементы: Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ra. Необходимо отметить, что мы рассматриваем только те элементы во всех группах, которые обладают токсичными свойствами. К примеру, среди элементов первой группы мы не рассматриваем Na, K, Mg, Ca, содержание которых в нефтях может быть весьма значительным. Так-

же не рассматриваются в данной работе и большинство *f*-элементов (лантаноиды, актиноиды); по содержанию большинства из них в нефтях, углеводородных газах и пластовых водах практически нет опубликованных данных.

Вторая группа, это главные p-элементы: B, Al, P, S, F, Cl; не рассматриваются Si, N, O.

Третья группа, это редкие p-элементы: Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Po, Br, I, At. Среди элементов данной группы не рассматриваются инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe.

Четвертая группа, это главные d-элементы: Sc, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, Hg.

Все радиоактивные элементы рассмотрены в отдельной главе книги, посвященной радиоактивному загрязнению окружающей среды в процессах добычи нефти.

Основные токсические свойства элементов: их предельно допустимые концентрации в окружающей среде, классы опасности сведены в общую таблицу, приведенную в третьей главе книги.

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

1.1. Содержание микроэлементов в нефтях

Первые опубликованные сведения о наличии МЭ в нефтях появились в конце XIX века, когда в зольных остатках после сгорания нефти были обнаружены высокие концентрации ванадия и никеля [1, 10].

Впервые данные о количестве и распространенности МЭ в нефтях в нашей стране привел С.М. Катченков [4–6]. По распространенности МЭ в нефтях он расположил их в следующем порядке: Fe, V, Al, Ni, Cu, Mn, Sr, Ba, B, Co, Zn, Mo, Pb, Sn, Li, Be, Bi, Ge, Ag, As, Ga, Au.

Коломбо [7] нашел в нефтях следы более 40 МЭ.

Позднее появилось достаточно много работ, посвященных изучению содержания и форм нахождения в нефтях различных МЭ [8–20].

Из более поздних работ, обобщающих данные по МЭ нефтей, следует отметить энциклопедический многотомный труд по геохимии элементов В.В. Иванова [2], монографию С.П. Якуцени [20], книгу С.Н. Хаждиева и Я. Шпирта [45]. Следует отметить обстоятельную книгу Н.К. Надирова и других по нефтям Казахстана [39].

Автор заинтересовался проблемой МЭ в нефтях и пластовых водах нефтяных месторождений в связи с углубленным изучением состава и токсичности нефтешламов и других нефтесодержащих отходов. Основные результаты наших исследований по данной проблеме отражены в публикациях [21–37].

Далее автор исследовал содержание МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений. В итоге закономерно подошел к оценке объемов МЭ нефтей, попадающих в окружающую среду при добыче, транспорте, переработке, сжигании нефти, нефтепродуктов, углеводородных газов. Особое место заняла проблема радиоактивного загрязнения в районах добычи и транспорта нефти.

Результаты исследований автора по означенным проблемам приведены в специальных главах настоящей книги и опубликованы в работах [23, 26, 30, 33, 34].

Перейдем к анализу доступных нам опубликованных данных о содержании МЭ в составе различных нефтей.

Литий (Li) – редкий, самый легкий, токсичный металл I группы элементов [2]. Данных о содержании лития в нефтях мало. Значительно больше данных о его содержании в углях (до 7 г/т), в черных сланцах 10 ÷35 г/т [2]. Имеются данные о содержании Li в пластовых водах нефтяных месторождений. Есть данные о содержании лития в золе нефтей – до 0,14 кг/т [2]. Есть данные о том, что в нефтях Западной Сибири может содержаться Li в концентрациях 0,9÷7,5 г/т [48].

В нефтях Казахстана содержание Li может достигать 0,16 % [39].

Рубидий (Rb) – рассеянный, токсичный металл, имеет радиоактивный изотоп ^{87}Rb [2]. Данных о содержании в нефти мало. Достаточно много данных о содержании Rb в каустобилитах: в составе углей – 8÷16 г/т, горючих сланцев – более 60 г/т, есть данные о содержании в пластовых водах нефтяных месторождений [2]. Есть только одно упоминание о содержании Rb в золе нефтей до 0,28 г/т [47]. Есть единичные данные о концентрации Rb в нефти – $0{,}148 \cdot 10^{-6}$ г/т [2], в нефтях Казахстана – до $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ % [39]. В работе [45] приводятся данные о содержании Rb в нефтях – от 0,062 до 0,079 г/т.

Цезий (Cs) – щелочной металл, имеет радиоактивные изотопы, токсичность изучена мало [2]. Данных о содержании в нефтях мало. В нефтях Канады содержится до 0,0043 г/т; в углях – более 1,4 г/т; горючих сланцах – около 10 г/т [2]. Имеются разрозненные данные о содержании Cs в пластовых водах нефтяных месторождений. Есть

единичные данные о концентрации Cs в нефти $0{,}042 \cdot 10^{-6}$ г/т [47]. В нефтях Казахстана цезия от 7 до $155 \cdot 10^{-7}$ % [39]. Есть данные о содержании Cs – 0,0006 до 0,06 г/т [45].

Бериллий (Be) – очень редкий, легкий, высокотоксичный металл. Имеет радиоактивные изотопы [2]. Бериллий содержится в горючих сланцах, мало данных о содержании в нефтях. Согласно Т.А. Ботневой [8], содержание его в нефтях может достигать $1 \cdot 10^{-6}$ %. По некоторым данным, в нефтях Каспийского бассейна содержание Be может достигать 4 г/т [42]. По данным работы [8], в нефтях Балтийской провинции его содержание всего 0,01 г/т. По данным [1], содержание Be может достигать $1 \cdot 10^{-6}$ %, по Иванову – 0,0004 г/т [2]. В нефтях Казахстана его содержание находится в пределах $1 \cdot 10^{-5} \div 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ г/л, в золе – до $2 \cdot 10^{-3}$ % [39].

Стронций (Sr) – распространенный, токсичный металл, относимый к редким элементам, имеет радиоактивный изотоп ^{90}Sr [2]. Данных о содержании Sr в нефтях достаточно много. По разным данным, его содержание в нефтях – в пределах $0{,}25 \div 19$ г/т [1, 6, 41]. В доле нефтей содержание Sr достигает $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ [42]. По данным Ботневой, концентрация Sr в нефтях может достигать $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ % [8], по Иванову – 0,25 г/т [2], по Пунановой – $1 \cdot 10^{-5}$ % [1], в нефтях Казахстана – до $3 \cdot 10^{-4}$ % [39].

Барий (Ba) – распространенный, сильнотоксичный, патологический металл, имеет радионуклид ^{140}Ba [2]. В нефтях Прикаспия бария содержится до 0,24 г/т, в нефтях Балтийской провинции – до 54 г/т [6], в золе нефтей – до 0,14 % [17]. По данным [6, 11], содержание Ba в нефтях находится в пределах $0{,}1 \div 10$ г/т. По данным Пунановой, его содержание может достигать $1 \cdot 10^{-5}$ % [1], по Войткевичу – $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ % [18], по Иванову – 0,24 г/т [2]. В золе нефтей Казахстана может содержаться до 0,1% [39].

Бор (B) – распространенный в гидросфере элемент II группы, сильнотоксичный, легкий p-неметалл [2]. Содержание в нефтях практически не изучено, широко распространен в минерализованных пластовых водах нефтяных месторождений. В работе [6] приводятся данные о максимальном содержании B в нефтях – до $8 \cdot 10^{-4}$ %. По данным работы [1], содержание B в нефтях может достигать $1 \cdot 10^{-2}$ %, в нефтях Казахстана – до $4 \cdot 10^{-2}$ % [39].

В работах [1, 3, 10] приводятся данные о том, что в нефтях палеозойских и мезозойских отложений содержание B может достигать $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Алюминий (Al) – самый распространенный, токсичный, слабоизученный экологически р-металл [2]. В нефтях содержание Al колеблется в пределах $1 \div 7{,}9 \cdot 10^{-4}$ % [1, 3, 10, 11]. Есть данные о том, что содержание Al в нефтях достигает $2 \cdot 10^{-2}$ % [8, 9], в золе нефтей – нескольких процентов [10, 17]. В золе нефтей Казахстана содержание Al может достигать $3 \cdot 10^{-3}$ % [39].

Фосфор (P) – распространенный, сильнотоксичный р-неметалл [2].

Содержание P в нефтях порядка 10^{-3} % [10, 16], в золе нефтей США – до 600 г/т [2]. В нефтях Казахстана содержание P достигает 0,01% [39].

Сера (S) – распространенный, сильнотоксичный р-неметалл [2]. Сера присутствует в разных количествах во всех нефтях. По содержанию серы нефти делят на малосернистые (до 0,5 %), сернистые (0,5÷2 %) и высокосернистые (более 2 %). Учитывая столь высокое содержание серы в нефтях, можно отнести ее к макрокомпонентам. Сера в виде сероводорода (H_2S) присутствует в углеводородных газах, конденсатах и в пластовых водах нефтяных и газовых месторождений.

Учитывая значительные концентрации серы в нефтях (до 8,4 %), серу нельзя относить к МЭ, и поэтому далее мы ее не рассматриваем.

Фтор (F) – распространенный, очень токсичный р-неметалл. Один из наиболее активных элементов среди галогенов, взаимодействует даже с инертными газами [2]. Характерное соединение – токсичный газ HF_2.

Данных о содержании фтора в нефтях нет. К примеру, в углях содержание F – от 80 до 1000 г/т [2].

Хлор (Cl) – распространенный, токсичный р-неметалл. Содержание в нефтях – $14–31 \cdot n^{-4}$ % [18]. Значительно содержание в пластовых водах нефтяных и газовых месторождений – до 100 г/дм^3 и более.

Наиболее опасны хлорорганические соединения, в т.ч. диоксины. В процессах переработки нефти и нефтехимии возможно образование хлорорганических соединений, что требует проведения специальных исследований.

Редкие р-элементы

Галлий (Ga) – редкий, рассеянный, токсичный р-металл [2]. Содержание галлия в нефтях оценивается в пределах 0,01÷0,3 г/т, в золе

нефтей – от 3 до 30 г/т, даже до 200 г/т [2, 10]. В целом галлий в нефтях изучен недостаточно. В нефтях Казахстана галлия в среднем $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ % [39].

Индий (In) – очень редкий, рассеянный, токсичный р-металл [2]. Данных о содержании In в нефтях мало, есть отрывочные данные о его концентрации – 0,4 г/т [10, 47], в золе нефтей – до $1 \cdot 10^{-3}$ [10]. В нефтях Казахстана содержание индия достигает $7 \cdot 10^{-4}$ г/л, в золе нефтей – до $5 \cdot 10^{-3}$ % [39].

Таллий (Tl) – редкий, сильнотоксичный, ядовитый р-металл [2].

Таллий в нефтях присутствует, хотя достоверных данных очень мало, но есть данные о его содержании в нефтеносных породах (в песчаниках – до 2,4 г/т, глинистых отложениях – до 3,1 г/т) [2]. В работе [48] приведены данные о содержании Tl в нефтях Западной Сибири – до 0,0015 г/т.

Германий (Ge) – редкий, рассеянный, токсичный р-металл-полуметалл [2].

Есть данные о присутствие германия в нефтях в концентрациях до $7 \cdot 10^{-3}$ % [39], по другим данным – до $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ % [10]. В нефтях Днепровско-Донецкой впадины Ge до 1 г/т [2], в нефтях Казахстана – до 0,022 г/т [39]. В девонской нефти Оренбургской нефти установлено среднее содержание – 0,054 г/т, максимальное – 0,69 г/т [47], в нефтях Казахстана содержание германия – от 1,5 до $15 \cdot 10^{-6}$ % [39].

Олово (Sn) – малораспространенный, токсичный р-металл [2].

Содержание олова в нефтях оценивается до 0,01 г/т, в золе нефтей – 20÷500 г/т [1,13]. По другим данным, его содержание в нефтях находится в пределах $1{,}2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$ % [8, 9, 13, 18, 19], в нефтях Казахстана – до $1 \cdot 10^{-7}$ % [39].

Свинец (Pb) – малораспространенный, сильнотоксичный р-металл [2].

Данных о содержании свинца в нефтях достаточно много, его концентрация в нефтях, по разным данным, находится в пределах 0,08 до 1,9 г/т, в золе нефтей – от 0,026 до 0,7 % [1–11, 18–20]. В работе [1] приводятся данные о том, что содержание свинца в золе нефтей может достигать 4,55 %. В нефтях Казахстана свинца – до $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ % [39].

Мышьяк (As) – редкий, высокотоксичный, ядовитый р-элемент [2].

Его содержание в нефтях оценивается в пределах $1 \cdot 10^{-6} \div 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ %, в золе нефтей – до 0,02 % [1–11, 18–20]. В нефтях Казахстана его содержание достигает $7{,}55 \cdot 10^{-5}$ %, в золе нефтей – $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ % [39].

Сурьма (Sb) – редкий, высокотоксичный р-элемент [2].

В нефтях его содержание колеблется в широких пределах – от 0,0006 г/т (Канада) до 0,2 г/т (Мангышлак) и 0,3 г/т (Венесуэла), в среднем примерно 0,1 г/т [2, 10, 11, 19]. Данных о содержании сурьмы в золе нефтей мало, по данным Надирова – до $17{,}2 \cdot 10^{-3}$ % [39].

Висмут (Bi) – редкий, повышенной токсичности р-металл [2].

Висмут в нефтях практически не изучен [2, 10]. Упоминание о содержании Bi в нефтях Западной Сибири в пределах 0,001 г/т приведено в работе [48], в работе [45] – до 0,13 г/т.

Селен (Se) – очень редкий, летучий высокотоксичный р-полуметалл, неметалл [2].

Селен в нефтях недостаточно изучен, имеющиеся данные – это 0,03÷1,4 г/т [2, 42]. Согласно работе [43], его содержание в нефтях – $n \cdot 0{,}1$ г/т. В нефтях зарубежных стран содержание селена может содержаться до 0,69 г/т [2]. В нефтях Казахстана – до $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ % [39].

Теллур (Te) – очень редкий, повышенной токсичности р-полуметалл [2]. Теллур в нефтях практически не изучен [2]. По данным работы [48], в нефтях Западной Сибири обнаружено от 0,000018 до 0,0022 г/т теллура. По данным [45], его содержание в нефтях достигает 0,16 г/т.

Полоний (Po) – редчайший, сильнотоксичный, радиоактивный р-металл [2]. Содержание полония в нефтях не изучено.

Бром (Br) – редкий, летучий, токсичный р-металл [2]. В нефтях широко распространен, концентрация его может колебаться в пределах от 0,1 до 10 г/т [2, 10, 11, 16, 38–42]. В золе нефтей содержание брома достигает нескольких процентов, по данным [1] – 1,98 %. В нефтях Казахстана содержание брома – $0{,}24 \div 19{,}1 \cdot 10^{-4}$ % [39].

Йод (I) – очень редкий, сильнотоксичный р-неметалл [2]. Содержание йода в нефтях – в пределах $10^{-4} \div 10^{-3}$ % [9, 10, 11, 17, 47], в золе нефтей может достигать 3,27 %, но в большинстве случаев – в пределах 0,003÷0,3 % [1]. В нефтях Казахстана йода может быть до $4{,}9 \cdot 10^{-4}$ % [39]. По данным работы [45], максимальное содержание йода в нефтях мезозоя – 6,9 г/т.

Главные d-элементы

Металлы данной группы широко распространены в нефтях мира.

Титан (Ti) – широко распространенный, общетоксичный d-металл [2].

По данным [2], содержание Ti в нефтях порядка 0,2 г/т, по другим данным среднее его содержание – 0,62 г/т [47], максимальное – $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ % [18], по данным работы [1] – 0,29 %. В нефтях Казахстана содержание Ti достигает $2 \cdot 10^{-7}$ % [39]. Есть данные о содержании Ti в нефтях до 9,7 г/т [45].

Ванадий (V) – распространенный, высокотоксичный d-металл [2].

Ванадий является, пожалуй, наиболее изученным металлом в нефтях. Содержание его может колебаться в очень широких пределах: от $3 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-2} % [1–20, 38–47]. Наиболее высокие концентрации ванадия обнаружены в битумах – до 2950 г/т [47]. В золе нефтей содержание ванадия может достигать 25 %. В нефтях Казахстана содержание V достигает $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ % [3].

В венесуэльской нефти содержится такое количество ванадия, что экономически оправдано извлечение его из золы мазутов. Нефти Карибского бассейна содержат мало ванадия, в польских нефтях – $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ – $13 \cdot 10^{-4}$ %, в золе румынских нефтей содержание ванадия изменяется в пределах 0,035–0,714 % [47].

Большая разница в содержании ванадия наблюдается при сравнении нефтей Закавказья и Средней Волги. Так, в бакинских нефтях содержание ванадия в виде пятиокиси – $0{,}4$–$0{,}5 \cdot 10^{-4}$ %. Несколько больше ванадия содержится в нефтях Эмбенского месторождения – $0{,}4$–$9 \cdot 10^{-4}$ %. В нефтях восточных месторождений России содержания ванадия значительно выше – 0,01–0,023 %. Малосмолистые и малосернистые нефти Азербайджана содержат ванадия около 0,006 %, грозненские – $0{,}2$–$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ %, туркменские – 0,02–0,03 % [38].

Хром (Cr) – избирательно широко распространенный, сильнотоксичный d-металл [2].

Данных о содержании хрома в нефтях достаточно много. Концентрация хрома колеблется в широких пределах – от 0,002 до 1 г/т, от 0,02 до 0,17 % [1–20]. В золе нефтей содержание хрома может достигать $61 \cdot 10^{-2}$ % [39]. Концентрация Cr в нефтях Казахстана может находиться в широком диапазоне концентраций – $0{,}3 \div 8500 \cdot 10^{-7}$ % [39].

Марганец (Mn) – широко распространенный, токсичный d-металл [2].

Его содержание в нефтях – в пределах $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ до $6{,}7 \cdot 10^{-2}$ %, в золе нефтей – от 0,07 до 0,35 % [1, 3, 8, 9, 11, 18–20]. Марганца много в нефтях Казахстана – до $31{,}2 \cdot 10^{-5}$ % [39]. Средние концентрации Mn в нефтях России – от 0,2 до 0,57 г/т [45].

Железо (Fe) – широко распространенный, токсичный d-металл [2]. Содержание железа в нефтях колеблется в широких пределах – от $0{,}008 \cdot 10^{-3}$ до 0,78 % [3]. Содержание его в золе нефтей колеблется в очень широких пределах: 2÷38 % [2]. Содержание Fe в нефтях Казахстана достигает $66 \cdot 10^{-3}$ % [39].

Кобальт (Co) – малораспространенный, высокотоксичный d-металл [2]. Данных о содержании кобальта в нефтях достаточно много – от $0{,}003 \cdot 10^{-4}$ до $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ %, в золе нефтей – до 0,85 % [1–3, 8–12]. В нефтях Казахстана содержание кобальта – $0{,}01 \div 14 \cdot 10^{-4}$ % [39]. По данным [45], в нефтях России до 0,21 г/т Co, в нефтях зарубежных месторождений – от 0,15 до 8,3 г/т.

Никель (Ni) – относительно распространенный, сильнотоксичный d-металл [2]. Никель в нефтях также хорошо исследован, как и ванадий. Его содержание в нефтях может достигать $12{,}4 \cdot 10^{-3}$ %, в золе нефтей – 6,14 % [1–20]. В нефтях Казахстана его содержание достигает $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ % [39].

Медь (Cu) – распространенный, сильнотоксичный, главный цветной d-металл [2].

Данных о содержании меди в нефтях достаточно много: от 0,003 до 0,4 %, в золе нефтей – от 0,031 до 0,5 % [1–3, 8–20], в нефтях Казахстана – до $n \cdot 10^{-4}$ % [39]. Есть данные о содержании Cu в нефтях до 5,18 г/т [45].

Цинк (Zn) – распространенный, токсичный d-металл [2].

Его содержание в нефтях колеблется в пределах от $0{,}01 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ %, в золе нефтей – от 0,05 до 1,1 % [1–3, 8–20]. Содержание цинка в нефтях Казахстана – от 0,15 до $85{,}8 \cdot 10^{-4}$ % [39], в нефтях зарубежных стран – до 0,14 г/т [45].

Редкие d-металлы

Скандий (Sc) – редкий, рассеянный, общетоксичный d-металл [2]. Известен искусственными радионуклидами средней радиационной опасности.

В нефтях содержание скандия низкое, в среднем – 0,006 г/т, максимальное – 0,01 г/т [2]. В золе нефтей может содержаться до $3{,}75 \cdot 10^{-3}$ % [2]. В нефтях Казахстана содержание Sc в пределах $0{,}3 \cdot 10^{-7}$ % [39].

Цирконий (Zr) – токсичен, самый распространенный из редких металлов. Некоторые соединения (фторцирконаты) сильно токсичны. Известны его многочисленные радионуклиды [2].

Имеются отрывочные данные о содержании Zr в золе нефтей – 50÷600 г/т, в нефтях – 0,06 г/т [2]. Небольшие концентрации Zr обнаружены в нефтях Западной Сибири – до 0,85 г/т [48], в нефтях Казахстана – до $n \cdot 10^{-6}$ % [39]. Есть данные о содержании Zr в нефтях до 1,28 г/т [45].

Гафний (Hf) – редкий, рассеянный d-металл, токсичность практически не изучена. Имеет 6 стабильных изотопов; по многим свойствам схож с цирконием [2].

Есть отрывочные данные о содержании в нефтях 0,01÷0,3 г/т [2]. В золе нефтей его концентрация достигает $1,4 \cdot 10^{-5}$ % [1]. В нефтях Западной Сибири содержание Hf достигает 0,338 г/т [48], в нефтях Казахстана – $1,3 \cdot 10^{-6}$ % [39].

Ниобий (Nb) – редкий d-металл, токсичен, экологически не изучен. Данных о содержании в нефтях очень мало [2]. По данным, приведенным в работе [48], содержание ниобия в сибирских нефтях находится в пределах 0,00078 до 0,015 г/т, в Волго-Уральском регионе – до 0,0014 г/т [45].

Тантал (Ta) – редкий металл, данных о токсичности мало. Имеет природные и искусственные радионуклиды. По своим свойствам схож с ниобием. Данных о содержании в нефтях практически нет [2]. В работе [48] показано, что содержание Ta в нефтях Западной Сибири не более 0,0016 г/т. В нефтях Тринидада содержание Ta достигает 0,041 г/т [20].

Молибден (Mo) – малораспространенный, токсичный 4d-металл. Может иметь радиоизотопы средней радиационной опасности [2].

В нефтях Mo содержится в пределах 0,03÷60 г/т, но фактических данных мало; в золе нефтей – от 0,003 до 0,2 % [2, 42]. В нефтях Западной Сибири его содержание достигает 0,169 г/т [48], в нефтях зарубежных стран – до 1,9 г/т [2], в нефтях Казахстана может содержаться до $1 \cdot 10^{-3}$ % [39].

Вольфрам (W) – малораспространенный, токсичный 5d-металл, может иметь радионуклиды средней опасности. По свойствам схож с молибденом [2].

Данных о содержании W в нефтях мало, в работах [3, 11] приводятся данные о содержании в нефтях Mo в пределах $(0,1 \div 3,6) \cdot 10^{-3}$ %. В нефтях Западной Сибири содержится от 0,0025 до 0,015 г/т W [48], по данным [45] – достигает 0,18 г/т.

Рений (Re) – рассеянный 5d-металл. Токсичность изучена мало, известны природные и искусственные радионуклиды средней опасности [2].

Имеются данные о содержании в нефтях Re – 0,005÷0,2 г/т, в среднем – 0,1 г/т [2, 45]. В нефтях Казахстана содержание Re в пределах до $11 \cdot 10^{-3}$ % [39], такое же содержание в нефтях Ирана [45].

Рутений (Ru) – благородный металл платиновой группы с опасными радионуклидами, химическая токсичность изучена мало [2].

Данные о содержании Ru в нефтях приводятся в работах [2, 44]. Отмечено наличие 0,002 г/т в газойле (t = 420° С), есть данные о накоплении Ru на катализаторах при переработке нефти [42]. Упоминание о содержании Ru в нефтях Западной Сибири до 0,007 г/т приведено в работе [48]. По данным [45], его содержание в некоторых нефтях до $2{,}89 \cdot 10^{-3}$ г/т.

Осмий (Os) – редчайший, токсичный, благородный d-металл, радиотоксичен [2]. Данные о содержании в нефтях единичны. В нефтях Западной Сибири содержание осмия в пределах от 0,000023 до 0,00048 г/т [48], в нефтях Казахстана – до $n \cdot 10^{-7}$ % [39].

Родий (Rh) – редкий, слабоизученный, условно токсичный, благородный d-металл платиновой группы [2]. Данные о содержании его в нефтях единичны. В нефтях Западной Сибири содержание родия менее 0,0012 г/т [48].

Иридий (Ir) – редчайший, слабоизученный, благородный d-металл платиновой группы. Токсичность не изучена, имеет радиоизотопы средней радиотоксичности [2]. Данных о содержании в нефтях очень мало. Данные о содержании в нефтях Западной Сибири (в пределах 0,00053–0,0095 г/т) приведены в работе [48]. Согласно [45], содержание в нефтях – от 0,12 до 6,44 г/т.

Палладий (Pd) – редкий, слабоизученный, токсичный, благородный d-металл [2]. Данных о содержании в нефтях очень мало, но есть данные о содержании Pd и некоторых других металлов платиновой группы в продуктах переработки нефтей: газойль – Pd до 0,003 г/т, Ru – до 0,002 г/т; гудрон – Ru до 0,002 г/т; битум [44]. В нефтях Западной Сибири содержание палладия – от 0,021 до 0,037 г/т [48], в арабских нефтях – до 0,07 г/т, золе нефтей – до 7,3 г/т [20].

Платина (Pt) – редкий, слабоизученный, токсичный, благородный металл [2]. Содержание Pt в нефтях изучено мало. В арабских нефтях его содержание до 0,07 г/т, в золе нефтей – до 6,8 г/т, в нефтях Усинского месторождения – до 0,54 г/т [20]. В нефтях Казахстана содержание Rh, Ir, Pd, Pt достигает $n \cdot 10^{-7}$ % [39]. По данным [45], содержание Pt в нефтях достигает $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ г/т.

Серебро (Ag) – редкий, токсичный, благородный металл [2].

Данных о содержании серебра в нефтях достаточно много. Согласно [3], в нефтях содержание серебра находится в пределах $0{,}001 \div 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ %, по [18] – до $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ %, по [10, 20] – до $1 \cdot 10^{-6}$ %. В золе нефтей Казахстана содержание серебра до $0{,}07 \cdot 10^{-3}$ % [39]. По данным работы [45], в нефтях содержание Ag достигает 0,9 г/т.

Золото (Au) – очень редкий, не выявленной токсичности благородный d-металл [2]. Данных о содержании в нефтях достаточно много, хотя его концентрации небольшие, в пределах 0,67÷3 мг/т [2], в работе [10] – до $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ %, в работе [20] – в пределах 0,001÷0,1 г/т, в работе [3] – до $0{,}01 \cdot 10^{-4}$ %. Имеются данные о 50 г/т золота в золе нефтей, о значительном концентрировании в асфальтенах из нефтей [2]. В золе нефтей Казахстана – до $0{,}157 \cdot 10^{-3}$ % золота [39].

До 0,01 мг/л Au обнаружено в рассолах под углеводородными залежами в Прикаспийской впадине [42].

Кадмий (Cd) – редкий, рассеянный, сильнотоксичный, канцерогенный 4d-металл [2]. Данных о содержании кадмия в нефтях немного, в работе [20] – в пределах 0,03÷12,7 г/т, в нефтях Азербайджана – до 16 г/т [46], по данным зарубежных ученых – в пределах 0,2÷0,66 г/т [2]. В нефтях Западной Сибири кадмия до 0,045 г/т [48], в арабских нефтях – до 2,1 г/т [20], в золе нефтей Казахстана – не более 0,1% [39].

Ртуть (Hg) – очень редкий, подвижный (летучий), супертоксичный, тяжелый 5d-металл [2]. Данных о содержании ртути в нефтях достаточно много, особенно много данных о содержании ее в газах нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений [49, 51].

По данным [2], содержание ртути в нефтях различных стран колеблется в пределах от 0,02 до 30 г/т, составляя в среднем около 7 г/т. В золе нефтей Казахстана содержание ртути достигает 6,52% [39]. Отмечаются значительные концентрации Hg в нефтях Венесуэлы и др. – до 24 г/т [20].

Редкоземельные f-элементы

Y, La, Pr, Nd, Pm, Cm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, туда же относят Sc [2].

Иттрий (Y) – главный редкоземельный d-металл, токсичность практически не изучена [2]. В нефтях иттрий и другие редкоземельные

элементы изучены слабо. В нефтях Западной Сибири содержание иттрия достигает 0,001 г/т [48].

Факт обнаружения 6 мкг/л Y в глубинных рассолах, подстилающих легкие нефти Самарской области, отмечен в работе [44]. В нефтях Западной Сибири обнаружено до 0,0023 г/т лантана [48].

В мангышлакских нефтях может содержаться до 0,06 г/т лантана (La) [2]. В золе нефтей Казахстана содержание лантана достигает $1,87 \cdot 10^{-3}$ % [39]. В нефтях зарубежных стран содержание лантана – от 5,8 до $9,3 \cdot 10^{-3}$ г/т [45].

Церий (Ce) в нефтях не изучен, но по данным работы [44], он накапливается на катализаторах при переработке нефти (до 0,026 г/т). В нефтях Западной Сибири содержание церия достигает 0,004 г/т [48].

Газойль (420° С) содержит (г/т): Ge – 0,006, La – 0,005, Pr – 0,004, Nd – 0,004, Yb – 0,003; нефтешлам может содержать (г/т): Y – 0,018, La – 0,008, Pr – 0,0035, Nd – 0,015 [42].

В табл. 1.8 приведены данные о содержании редких, редкоземельных и других элементов в нефтях Шаимского района Западной Сибири [48].

В нефтях Казахстана обнаружено $0,62 \div 36 \cdot 10^{-7}$ % европия, до $39,3 \cdot 10^{-7}$ % лантана, в золе нефтей – до $3,7 \cdot 10^{-3}$ % лантана, до $0,2 \cdot 10^{-3}$ % европия [48].

Имеются данные о наличии европия (Eu) в газоконденсатных месторождениях, а также Sm, Ln, Cm. Мировые их запасы в газоконденсатном сырье составляют около 300 тыс. т [2].

В рассолах нефтяных месторождений Прикаспия обнаружен диспрозий (Dy) в концентрациях до 10 мкг/л [44]. Там же обнаружен лютеций (Lu) в концентрации 2 мг/л, в нефтях – до 0,9 г/т [44]. В нефтях Западной Сибири определено 0,000053 г/т лютеция, до 0,00108 г/т диспрозия, до 0,00076 самария [48].

Актиноиды – актиний, торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, амереций, кюрий, берклий. Из актиноидов наиболее изучено содержание урана в нефтях и пластовых водах нефтяных месторождений. Подробно рассмотрены данные о радиоактивных МЭ на нефтяных и газовых месторождениях в следующих главах.

В разные годы многими авторами были сделаны попытки собрать и обобщить разрозненные данные о содержании МЭ в нефтях и их золе. Приведем основные результаты данных обобщающих работ.

Необходимо отметить, что данные разных авторов достаточно сильно отличаются. Объясняется это различными причинами, но в первую очередь связано с развитием химико-аналитических методов исследования. К примеру, до 80-х годов прошлого столетия основные исследования МЭ в нефтях проводились, как правило, в продуктах сгорания, озоления. С появлением и внедрением прямых методов изучения МЭ, например, метода масс-спектроскопии, значительно повысилась точность определения концентрации МЭ в нефтях.

Как уже было показано выше, в нашей стране первые обобщения данных о содержании МЭ в нефтях было проведено С.М. Катченковым. В табл. 1.1–1.13 приведены данные различных авторов о содержании МЭ в нефтях разных стран. В табл. 1.1 представлены данные о содержании МЭ в нефтях и их золе различных исследователей, обобщенные Ивановым [2]. В табл. 1.2 приведены данные их МЭ в нефтях, обобщенные в работе [39] с использованием результатов работ [1, 10, 16 и др.]. В табл. 1.3 показано распределение МЭ в нефтях и осадочных породах [8, 18].

В табл. 1.4 и 1.5 приведены данные о содержании МЭ в нефтях и золе нефтей [1, 3].

В табл. 1.6 представлены данные о содержании некоторых МЭ в нефтях, обобщенные авторами работы [45].

В табл. 1.7 приведены данные о содержании МЭ в нефтях Западной Сибири [39].

В табл. 1.8 представлены данные о содержании МЭ, в т.ч. редких и редкоземельных, в нефтях Шаимского района Западной Сибири.

В табл. 1.9 приведены обобщенные данные по содержанию МЭ в золе нефтей Казахстана. Данные о МЭ в нефтях Казахстана представлены в тексте.

В табл. 1.10 приводятся результаты исследования содержания некоторых металлов и их соединений в нефтях Камчатки и Чукотки [20].

В табл. 1.11 показан микрокомпонентный состав нефти Усинского нефтяного месторождения в Республике Коми [20].

В табл. 1.12 и 1.13 приведены данные о содержании МЭ в нефтях некоторых стран дальнего зарубежья[20].

В табл. 1.14 представлены данные о концентрации МЭ в нефтях, поставляемых в Нидерланды из разных стран [20].

Таблица 1.1

Содержание микроэлементов в сырых нефтях (г/т, числитель) и в расчете на золу (%, знаменатель), по данным различных исследований

Элемент	Кавказ, Дагестан	Азербайджан	Мангышлак, Казахстан	Туркмения, Фергана	Урал, Поволжье	Таджикистан	Калифорния, США	Ливия	Венесуэла	Канада	Без адреса	Генеральное среднее
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sc	–	–	0,01	–	–	–	0,008	0,003	0,004	–	–	0,006±0,002
V	–/0,65	0,47/0,34	270	–/0,15	54/12,5	–/11,2	–	–	–	0,04–83	6000	81±196/4,83±4,2
Cr	–/0,02	0,04/0,03	1	–/0,02	–	–/0,02	0,64	0,0002	0,43	0,009	–	0,34±0,34/0,02±0,004
Mn	–/0,2	0,17/0,04	–	–/0,06	–	–/0,09	1,2	0,8	0,21	0,1	2,5	
Co	–	0,36/0,19	2	–	–	–	13,5	0,032	0,18	0,0027	–	3,2±4,5
Ni	–/0,6	7,68/5,8	120	–/0,4	54/4,9	–/8,3	98,4	49,4	117	0,6–9,4	350	70±32/4±3,9
Fe	–/4,1	7,37/3,6	–	–/3	22/4,4	–/7,57	–	–	–	–	1–200	–/4,5±1,5
Cu	–/0,6	0,25/0,05	6	–/0,06	0,1/0,05	–/0,13	0,93	0,19	0,21	0,0	0,13–6,3	1,2±2/0,18±0,17
Zn	–	0,6/0,9	30	–	0,55/0,17	–	9,76	62,9	0,69	0,67	1–100	14,9±16/–

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Hg	–	–	6	–	–	–	23,1	–	0,027	0,084	0,02–30	$\frac{7,2\pm9,8}{-}$
Pb	–	$\frac{0,08}{0,026}$	–	–	–	–	–	–	–	–	0,17–0,31	–
As	–	–	0,005	–	–	–	–	–	–	–	0,01–1,1	–
Au	–	–	0,000006	–	–	–	–	–	–	0,004	–	–
Sb	–	–	0,2	–	–	–	0,056	0,055	0,3	0,0006	0,03–0,15	$\frac{0,11\pm n}{-}$

Примечание: кроме указанных, в отдельных пробах сырых нефтей обнаружены (г/т): Ti – 0,2; In – 0,4; Ga – 0,01–0,3; Be – 0,0004; Pb – 0,015–8; Cs – 0,004; Ba – 0,24; La – 0,06; Sr – 0,25; Zr – 0,06; Mo – 0,03–60; Re – 0,05–0,12; Se – 0,03–1,4; Eu – 0,0009.

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ БАШКИРСКАЯ

Таблица 1.2

Содержание микроэлементов в нефтях (10^{-6} г/т) по различным данным

Элемент	[10]	[1]	[10, 16]	В нефтях Зап. Сибири [44]
Rb	0,148	–	–	–
Cs	0,00427	–	–	–
Cu	0,13–6,33	0,2–0,31	0,1–1,0	–
Ag	следы	0,0012–0,007	0,001–0,01	–
Au	0,000433	–	до 0,001	0,00003–0,000075
Mg	–	2,9–4,5	–	–
Sr	–	0,063–0,32	–	–
Ba	–	0,07–0,23	–	–
Zn	0,0459–85,80	0,8–4,0	0,1–10	0,1–4,5
Cd	0,0003–0,0252	–	–	–
Hg	0,023–30	–	0,001–0,1	0,01–0,257
B	–	0,13–66	10	–
Al	–	3,2–6,4	–	4,0–75
Ga	0,01–0,3	0,14–0,25	–	0,12
In	–		до 0,001	–
Sc	0,000282–0,0088	–	–	0,0004–0,019
La	–	–	–	0,0002–0,0375
Eu	0,00093	–	–	0,0022
Sm	–	–	–	0,000057–0,0067
Yb	–	–	–	0,01
Ge	–	–	0,05	–
Sn	–	0,058–0,12	–	–
Pb	0,17–0,31	0,29–0,72	0,001–10	–
Ti	–	0,092–0,25	–	–
P	–	–	10	–
As	0,0024–1,11	0,02–0,15	0,01–1	0,002–8,8
Sb	0,00622–0,304	–	0,1	0,0004–0,049
V	0,682–1100	0,63–27,0	0,1–100	2,97–40
Se	0,0094–1,396	–	–	0,7–8
Cr	0,0017–0,64	0,024–0,13	–	0,022–0,11
Mo	0,008–7,85	0,0038–0,019	–	–
W	–	–	–	0,0001–0,0036
Br	0,072–1,33	1,5–3,6	1–10	0,0013–0,658
I	0,719–1,36	3,6–7,1	1–10	–
Mn	0,048–2,54	0,11–0,18	–	0,06–1,4
Fe	0,696–68,9	5,6–9,0	1–10	6–660
Co	0,0027–13,5	0,031–0,32	0,01–1	0,0029–0,15
Ni	0,609–314,5	1,4–4,2	1–10	0,5–14
U	0,015	–	0,001–1	–
Th	–	–	0,0001–0,001	0,002–0,0125
Ra	–	–	0,000000001–0,00000001	–

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 1.3

Распределение микроэлементов в нефтях и осадочных породах, % [8, 18]

Элемент	Максимальное содержание в нефти	Среднее содержание в осадочных породах (кларк)	Нефтегазоносная провинция, область, район (НГП, НГО, НГР)
I группа (ниже кларка)			
Fe	0,78	3,33	Сухан-Вахшская НГО
Al	$2 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5 \cdot 10^{-1}$	»»
Mn	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	Балтийская НГО
Ba	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	»»
Sr	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	»»
Cr	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Южно-Дагестанский НГО
Co	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{3}$	Балтийская НГО
Pb	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	»»
Sn	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	»»
B	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	»»
Be	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Балтийская НГО
Ti	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-1}$	»»
Si	$26 \cdot 10^{-4}$	23,8	Сухан-Вахшская НГО
II группа (одного порядка с кларком)			
Zn	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	Балтийская НГО
Ni	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	»»
Cu	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$	»»
As	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	Сухан-Вахшская НГО
Ag	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Южно-Дагестанский НГО
III группа (выше кларка)			
V	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	Сухан-Вахшская НГО
Mo	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	»»
Br	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Волго-Уральская НГП
Hg*	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Предкарпатская НГО

*Наиболее высокое содержание ртути на месторождении Цимрик в Калифорнии (20×10^{-4}), где она является объектом попутной добычи.

Таблица 1.4

Средние концентрации МЭ в нефтях [2, 3]

Возраст отложений	Концентрация, %				
	$1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-7}$
Палеозой	B, V	Fe, I, Ni, Br, Al	Zn, Pb, Sr, Ti, Cu, Mn, Co, Ga, Cr, As	Ba, Sn, Mo	Ag
Мезозой	–	I, Fe, Al, Br, Ni, Zn	V, Sr, Pb, Ba, Cu, Mn, B, Sn, Ti	Cr, Co, As	Mo, Ag
Кайнозой	B*	Al, Fe, Ni, Zn, I, Br, V	Pb, Co, Cu, Ga, Ba, As, Mn	Ti, Sr, Cr, Mo	Ag, Sn

* Концентрация бора может быть занижена.

Таблица 1.5

Среднее содержание МЭ в золе нефтей, % [2, 3]

Al	Fe	Ti	Ba	Mn	Sr	V	Cr	Ni	Zn	Cu	Co	Pb	Sn	As	Mo	J	Ag
Палеозойские отложения																	
0,4÷ 2,2	0,56 ÷ 7,6	0,003÷ 0,09	0,0076 ÷ 0,066	0,07÷ 0,15	0,013÷ 0,17	0,01÷ 16,2	0,013÷ 0,08	0,07÷ 6,4	0,055÷ 0,69	0,031÷ 0,22	0,014÷ 0,85	0,02÷ 4,55	0,003÷ 0,42	0,005	0,0034÷ 0,01	0,034÷ 0,01	0,003
Мезозойские отложения																	
0,91	1,7÷ 3,2	0,012÷ 0,07	0,066÷ 0,35	0,022÷ 0,23	0,032÷ 0,42	0,03÷ 1,62	0,002÷ 0,052	0,19÷ 2,6	0,35÷ 6	0,078÷ 0,5	0,013÷ 0,05	0,004÷ 3,0	0,0004÷ 0,17	0,057	0,003÷ 0,015	0,003÷ 0,015	0,003÷ 0,0026
Кайнозойские отложения																	
0,34÷ 3	1,5÷ 9,75	0,013÷ 0,29	0,03÷ 0,25	0,015÷ 0,35	0,07÷ 0,23	0,086÷ 1,7	0,001÷ 0,17	0,16÷ 14,4	0,05÷ 1,1	0,036÷ 1,01	0,01÷ 0,21	0,018÷ 1,55	0,0001÷ 0,16	0,02÷ 0,03	0,0003÷ 0,3	0,0003÷ 0,3	0,0009÷ 0,003

ЭЛЕКТРОННАЯ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 1.6

Среднее содержание МЭ в нефтях, г/т [45]

МЭ	Среднее содержание	МЭ	Среднее содержание	МЭ	Среднее содержание
Ag	0,004	Eu	$(1,5\div77)\cdot10^{-4}$	Rb	0,34
As	0,25	Fe	23,7	Sb	0,022
Al	6,2	Ga	0,077	Sc	0,0027
Au	0,0005	Ge	0,002	Se	0,29
Ba	0,3	Hg	0,001÷2,6	Sn	$(1,2\div7)\cdot10^{-4}$
Br	0,85÷2,43	I	0,8÷4,79	Sr	0,47
Be	0,0005	La	$(8,4\div9)\cdot10^{-5}$	Ti	$6,2\cdot10^{-4}$
Co	0,32	Mn	0,29	U	$(3\div97)\cdot10^{-4}$
Cs	0,062	Mo	1,22	V	29,4÷67,6
Cr	0,487	Ni	12,15	Zn	2,35
Cu	0,37	Pb	$(6\div9)\cdot10^{-4}$	Zr	0,01

Таблица 1.7

Содержание МЭ в нефтях месторождений Западной Сибири, % [39]

Элемент	Коэффициент	Усть-Балыкское		Федоровское		Западно-Сургутское	
		скв. 316	скв. 318	скв. 720	скв. 66	скв. 802	скв. 162
V	10^{-5}	3,60	–	4,00	2,10	3,10	3,60
Al	10^{-5}		–	–	0,40	7,50	2,80
Mn	10^{-6}	0,30	0,70	0,90	0,40	1,30	1,40
Cl	10^{-6}	107,00	694,00	170,00	32,50	72,90	818,00
Ar	10^{-6}	102,00	79,00	153,00	45,20	22,60	130,00
S	10^{-8}	16,00	13,00	27,00	11,10	10,40	27,00
Br	10^{-9}	19,00	10,00	2,00	1,30	2,60	2,20
As	10^{-6}	2,00	8,80	1,20	2,40	1,60	0,25
Ni	10^{-4}	0,08	0,14	0,03	0,06	0,05	0,10
Zn	10^{-6}	1,03	4,50	0,64	0,15	0,10	0,75
Co	10^{-6}	0,05	0,15	0,012	0,0029	0,009	0,024
Fe	10^{-4}	1,65	6,60	0,31	не опр.	0,06	0,17
Cr	10^{-6}	0,11	0,50	не опр.	не опр.	0,016	0,022
Sb	10^{-9}	3,00	5,60	0,90	1,00	0,40	1,10
Na	10^{-6}	1,10	6,50	0,36	0,45	1,02	0,10
Sc	10^{-9}	2,70	15,60	3,80	не опр.	2,30	0,60
Au	10^{-10}	3,40	1,50	0,03	0,09	не опр.	0,13
La	10^{-9}	7,10	37,50	5,20	0,20	5,00	1,30
K	10^{-6}	0,16	0,25	0,12	0,018	0,50	0,0485
Sm	10^{-9}	0,20	0,75	0,147	не опр.	не опр.	0,057
W	10^{-9}	0,88	3,60	не опр.	не опр.	0,10	0,36
Th	10^{-9}	3,40	12,50	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
Yb	10^{-9}	не опр.	10,00	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.

ИРТ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ НЕФТИ

Таблица 1.8

Результаты ICP-MS анализов нефтей Шаимского района в Западной Сибири, г/т нефти [48]

№		1	2	3	№		1	2	3
1	Be	0,000373	0,003863	0,003110	33	Sb	0,000790	0,004435	0,002855
2	B	0,000578	0,000728	0,000655	34	Te	0,001095	0,002235	0,000185
3	Mg	0,725875	13,85467	12,40089	35	Cs	0,001993	0,001958	0,001945
4	Al	0,152360	9,521400	8,275369	36	Ba	0,099143	0,191760	0,079790
5	Sc	0,002962	0,156868	0,132265	37	La	0,001295	0,002336	0,001856
6	Ti	0,013470	0,973345	0,877963	38	Ce	0,002270	0,004025	0,002975
7	V	3,353998	0,176430	1,314510	39	Pr	0,000428	0,000513	0,000438
8	Cr	14,542780	5,296743	10,818330	40	Nd	0,001924	0,001910	0,001844
9	Mn	0,020825	0,153190	0,128573	41	Sm	0,000760	0,000599	0,000520
10	Fe	5,032995	49,08776	43,73296	42	Eu	0,001628	0,000270	0,000290
11	Co	0,001528	0,008513	0,004730	43	Gd	0,001555	0,000464	0,000530
12	Ni	0,918045	0,415040	1,031973	44	Tb	0,000253	0,000091	0,000069
13	Cu	0,001460	1,368850	1,357120	45	Dy	0,001084	0,000475	0,000408
14	Zn	0,184623	1,364368	1,481568	46	Ho	0,000213	0,000116	0,000121
15	Ga	0,058590	0,005408	0,008273	47	Er	0,000591	0,000363	0,000333
16	Ge	0,002395	0,051480	0,029863	48	Tm	0,000100	0,000035	0,000033
17	As	0,520415	0,172140	0,096813	49	Yb	0,000525	0,000118	–
18	Se	0,191498	12,67478	5,97763	50	Lu	0,000053	0,000014	0,000152
19	Br	1,992140	6,307203	6,600090	51	Hf	0,004580	0,338350	0,000023
20	Rb	0,023643	0,055733	0,027943	52	Ta	0,000033	0,001653	0,274805
21	Sr	0,054278	0,093920	0,471558	53	W	0,002563	0,015890	–
22	Y	0,000893	0,001070	0,000395	54	Re	0,000038	0,005668	0,009945
23	Zr	0,006578	0,852195	0,440273	55	Os	0,000480	0,000168	0,000043
24	Nb	0,000780	0,001593	0,001218	56	Ir	0,000583	0,009580	0,000023
25	Mo	0,169100	0,133473	0,117088	57	Pt	0,001620	0,013788	0,006223
26	Ru	0,000803	0,007178	0,005688	58	Au	0,001748	0,001388	0,009883
27	Rh	0,001228	0,000240	0,000223	59	Hg	0,002450	0,023555	0,000840
28	Pd	0,002163	0,037440	0,019318	60	Tl	0,001520	0,001253	0,003735
29	Ag	0,010785	0,000918	0,004210	61	Pb	0,002003	0,109088	0,000110
30	Cd	0,002045	0,004520	0,000488	62	Bi	0,001180	0,001008	0,161423
31	In	0,000340	0,001390	0,002165	63	Th	0,000048	0,000578	0,001273
32	Sn	0,161987	0,001083	0,387638	64	U	0,031238	0,150640	0,000280

Таблица 1.9

Содержание МЭ в золе нефтей Казахстана, n·10^{-3} % [39]

Месторождение, скв.	Зольность, %	Fe	V	Ni	Cr	Zn	As	Co	Hg	La	Au	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Октябрьское, Г-8	0,100	2400	2700*	250	15,0	9	0,90	3,50	60,00	0,26	0,025	–
Жанаталап, Г-43	0,080	38200	1040*	590	190,0	430	73,50	10,60	не опр.	1,87	0,009	–
Жанаталап, 44**	0,040	5000	810*	30	3,0	500	–	2,00	не опр.	–	–	70
Камышитовое, Г-9**	0,400	50	230*	7	2,0	7	–	0,50	не опр.	–	–	7,05
Приобрежное, Г-9**	0,060	–	9600*	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Прорва, Г-51	0,090	3300	5222*	50	11,0	37	0,54	0,60	100,00	0,09	0,0024	–
Масабай, Г-2	0,120	12200	1166*	120	140,0	52	3,70	1,40	не опр.	1,75	не опр.	–
Жиланкабак, 4	0,030	11390	5410*	511	480,0	250	–	10,50	10,10	–	–	–
Боранколь, Г-14	0,050	11000	4000*	1400	128,0	110	4,08	5,40	520,00	1,53	0,05	–
Шолькора, Г-3**	0,080	20000	1590*	1700	10,0	700	–	300,00	не опр.	не опр.	–	70
Тортай, Г-2	0,045	4600	3778*	500	90,0	не опр.	1,70	1,70	1,10	0,72	0,062	–
Гремячинское, Г-5	0,030	13000	3266*	580	610,0	210	13,40	10,30	не опр.	3,17	0,157	–
Г-26	0,260	–	1100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Западно-Тепловское, 43**	0,080	45070	–	–	360,0	176	–	2,25	не опр.	–	–	не опр.
Кенкияк, Г-96**	0,120	2000	300*	100	1,0	70	–	0,80	–	–	–	150
Бозоба, Г-1**	0,080	11500	9200*	2630	137,0	–	–	1,32	–	–	–	–
Кокжиде, 320	0,800	11730	6	103	70,7	–	–	2,67	–	–	–	–
Жанажол, 6**	0,060	20640	3560	340	393,0	998	–	1,02	не опр.	–	–	230
Каранжабас, 144	0,230	15700	7174*	600	300,0	800	4,00	26,70	не опр.	1,71	0,94	–
206	0,370	35000	5216*	3514*	230,0	не опр.	9,60	3,40	20,00	не опр.	0,0045	–
104	0,080	–	14200	–	–	–	–	–	–	–	–	–
106	0,060	–	3100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
105	0,210	–	500	–	–	–	–	–	–	–	–	–
108**	0,150	30000	5060	3000	10,0	150	50,00	150,00	–	–	–	50

РЕПОЗИТОРИЙ БАШКОРТОСТАНСКОЙ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕДИЦИИ

Продолжение табл. 1.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Северное Бузачи, 175	0,096	3400	25000	3000	400,0	600	14,50	24,50	0,65	0,74	0,018	–
Каламкас, 2**	0,060	15000	13400	500	3,0	150	–	7,00	не опр.	–	–	50
52**	0,050	10000	8640	300	7,0	70	3,00	–	–	–	–	15
11**	0,050	20000	6200*	1000	–	50	–	10,00	–	–	–	30
Северное Бузачи,	0,440	15000	5700*	300	3,0	50	50,00	2,00	–	–	–	50
130**												
213	0,120	3000	5700	100	1,0	300	30,00	1,50	–	–	–	50
Култук, 1	0,020	42580	1060*	656	97,9	–	–	3,95	не опр.	не опр.	не опр.	
Тюбеджик, 50	0,150	6448	350	269	23,6	8,56	–	–	не опр.	–	–	–
Каратурун, 1	0,250	21710	3580*	941	103,0	–	–	7,80	2,27	–	–	–

Продолжение табл. 1.9

Месторождение, скв.	Ag	Hg	Ti	Sr	Pb	Sn	Al	Ba	Eu	Mn	Sb	Sc
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Октябрьское, Г-8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,12	0,07
Жанаталап, Г-43	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,39	0,98
Жанаталап, 44**	0,07	не опр.	30	20	3	0,7	500	100	не опр.	50,0	–	–
Камышитовое, Г-9**	не опр.	–	10	не опр.			10	не опр.	не опр.	1,0	не опр.	
Приобрежное, Г-9**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Прорва, Г-51	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,24	0,058
Масабай, Г-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,81	0,20
Жиланкабак, 4	не опр.			–	–	–	–	–	–	–	17,20	1,85
Боранколь, Г-14	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,25	0,37
Шолькора, Г-3**	0,70	не опр.	50	50	50	7,0	500	10	не опр.	50,0	–	–
Тортай, Г-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,32	0,25
Гремячинское, Г-5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,75	0,80
Г-26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ГАЛЬКЕРСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА

Окончание табл. 1.9

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Западно-Тепловское,	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5,30	1,10
43**	0,30	–	20	50	3	3,0	300	50	–	30,0	не опр.	
Кенкияк, Г-96**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	не опр.	2,90	0,46
Бозоба, Г-1**	7,48	–	–	–	–	–	–	–	0,20	не опр.	1,03	2,66
Кокжиде, 320	–	–	–	–	–	–	–	–	0,18	58,8	5,80	0,54
Жанажол, 6**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,77	0,75
Каранжабас, 144	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,47	0,07
206	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
104	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
106	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
105	0,20	–	150	30	–	7,0	3000	50	–	10,0	–	–
108**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,42	0,63
Северное Бузачи, 175	0,15	–	30	30	не опр.	7,0	300	70	не опр.	70,0	–	–
Каламкас, 2**	0,15	–	20	20	не опр.	50,0	70	10	не опр.	7,0	–	–
52**	0,07	–	30	100	не опр.	7,0	500	50	не опр.	100,0	–	–
11**	0,07	–	30	30	не опр.	0,3	300	70	не опр.	30,0	0,32	0,05
Северное Бузачи,												
130**	0,05	–	10	20	не опр.	0,3	70	30	не опр.	15,0	–	–
213			–	–	–	–	–	–	–	не опр.	0,57	0,36
Култук, 1	–	0,7	–	–	–	–	–	–	–	не опр.	1,83	3,75
Тюбеджик, 50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	не опр.	2,20	0,47
Каратурун, 1												

ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКАЯ

Таблица 1.10

Содержание металлов в нефтях Камчатки и Чукотки, г/т

Место отбора, пробы (площадь, скважина, источник)	Си	Zn	Mn	Pb	Cr_2O_3	Mo	V	Ni	Co	SrO	Be	Pt	Pd	MgO	Cd	Sn	Ag	Al_2O_3	Fe_2O_3	Au
Изменная, 10	<0,02	4,21	0,082	0,11	0,11	0,06	0,028	0,13	0,074	<2,0	0,013	<0,02	<0,02	4,76	0,015	1,39	<0,02	0,46	31,3	<0,02
Лиманская, 1	<0,02	2,44	0,14	0,22	0,18	<0,02	<0,02	0,36	0,072	<2,0	<0,01	<0,02	<0,02	4,87	<0,002	0,48	<0,02	0,68	12,2	<0,02
р. Богачевка,	<0,02	0,66	0,078	0,27	0,14	<0,02	<0,02	0,38	0,19	<2,0	<0,01	<0,02	<0,02	0,50	<0,002	0,50	<0,02	0,46	29,7	<0,02
естественный выход нефти	0,091	1,2	0,084	0,55	0,09	0,065	0,031	0,67	0,57	<2,0	0,019	<0,02	0,02	3,61	0,014	0,28	<0,02	0,028	33,8	<0,02
Богачевская, 37	10,0	3,79	0,36	0,28	0,93	0,11	0,031	0,47	0,12	3,1	0,041	<0,02	<0,02	15,0	0,024	1,03	<0,02	0,55	10,3	<0,02
Двухлагерная, 50																				
Кальдера вулкана Узон, шурф	5,28	3,61	0,46	0,65	0,72	0,081	0,062	0,24	0,061	<2,0	0,027	<0,02	<0,02	15,0	0,020	1,11	<0,02	0,53	29,3	<0,02

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

Таблица 1.11

Микрокомпонентный состав нефтей пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения [20]

Характеристика нефтей	Содержание микроэлементов					
	по данным ФРРМ, г/т		по данным нейтронно-активационного анализа, г/т			
	V	№	Элемент	г/т	Элемент	г\т
Плотность – 968 г/см^3	77	68	Cu	<3	Co	<0,5
Сера – 1,88–2,11%			Zn	1,75	Sr	2,17
Смол и асфальтенов – до 11%			Pb	1,25	Pt	0,54
			Cd	1,75	Jr	0,5
			Cr	3,39	Ag	<1,0
			Mn	0,56	Re	<0,5
			Fe	35,0	Au и Pd	следы

Таблица 1.12

Содержание МЭ в нефтях месторождений Джибисса и Омар [20]

Параметр	Джибисса, 2	Омар, III	Омар, 137
Продуктивная формация	Массив	К1, Рутба	Т3, Мулусса
Глубина, м	3900–4200	3900–4200	3900–4200
Плотность нефти, г/см^3	0,936	0,848	0,840
Содержание в нефти:			
V (г/т)	94,0	3,2	2,0
Ni (г/т)	20,0	0,3	0,4
Pd (мг/т)	70,0	50,0	30,0
Pt (мг/т)	90,0	<10,0	30,0
Au (мг/т)	12,0	<10,0	30,0
Содержание в золе нефти:			
Зольность, %	1,59	0,77	0,42
Pd (г/т)	4,0	6,4	7,3
Pt (г|т)	5,6	<1,0	6,8
Au (г/т)	0,75	0,76	3,2

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 1.13

Содержание микроэлементов (г/т) в составе тяжелых нефтей и битумов Венесуэлы и Тринидада [20]

Тип нефтепроявления	S%	Cr	Co	Ni	Zn	As	Se	Sb	Ta	U	Cu	Hg	Pb	V	Mo
Венесуэла, сверхтяжелая нефть	8,3	0,44	0,61	85	0,88	0,159	0,51	<0,05	<0,02	<0,08	<0,08	8,6	<0,005	530	1,9
шт. Монагас, сверхтяжелая нефть,	н/д	3,59	0,307	107	1,02	0,14	0,51	0,025	<0,02	<0,2	<0,2	н/д	н/д	н/д	н/д
другой горизонт	4,1	0,127	0,091	27	0,15	0,038	0,156	0,012	<0,008	<0,008	<0,1	5	<0,005	510	1,8

Таблица 1.14

Содержание МЭ в основных сортах сырой нефти, экспортируемой в Нидерланды, г/т [20]

Сорт нефти	S,%	V	Ni	Cd	Zn	Cu	Cr	As
Арабская легкая	1,91	23,7	4,6	2,1	285	21	41	7,9
Арабская тяжелая	2,92	69,8	22,3	0,54	500	31	140	14,4
Иранская легкая	1,46	55,2	17,0	0,76	412	55	62	8,4
Иранская тяжелая	1,67	68,2	21,4	1,44	499	47	161	15,0
Кувейт	2,47	32,9	9,6	<0,40	420	35	24	14,6
Статфьорд	0,26	1,5	0,7	2,4	213	25	<13	5,4
Озеберг	0,24	1,6	0,8	2,1	116	195	<19	<4
Урал	1,55	37,1	12,2	0,69	380	51	21	37

Библиотека Башкортостанского энциклопедического словаря

Сопоставляя представленные данные, считаем необходимым отметить три важных момента:

1) авторами использовались различные данные, единицы измерения: г/т, мкг/т, г/г, % (непонятно, объемный или весовой), иногда г/м^3 или г/л;

2) погрешность результатов исследований состава МЭ в нефтях, полученных до 70-х и после 80-х годов прошлого столетия, может существенно отличаться. Дело в том, что до 70-х годов исследования состава МЭ проводились после озоления нефти, при этом большинство летучих соединений не учитывались в результатах анализа;

3) после 80-х годов прошлого столетия при исследовании состава МЭ в нефтях и пластовых водах начали применять прямые методы изучения, например, методы масс-спектроскопии и др., которые иногда на несколько порядков чувствительнее «старых» методов исследований.

Исходя из сказанного, достаточно трудно сравнивать, оценивать и тем более обобщать данные различных авторов, полученные в разные годы. Тем не менее мы сделали попытку обобщения имеющихся данных, учитывая при этом обозначенные нами проблемы.

В табл. 1.15 приведены обобщенные нами сведения о содержании МЭ в нефтях, газах и пластовых водах месторождений углеводородов.

Таблица 1.15

Обобщенные сведения о содержании МЭ в нефтях, газах и пластовых водах нефтяных месторождений

Элементы	Содержание				
	в нефтях г/т (%)	в золе нефтей (%)	в пластовых водах нефт-х месторождений, мг/дм^3	в нефтяном газе, мг/дм^3	в газовом конденсате, мг/кг
1	2	3	4	5	6
Литий Li	0,9÷7,5 (0,16)	0,14	1÷400	менее 0,0002	–
Рубидий Rb	0,062÷0,079 ($7{,}3 \cdot 10^{-5}$)	0,28	0,1÷120	до 1,86	до 0,29
Цезий Cs	0,0006÷0,06	–	0,2÷1,0	–	–

Продолжение табл. 1.15

1	2	3	4	5	6
Бериллий Be	0,0004÷4	$2 \cdot 10^{-3}$	до 0,001	–	–
Стронций Sr	0,25÷19 ($3 \cdot 10^{-4}$)	1,51	9÷8000	–	–
Барий Ba	0,1÷10	0,14	48÷600	до 1,3	до 0,2
Бор B	$8 \cdot 10^{-4}$÷$4 \cdot 10^{-2}$	0,3	2÷2054	до 0,19	–
Алюминий Al	$1 \cdot 10^{-4}$÷$2 \cdot 10^{-2}$	($3 \cdot 10^{-3}$)	0,3÷10,0	–	–
Фосфор P	$1 \cdot 10^{-3}$÷$1 \cdot 10^{-2}$	до 600	–	–	–
Галлий Ga	0,1÷0,3 ($7,8 \cdot 10^{-6}$)	3÷30	0,1÷2,2	–	–
Индий In	$7 \cdot 10^{-4}$÷0,4	$5 \cdot 10^{-3}$	до 0,01	–	–
Таллий Tl	0,0015	–	до 0,01	–	–
Германий Ge	0,022÷1,0	до 10^{-5}	0,005÷4,0	до 2,83	до 0,44
Олово Sn	($1,2 \cdot 10^{-6}$÷$1 \cdot 10^{-3}$) 0,01	20÷500	0,002÷0,03	–	–
Свинец Pb	0,08÷1,9 (до $1,5 \cdot 10^{-5}$)	до 4,5	до 0,01	–	–
Мышьяк As	$1 \cdot 10^{-6}$ ÷$1 \cdot 10^{-3}$	0,2÷0,075	0,03÷0,1	до 0,03	до 0,0046
Сурьма Sb	0,0006÷0,3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,003÷100	до 0,03	–
Висмут Bi	0,001÷0,3		до 0,01	–	–
Селен Se	0,03÷1,4	–	до 0,01	до 0,48	до 0,075
Теллур Te	0,000018÷0,0022	–	до 0,001	–	–
Бром Br	0,1÷10,0	до 1,98	10÷3000	до 29,6	до 4,78
Йод I	до 6,9	до 3,27	2÷120	до 6,3	до 0,98
Титан Ti	0,2÷9,7 (до 0,29)	до $1 \cdot 10^{-2}$	0,001÷0,15	–	–
Ванадий V	до $1,6 \cdot 10^{-2}$	до 25	до 0,01	до 3,2	до 0,5
Хром Cr	0,002÷1,0 (до 0,17)	до 0,61	до 0,01	до 18,2	до 18,2
Марганец Mn	0,2÷0,57 (до 0,067)	до 0,35	0,4÷160	до 0,48	до 2,96
Железо Fe	0,0008÷0,78	до 38	1,5÷165	до 12,9	до 2,01

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Продолжение табл. 1.15

1	2	3	4	5	6
Кобальт Co	0,015÷8,3 до $0,8 \cdot 10^{-2}$	до 0,85	0,005÷0,026	до 0,64	до 0,1
Никель Ni	до $1,9 \cdot 10^{-2}$	до 6,14	0,001÷0,6	до 1,74	до 0,27
Медь Cu	до 5,18 (до 0,4)	до 0,5	0,002÷9	до 5,91	до 0,99
Цинк Zn	до 0,14 до $8,5 \cdot 10^{-3}$	до 1,1	0,1÷7,0	до $0,95 \cdot 10^{-3}$	–
Скандий Sc	0,006÷0,01	до $3,75 \cdot 10^{-3}$	до 0,01	до 0,035	до 0,0056
Цирконий Zr	до 1,28	50÷600	до 0,001	–	–
Гафний Hf	0,01÷0,338	до $1,4 \cdot 10^{-5}$	до 0,01	–	–
Ниобий Nb	0,00078÷0,015	–	до 0,01	–	–
Тантал Ta	до 0,041	–	до 0,01	–	–
Молибден Mo	до 1,9	–	до 0,01	–	–
Вольфрам W	до 0,18	–	–	0,034	–
Рений Re	0,005÷0,2 (до $1,1 \cdot 10^{-2}$)	–	0,01÷1,0	–	–
Рутений Ru	0,007÷0,029	–	до 0,019	–	–
Осмий Os	до 0,00048 (до $n \cdot 10^{-7}$)	–	0,001	–	–
Родий Rh	до 0,0012	–	0,01	–	–
Иридий Ir	0,00053÷6,44	–	до 0,001	–	–
Палладий Pd	до 0,07	до 7,3	0,01	–	–
Серебро Ag	до 0,9 (до $1 \cdot 10^{-5}$)	до $0,07 \cdot 10^{-3}$	до 0,01	–	–
Золото Au	до 0,1	до 50	до 0,01	до 0,023	до 0,00036
Кадмий Cd	до 16,0	до 0,1	до 0,021	–	–
Ртуть Hg	0,02÷30	до 6,52	0,001÷0,006	до 1,1	до 0,13
Иттрий Y	до 0,001	–	до 0,01	–	–
Лантан La	до $9,3 \cdot 10^{-3}$ (до $1,87 \cdot 10^{-3}$)	–	менее 0,001	менее 0,001	–
Платина Pt	до 0,57	до 6,8	до 0,001	–	–

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Окончание табл. 1.15

1	2	3	4	5	6
Церий Ce	до 0,004	–	–	–	–
Лютеций Lu	до 0,9	–	–	менее 0,005	–
Диспрозий Dy	до 0,001	–	–	–	–
Европий Eu	до $36 \cdot 10^{-7}$	до $0{,}2 \cdot 10^{-3}$	до 0,01	до $0{,}86 \cdot 10^{-3}$	–
Самарий Sm	до 0,0076	–	до 0,01	менее 0,003	–
Уран U	до 10^{-4}	до $5 \cdot 10^{-2}$	до 0,4	до 0,328	до 0,051
Радий Ra	$10^{-7} \div 10^{-8}$		до 10^{-9}	–	–
Торий Th	$10^{-7} \div 10^{-8}$	–	–	до 0,218	до 0,034

1.2. Содержание микроэлементов в пластовых флюидах газовых, газоконденсатных и газонефтяных месторождений

Содержание металлов и других микроэлементов (МЭ) в нефтях и пластовых водах нефтяных месторождений изучается давно, и накоплены достаточно представительные данные [53]. Металлогения пластовых смесей газовых и газоконденсатных месторождений исследуется практически с 60-х годов XX века, и основное внимание на первом этапе уделялось конденсационным водам газоконденсатных месторождений.

В табл. 1.16 приведены некоторые средние данные о содержании МЭ в конденсационной воде и водяном паре газоконденсатных месторождений [53, 54].

Конденсационная вода характеризуется следующим концентрационным рядом элементов [53]:

Fe>Zn>Cu>Mn>Ba>Sr>Al>Ni>Pb>B>Co>Ga>Br>Li>I

Как видно из представленных данных, концентрационные ряды для пластовых вод нефтяных и газоконденсатных месторождений существенно отличаются. К примеру, концентрации Sr, Br, B, I и других элементов в пластовых водах нефтяных месторождений на порядок выше, чем в конденсационных водах.

Таблица 1.16

Средние данные о содержании МЭ в конденсационной воде и водяном паре

Элемент	Содержание*	
	в конденсационной воде, мг/дм^3	в водяном паре, мг/м^3
Li	0,09 ÷ 0,11	0,7
B	0,25	0,19
AL	0,56	0,43
Cr	0,07	0,05
Cr	0,07	0,05
Mn	2,37 ÷ 2,64	1,82
Fe	16,54	12,7
Co	0,11	0,08
Ni	0,53	0,41
Cu	3,77	2,9
Zn	3,25 ÷ 3,78	2,9
Ga	0,11	0,08
Br	9,27	0,071
Sr	0,58 ÷ 1,22	0,44
I	0,067	0,0051
Pb	0,4	0,31
Ba	0,8 ÷1,05	0,6

* Средние данные о концентрациях получены по 54 ÷ 390 пробам.

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Изучение состава МЭ в газах и газоконденсатах началось позже, в конце 70-х годов XX столетия на месторождениях Средней Азии. В табл. 1.17 приведены некоторые данные об их содержании в газовой фазе и газоконденсате [56].

По данным Н.А. Озеровой и др. [57–59], средняя концентрация ртути в углеводородных газах составляет 0,002 мгк/ дм^3, достигая на некоторых месторождениях 1,1 мг/дм^3.

Содержание ртути в газах месторождения Гронинген составляет в среднем $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ г/м^3, а на месторождениях Вустров (ФРГ) и Острув Велькопольски (Польша) – до 1–3 мг/м^3, есть сведения об извлечении ртути на некоторых из этих месторождений. Количество ртути, соответствующее годовой добычи газа, может быть весьма приближенно

Таблица 1.17

Содержание МЭ в газоконденсатах

Элемент	Содержание элементов			
	в газоконденсате Карачаганского м-ния, мг/кг	в газоконденсате м-ний Ср. Азии, мг/кг	в «среднем» газоконденсате, мг/кг	в газовой фазе «среднего» газоконденсата, мг/м^3
Sc	0,0032	0,0056	0,0054	0,035
V	нет данных	0,5	0,5	3,2
Cr	0,025	2,96	2,84	18,2
Mn	0,011	0,48	0,46	2,96
Fe	6,0	1,89	2,01	12,9
Co	0,0043	0,1	0,1	0,64
Ni	нет данных	0,27	0,27	1,74
Cu	0,46	0,99	0,92	5,91
As	0,0046	нет данных	0,0046	0,03
Se	0,075	нет данных	0,075	0,48
Br	0,17	4,78	4,6	29,6
Rb	нет данных	0,29	0,29	1,86
I	нет данных	0,98	0,98	6,3
Ba	0,2	нет данных	0,2	1,3
Ge	0,44	нет данных	0,44	2,83
Au	0,00036	нет данных	0,00036	0,023
Hg	0,0092	0,13	0,12	0,774
Th	0,034	нет данных	0,034	0,218
U	нет данных	0,051	0,051	0,328

АШКОВАРОВ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

оценено для месторождения Гронинген и месторождений Восточно-Ганноверской площади (ФРГ) в 20 и 5 т. Среди собственно нефтяных месторождений известен пока только один объект с высоким содержанием ртути – нефтяное поле Цимрик в Калифорнии, где ртуть самопроизвольно выпадает на местных насосных станциях. Количество выделившейся ртути оценивается в несколько сотен тонн; общие ее запасы – как минимум 800 т при содержании ртути в нефтях $1{,}9 \cdot 10^{-4}$– $2 \cdot 10^{-3}$ % [57–59].

Высокие концентрации Hg (>$1 \cdot 10^{-6}$ г/м^3) установлены Н.А. Озеровой и другими на газовых месторождениях, тяготеющих к крупным (более 1000 км) планетарным линеаментам древнего глубинного заложения и приуроченных к пересекающим их глубинным тектоническим нарушениям, параллельным молодым складчатым

системам. Обычно такие системы грабенов и горстов сопровождаются сульфидной ртутной минерализацией. В табл. 1.18, по материалам Н.А. Озеровой, приведены оценки средних содержаний Hg в газах месторождений, а также конденсатах месторождений, которые изменяются в широких пределах, достигая $n \cdot 10^{-6}$ г/м^3. Самые высокие концентрации установлены в газах некоторых месторождений

Таблица 1.18

Содержания Hg в газах газовых, газово-нефтяных и газоконденсатных месторождений, (г/м^3·10^{-6})

Район и тип месторождения	Месторождение	Содержание Hg, г/м^3·10^{-6}	Среднее содержание, г/м^3·10^{-6}
1	2	3	4
Криворожско-Кременчугский (г)	Гадячское, Опошнянское, Бельское и др.	0,16–110	30±24
	Зачепиловское, Рыбальское, Харьковецкое	0,05–0,15	0,1±0,03
Карловский, Орехово-Павлоградский, Северо-Донецкий (г)	Крестищенское, Машевское, Кечивское, Шебелинское, Вергунское и др.	0,01–0,6	0,1±0,05
Башкирия (г-н)	Кохуйское	0,15–0,4	
Польско-Германская впадина	Гронинген, Аннавен, Далюм, Рулермоор	20–300	143±198
	Гольденшейн, Беренсборстель и др.	15–450	159±180
Амударьинская впадина (г-к)	Вустров и др.	1000–3000	–
	Тензе	15	–
	Острув Великопольски	10–2000	–
	Учкыр	0,1–1,5	0,12±0,04
	Газан, Ташкудук	0,04–0,3	0,4±0,2
	Шатлык, Агак, Наип, Гугуртли	0,25–0,3	0,37±0,28
	Узень, Шахпаты	0,09–12,1	3±4
Мангашлык-Устюрт (г-к)	Тахта-Кугультинское, Петровско-Благодарненское	0,3–70	15±25
Ставропольский свод	Мирненское, Журавское и др.	39,5	8,4±7,5
Арзгиро-Мирненский	Челекен и др.	0,07–1,7	0,7±0,5
Южно-Каспийская впадина	Октябрьское и др.	0,15–0,2	–

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ЭНЦИКЛОПЕДИИ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Окончание табл. 1.18

1	2	3	4
Азово-Кубанский и Терско-Каспийский прогибы Предкарпатский Предальпийский	Борислав, Битков и др. Пфулендорф	0,1–2 0,1–0,3	0,66±0,4 –

Примечания:
«г» – газовое месторождение;
«г-к» – газоконденсатное месторождение;
«г-н» – газонефтяное месторождение.

Германии, составляющие 3 мг/м^3 (t = 100 °С). Это значит, что в каждом миллиарде кубических метров газа содержится более 3 т Hg [57–59].

В работе [53–55] приведены следующие данные о содержании МЭ в газоконденсатах, n · 10^{-4} % : Ni – 0,27, Cu – 0,14, Zn – 0,59, Cr – 2,96; в конденсационных водах, соответственно, n · 10^{-4} % : Ni – 0,53, Cu – 3,77, Zn – 3,25, Cr – 0,07.

Средний газоконденсат характеризуется следующим концентрационным рядом микроэлементов:

Br>Cr>Fe>I>Zn>V>Mn>Ce>Rb>Ni>Ba>Cu>Hg>Co>Se>U>Th>>Sc>As>Au

Обращается внимание на то, что наиболее высокое содержание микроэлементов отмечено в парах воды и высококипящих углеводородах [60]. По мнению этих же авторов, растворяющиеся в нефтях углеводородные газы во многом определяют микроэлементный состав нефтей. Массоперенос ряда металлов в нефть растворенным газом может достигать от 6 до 100 % [60]. Понятно, что при разгазировании нефти эти элементы перейдут в газовую форму.

Количество МЭ в пластовых газах всех газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений мира оценивается порядка 200 · 10^6 т, при этом запасы например йода – 6000 т, ртути – 61000 т, брома – более 83 · 10^6 т, железа 165 · 10^6 (табл. 1.19) [53–55].

В табл. 1.20 приведены данные о количестве МЭ в пластовом газе всех (основных) газовых и газоконденсатных месторождений мира [53].

Таблица 1.19

Ресурсы МЭ (n·10³ кг) в гипотетическом газоконденсатном месторождении с начальными запасами пластового газа 100·10⁹ м³

Элементы	Пластовый газ			Нефть			Всего
	Высококипящие УВ	Водяной пар	Итого	Остаточная	Оторочки	Итого	
Li	не опр.	0,02	0,02	не опр.	не опр.		0,02
B	то же	0,06	0,06	то же	то же		0,06
Sc	0,63	не опр.	0,63	не опр.	не опр.		0,63
V	9,8	то же	9,8	9,2	11	20,2	30,0
Cr	29	0,02	29,02	0,43	0,50	0,93	2995
Mn	4,8	0,59	5,39	1,3	1,5	2,8	8,19
Fe	77	41	118	57	66	123	241
Co	1,0	0,03	1,03	25	1,8	3,4	4,43
Ni	5,3	0,13	5,43	1,6	30	55	60,43
Cu	109	0,91	109,94	2,4	2,8	5,2	115,14
Zn	10	0,95	10,95	24	27	51	61,95
Ga	не опр.	0,03	0,03	2,3	2,6	4,9	4,93
As	0,09	не опр.	0,09	не опр.	не опр.		0,09
Se	1,5	то же	1,5	то же	то же		1,5
Br	214	0,023	214,023	20	24	44	258,023
Sr	не опр.	0,14	0,14	1,7	2,0	3,7	3,84
Sb	0,03	не опр.	0,003	не опр.	не опр.		0,003
I	19	0,002	19,002	49	56	105	124,002
Ba	2,0	0,21	2,21	1,8	2,1	3,9	6,11
L	0,10	не опр.	0,10		не опр.	не	0,10
Ce	8,6	то же	8,6		то же	опр.	8,6
Sm	0,03	не опр.	0,03		не опр.		0,03
Eu	0,86	не опр.	0,86		не опр.		0,86
Yb	0,32	не опр.	0,32		не опр.		0,32
Lu	0,005	не опр.	0,005		не опр.		0,005
W	0,34	не опр.	0,34		не опр.		0,34
Au	0,007	не опр.	0,007		не опр.		0,007
Hg	0,18	не опр.	0,18		не опр.		0,18
Pb	не опр.	0,10	0,10		не опр.		0,10
Th	0,66	не опр.	0,66		не опр.		0,66

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 1.20

Количество МЭ (n·10⁶ кг) в пластовом газе всех газовых и газоконденсатных месторождений мира

Пары	Пары высококипящих углеводородов	Водяной пар	Итого
Li	не опр.	9	9
Al	то же	57	57
Sc	215	не опр.	215
V	3350	то же	3350
Cr	63	7	70
Mn	2120	238	2358
Fe	148700	16665	165365
Co	100	11	111
Ni	470	2,52	522
Cu	3380	380	3760
Zn	3415	382	31797
Ga	не опр.	11	11
As	30		30
Se	500	не опр.	500
Br	83275	то же	83284
Sr	не опр.	9	9
Sb	1,0	58	58
I	6020	не опр.	20
Ba	735	80	815
La	34	не опр.	34
Ce	2950	то же	2950
Sm	89	не опр.	89
Eu	295	не опр.	295
Yb	108	не опр.	108
Lu	1,7	не опр.	1,7
W	114	не опр.	114
Au	2,4	не опр.	2,4
Hg	61	не опр.	61
Pb	не опр.	не опр.	40
Th	225	не опр.	225

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

1.3. Содержание микроэлементов в пластовых водах нефтяных месторождений

Обобщающих работ, посвященных распространению МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений, на сегодняшний день практически нет. Можно отметить работы Д.И. Зульфугарлы, Л.В. Славяновой

и С.А. Пунановой. Часть этих работ посвящены региональным проблемам металлогении пластовых вод, часть носит обобщающий характер, однако за последние 30 лет объем информации заметно увеличился и, самое главное, появились новые, более чувствительные аналитические методы и приборы для определения концентрации МЭ в водах.

В монографии Л.В. Славяновой и М.С. Галицына, посвященной МЭ подземных вод Прикаспийской впадины и прилегающих районов Русской платформы, приведены данные о содержании в водах нефтяных месторождений брома, йода, бора, лития, рубидия, стронция, бария, меди, цинка, марганца и др. [61, 62]. По их данным, бром в пластовых водах распространен повсеместно в концентрациях от 10 мг/дм^3 до 3 г/дм^3. Его концентрация зависит от многих факторов, в первую очередь, от минерализации вод, концентрации кальция, состава водовмещающих пород.

Йод в большинстве случаев приурочен к нефтяным и газовым месторождениям. Концентрация его колеблется от 2 до 70 мг/дм^3, максимальное содержание йода отмечено в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (до 120 мг/дм^3), в частности в Башкирском Предуралье [63]. Среди других галогенов йод является самым неустойчивым, наверное, поэтому сведения о распределении йода в нефтях, породах, пластовых водах и нефтяных газах весьма противоречивы. То же относится и к выявлению закономерностей между содержанием йода минерализацией и химическим составом пластовых вод, глубиной залегания пластов и др. Четкая зависимость концентрации йода подтверждена только в связи с возрастом водовмещающих пород: чем выше возраст, тем выше концентрация [63–67]. Отмечено также, что вследствие миграции йода с углеводородными газами его содержание увеличивается по мере приближения к газовым залежам или к газовым шапкам нефтяных месторождений [61–63, 68].

Еще один широко распространенный элемент в пластовых водах нефтяных месторождений – барий. Высоким содержанием бария отличаются пластовые воды терригенных отложений девона Урало-Поволжья [61, 64]. В пластовых водах нефтяных месторождений Башкортостана содержание бария достигает 48 мг/дм^3 [61, 64]. В пластовых водах некоторых месторождений Западной Сибири обнаружено до 600 мг/дм^3 бария [69, 70].

Содержание бария в пластовых водах сильно зависит от содержания в них сульфатов; при концентрации сульфатов выше 700 мг/дм^3

барий, как правило, исчезает или обнаруживается в очень малых количествах [61, 62]. По-видимому, в таких случаях образуется труднорастворимый осадок сульфата бария. Подтверждением этого предложения является тот факт, что в пластовых водах некоторых месторождений Западной Сибири наблюдаются высокие содержания бария, но практически отсутствуют сульфаты. По мере увеличения общей минерализации пластовых вод возрастает и содержание в них бария, хотя встречаются и исключения из этой закономерности [61, 62]. Отмечено, что концентрация бария повышается в водах, контактирующих с газовой залежью [61, 62].

Медь в пластовых водах нефтяных месторождений изучена мало [61, 62]. Можно отметить работы [38, 61], посвященные пластовым водам Прикаспия и Азербайджана. Концентрация меди в исследованных водах колеблется в пределах 0,002÷9 мг/дм^3. Отмечено, что наибольшие концентрации меди именно в пластовых водах нефтяных месторождений. Связи содержания меди с минерализацией и глубиной залегания пластовых вод не обнаружено, но она зависит от значения pH воды: чем более кислые воды, тем больше меди [61, 62].

Бор в подземных водах изучен достаточно широко, его содержание меняется в больших пределах от 5 до 2000 мг/дм^3 [61, 64]. В пластовых водах Прикаспийской впадины содержание бора не превышает 120 мг/дм^3, такие же концентрации характерны для большинства нефтяных месторождений Волго-Уральской провинции, Печорского артезианского бассейна и др. [61, 72]. Аномально высокие концентрации бора отмечаются на Оренбургском газоконденсатном месторождении (до 1200 мг/дм^3) и пластовых водах Восточной Сибири (до 2054 мг/дм^3) [70, 72].

По данным Р.Ф. Абдрахманова [63], в пластовых водах глубокозалегающих отложений Башкортостана содержание бора может достигать 2 г/дм^3, однозначной зависимости концентрации бора от минерализации и глубины залегания подземных вод нет, но есть четкая зависимость между содержанием бора и кальция. Это связано с фактором растворимости. Большое значение в процессе накопления бора в пластовых водах имеют высокие температуры, при которых бор становится легколетучим [61–63].

Литий также относится к МЭ, широко распространенным на нефтяных месторождениях, хотя его концентрация в пластовых водах значительно ниже рассмотренных выше брома и бора. Как правило,

содержание лития в водах нефтяных месторождений не превышает 30÷40 мг/дм^3 [61–63], хотя есть ссылки на то, что в некоторых случаях оно достигает 100 мг/дм^3 [22, 71].

Четкой общей зависимости концентрации лития от минерализации и глубины залегания пластовых вод не обнаружено, но есть определенные зависимости его содержания от минерализации, глубины, химического состава и температуры подземных вод для конкретных районов и отложений [61, 62].

Геохимия рубидия во многом схожа с литием. Содержание Rb в пластовых водах нефтяных месторождений незначительно и колеблется в пределах 0,4÷12 мг/дм^3. За некоторыми исключениями концентрация Rb возрастает с увеличением общей минерализации пластовых вод.

В общем случае концентрация Rb зависит также от суммарного содержания в водах щелочноземельных металлов – Ca и Mg. Чем ниже коэффициент Na/Cl, тем больше насыщение вод Rb [72,74].

Одним из наиболее изученных МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений является стронций, который обнаруживается повсеместно. Содержание Sr в подземных водах меняется в очень широких пределах от долей мг/дм^3 до 8 г/дм^3 [62, 69, 70].

Высокое содержание сульфатов и гидрокарбонатов препятствует накоплению Sr в пластовых водах, однако при высоких пластовых давлениях и температурах влияние этих анионов резко снижается. В общем случае концентрация Sr растет с увеличением общей минерализации и глубины залегания подземных вод, однако при этом большое значение имеет химический состав и тип рассолов [72, 74].

Цинк в подземных водах нефтяных месторождений изучен слабо. Максимальные его концентрации (до 7 мг/дм^3) обнаруживаются в терригенных отложениях на глубинах 1200÷3000 м, хотя концентрация цинка в общем зависит от минерализации воды; считается, что в большей степени она зависит от содержания сероводорода в водах и значения pH [72, 74].

Марганец является весьма распространенным элементом в природе. Распределения марганца в подземных водах изучено недостаточно, но основные закономерности выявлены. Концентрация марганца в пластовых водах нефтяных месторождений колеблется в достаточно широких пределах: от 0,4 мг/дм^3 до 160 мг/дм^3 [71, 72]. Есть единичный случай, когда в пластовых водах пласта $Д_2$ в Куйбышевской области обнаружено 175 мг/дм^3 марганца [2].

Выявлено, что содержание Mn мало зависит от общей минерализации и глубины залегания пластовых вод; более сильная зависимость от содержания сероводорода и значения pH. В общем случае, чем больше в воде сероводорода, тем меньше Mn. Низкие значения pH благоприятны для накопления Mn в пластовых водах [72–74].

Данных о распределении цезия в пластовых водах нефтяных месторождений мало. Характер распределения цезия в водах нефтяных месторождений сходен с рубидием, но его концентрация практически на два порядка ниже. В целом содержание цезия в пластовых водах нефтяных месторождений порядка десятых долей мг/дм^3, достигая в единичных случаях 1 мг/дм^3 [2].

Данных о содержании мышьяка в водах нефтяных месторождений явно недостаточно, чтобы судить о закономерностях его распределения. Есть предположения, что в пластовых водах многих месторождений нефти присутствует сероводород, вызывающий осаждение мышьяка в виде сульфидов. В целом можно принять, что содержание мышьяка в пластовых водах не превышает 0,03 мг/дм^3, хотя есть данные о высокой концентрации мышьяка в нефтяных водах Канады и США – 0,1 г/дм^3 [2].

Молибден, хотя и распространен повсеместно, но его концентрации в пластовых водах незначительны и не превышают 0,01 мг/дм^3 [2].

Германий – типичный рассеянный элемент, в пластовых водах нефтяных месторождений содержится в микроколичествах, менее 0,005 мг/дм^3 [61, 62].

Никель присутствует на всех нефтяных месторождениях, но в пластовых водах изучен плохо. По имеющимся данным, максимальные обнаруженные концентрации Ni в пластовых водах нефтяных месторождений не превышают 0,6 мг/дм^3 [61, 62].

Данных о содержании Al в пластовых водах нефтяных месторождений очень мало, концентрация его менее 10 мг/дм^3 [61, 62].

Наибольшие концентрации микроэлементов в пластовых водах отмечаются в двух регионах: 1) восточная часть Русской платформы, так называемая Волго-Уральская нефтегазоносная провинция, где концентрация элементов достигает: по брому – до 2,2 г/дм^3, стронцию – до 1,5 г/дм^3, йоду – до 0,085 мг/дм^3; 2) Восточно-Сибирская платформа, где концентрация брома достигает до 8 г/дм^3, стронция – 6 г/дм^3, бора – 0,3 г/дм^3 [62, 70].

В пластовых водах нефтяных месторождений Башкортостана концентрация стронция достигает 700 мг/дм^3, брома – 2200 мг/дм^3, бора – 48 мг/дм^3, бария – 44 мг/дм^3, йода – 80 мг/дм^3, лития – 18 мг/дм^3 [63, 64]. На Оренбургском газоконденсатном месторождении концентрация брома в пластовых водах достигает 5,3 г/дм^3, бора – 1,2 г/дм^3 [71, 72].

В пластовых водах Кирского, Коттынского и Песчаного нефтяных месторождений в Западной Сибири содержится от 350 до 1060 мг/дм^3 стронция; от 180 до 600 мг/дм^3 бария; от 16 до 75 мг/дм^3 брома; до 3 мг/дм^3 лития; до 8 мг/дм^3 йода; до 1 мг/дм^3 рубидия [69].

В Печорском артезианском бассейне в верхнедевонских, среднедевонских отложениях и нижнепермских отложениях рассолы содержат бром (188–991 мг/дм^3), йод (5–35,9 мг/дм^3), бор (3,7–159 мг/дм^3), рубидий (0,16–7,5 мг/ дм^3), стронций (44–1350 мг/дм^3) [72, 74].

Высокие концентрации брома (до 5918 мг/дм^3) и стронция (до 6200 мг/дм^3) обнаружены в рассолах Припятского бассейна (девонская подсолевая карбонатная толща) [74].

Один из наиболее распространенных на нефтяных месторождениях металл – ванадий – в пластовых водах газовых месторождений изучен слабо. Концентрация его в пластовых водах не превышает нескольких мг/дм^3 [72].

В пластовых водах нефтяных месторождений Казахстана обнаружено, мг/дм^3: до 13,5 марганца, до 200 меди, до 6 алюминия, до 86,5 стронция, до 0,15 титана, до 2,2 галлия, до 4 германия [61, 72].

В пластовых водах нефтяных месторождений Азербайджана обнаружено, мг/л: I от 4 до 33; Br от 1,75 до 464; Li от 0,5 до 6,2; Sr от 1,4 до 10,5; B от 43 до 367 [38].

Данных о содержании в пластовых водах нефтегазоносных районов хрома, кобальта, кадмия, олова очень мало, но они присутствуют в пластовых водах газоконденсатных месторождений. Есть данные о содержании в таких водах до $6 \cdot 10^{-7}$ г/дм^3 ртути, до 1 мг/дм^3 рения, до 0,01 мг/дм^3 золота [2].

Достаточно редко встречаются данные о содержании в пластовых водах нефтяных месторождений редких МЭ, мкг/дм^3: Ru до 10; Ir до 1; Pt до 1; Pd до 5; Os до 1 [2].

Некоторые авторы пытались обобщить имеющиеся у них данные о содержании МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений.

Средние концентрации наиболее распространенных МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений СССР, мг/дм^3: I = 4 ÷ 39,5;

Br = 29 ÷ 2488; Sr = 49 ÷ 751; Li = 0,4 ÷ 39,7; Rb = 0,1 ÷ 2,7; Cs = 0,01 ÷0,9; B = 9 ÷ 343 [72, 73]. Максимальные концентрации основных МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений СССР достигают, мг/дм^3: I = 120; Br = 9522; Sr = 6500; Li = 105; Rb = 15; Cs = 1,1; B = 5562 [72, 73].

По некоторым редким элементам (Ta, Hf, La, Yb, Cs, Eu и др.) есть также отрывочные данные об их содержании в некоторых компонентах нефти, в первую очередь асфальтенах и смолах [2]. С появлением более чувствительных методов и приборов для анализа микрокомпонентного состава нефтей следует ожидать и новых, более достоверных и представительных данных о количестве и формах нахождения перечисленных элементов в пластовых флюидах нефтяных и газовых месторождений.

В целом по имеющимся на сегодняшний день данным, концентрационный ряд МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений выглядит следующим образом: Br>Sr>B>Fe>Y>Pb>Li>Cu>Zn>Mn>Cs>Ag>Ni>Ti>Cr [66, 72].

По содержанию многих МЭ пластовые воды газоконденсатных месторождений существенно отличаются от пластовых вод нефтяных месторождений. К примеру, содержание в них железа достигает 165 мг/дм^3, марганца – 7,5 мг/дм^3, свинца – 4,5 мг/дм^3, лития – 0,1 мг/дм^3, цинка – 3,78 мг/дм^3, галлия – 1,11 мг/дм^3. Стронция, брома, бора, йода и многих других элементов в пластовых водах газоконденсатных месторождений намного меньше, чем на нефтяных месторождениях [53, 68].

В.М. Матусевич обобщил данные о содержании микроэлементов в пластовых водах нефтяных месторождений Западной Сибири (табл. 1.21) [69].

В отличие от пластовых вод Урало-Поволжья, в пластовых водах Западной Сибири присутствует Co, Cd, Mo, Sn, V [69].

Мы также попытались обобщить данные о содержании наиболее распространенных МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений (табл. 1.22).

В табл. 1.23 также приведены обобщенные данные о содержании МЭ а пластовых водах нефтяных месторождений.

В табл. 1.24 представлены данные о содержании одного из самых высокотоксичных МЭ – ртути в пластовых водах нефтяных месторождений [2, 59].

В табл. 1.25 обобщены данные о содержании МЭ в пластовых водах газоконденсатных месторождений [53].

Таблица 1.21

Содержание МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений Западной Сибири, мкг/дм³ [69]

Концентр.	Микроэлементы														
	V	Ni	Co	Cu	Pb	Ba	Mo	Zn	Cd	Ge	Sn	Mn	Hg	Ag	Ti
Диапазон изменения	0,5 ÷250	12 ÷148	5 ÷26	1 ÷74	3 ÷16	7÷220 мг/дм³	3 ÷15	80 ÷2800	14 ÷21,5	3,2 ÷15,8	0,2 ÷3,0	114 ÷3000	0,7 ÷47	1 ÷58	10,5 ÷147
Среднее	22,2	44,9	10,8	17,8	9,3	85 мг/дм³	6,2	807	12,3	6,6	1,3	841	21,6	2,2	

Таблица 1.22

Концентрация наиболее распространенных МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений

Регион	Концентрация, мг/дм³						
	Бром	Стронций	Литий	Рубидий	Цезий	Бор	Йод
Татарстан	170÷600	до 460	–	0,5÷1,2	–	9÷13	2÷5
Башкортостан	525÷2000	270÷580	2,5÷11	0,4÷1,5	0,4÷0,6	8÷80	8÷100
Оренбургская обл.	367÷535	165÷330	5,8÷7	0,7÷1,4	–	31÷65	8÷13,5
Пермская обл.	–	110÷400	1,2÷5	0,3÷1,0	до 0,7	7÷117	–
Удмуртская респ.	–	250÷415	1÷5	0,3÷0,7	–	13÷25	–
Куйбышевская обл.	–	255÷500	2,2÷6,7	0,8÷1,6	–	15÷75	–
Республика Коми	188÷991	44÷1350	–	0,16÷7,5	–	3,7÷159	5÷35,9
Западная Сибирь	31,5÷41,3	9÷38,4	0,8÷1,4	–	–	9÷12,6	5÷13
Азербайджан	2÷464	1,4÷10,5	0,5÷6,2	–	–	43÷367	4÷33

Таблица 1.23

Содержание микроэлементов в пластовых водах

Место отбора пробы	Содержание, мкг/дм³			
	0,01–0,99	1,00–9,9	10–29	>30
Поволжье, Первомайский нефтяной промысел (Самарская обл.). Отложение девона, глубина ~ 2 км, подошвенные воды	La, Ge, Pr, Nd, Sm, Eu, Pd, Td, Ho, Er, Tm, Hf, Ta, U, Th, Re, Ir, Pt, Au, Cd, Pb, Bi	Y, Hg, Sn, Sb	Ru, Zn, Co	Sr-600000 Br-50000 V-10000 Ni-160
Прикаспийская впадина. Подсолевые продуктивные отложения	Se, Re, Ag, Au, Ru, Pd, Os, Jr, Pt, Rh, Cs	–	Pb	Li-107000 Sr-9000

Таблица 1.24

Содержание Hg в конденсатах пара и водах газовых, газонефтяных, йодобромных месторождений

Район	Месторождение	t °C	от–до, 10^{-7} г/дм^3
Днепрово-Донецкая впадина	Шебелинское, Боровское и др.	58–72	1,3–4,5
	Троицкое, Октябрьское	58–76	1–5
Предкавказье	Богачевское	25	2
Восточная Камчатка	Челен, Котур-Теле и др.	25–80	1–6
Туркмения	Щуго, Дашкиль, Порсугель	25	2–5
Керченский п-ов, С-З Кавказ, Азербайджан			

Таблица 1.25

Средние величины концентрации элементов в конденсационных водах и законтурных водах (n·10^{-4} %), г/дм^3

Элемент	Конденсационные воды	Законтурные воды
Li	0,11	18,3
Sr	1,22	275,0
Ba	1,05	350,0
V	–	0,33
Cr	0,067	0,66
Mn	2,64	41,20
Fe	141,7	155,10
Co	0,41	1,75
Ni	0,53	1,75
Cu	3,77	1,13
Zn	3,25	56,90
Al	0,51	1,50
Ga	0,11	5,74
Br	92,70	181,00

БАШКОРТОСТАН · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

В табл. 1.26 сделана попытка оценки количества МЭ в водах гипотетического газоконденсатного месторождения [53, 55].

В подземных водах нефтяных месторождений содержатся радиоактивные элементы уранового, ториевого и актиниевого ряда. К примеру, уран в них находится в виде ионов уранила UO^{2+} и U^{4+}, их гидратированных форм и уранорганических соединений. Его содержание варьирует в очень больших пределах от 10^{-8} до 10^{-1} г/дм^3 [66, 72, 74].

Таблица 1.26

Количество МЭ (n·10⁶ кг) в водах гипотетического газоконденсатного месторождения с нефтяной оторочкой и начальными запасами газа 100·10⁹ м³

Элемент	Остаточная вода	Законтурная вода	Поровая вода	Итого
Li	5	6,1	6	17,1
Al	0,12	0,15	0,15	0,42
V	0,05	0,06	0,06	0,17
Cr	0,11	0,15	0,14	0,40
Mn	11	14	13	38
Fe	18	24	23	65
Co	0,3	0,39	0,38	1,07
Ni	0,3	0,39	0,38	1,07
Cu	0,2	0,26	0,25	0,71
Zn	10	13	12	35
Ga	1,0	1,3	1,2	3,5
Br	40	50	48	138
Sr	60	77	74	211
I	0,36	0,46	0,44	1,26
Ba	93	120	115	328

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯСЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

В высокоминерализованных хлоридных кальциевых водах в глубоких платформенных отложениях отмечено содержание радия в пределах $10^{-10} \div 10^{-9}$ г/дм³ [72, 74], более подробно ситуация срадиоактивными элементами в пластовых водах рассматривается в специальной главе книги, посвященной радиационной обстановке на нефтяных месторождениях. В табл. 1.27 приведены обобщенные нами данные о пределах изменения концентраций основных МЭ в пластовых водах нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пунанова С.А.* Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и процессах миграции. М.: Недра, 1974. 213 с.

2. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. М.: Экология, 1997.

Таблица 1.27

Концентрация МЭ в пластовых водах нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, мг/дм³

Наименование МЭ																	
B	Ba	Br	Y	Sr	Li	Rb	Cu	Mn	Zn	Ge	Cs	Sb	Fe	Al	Ni	Ti	Ga
7 ÷200	7 ÷600	10 ÷3000	2 ÷120	9 ÷8000	1 ÷40,0	0,1 ÷12,0	1 ÷200	0,4 ÷160	0,1 ÷7,0	0,005 ÷4	0,2 ÷1,0	0,03 ÷100	1,5 ÷16,5	0,3 ÷6	0,001 ÷0,6	0,001 ÷0,15	0,1 ÷2,2

Наименование МЭ														
Au	Mo	V	Cd	Sn	Pb	Ag	Co	Ru	Yr	Pd	Os	U	Hg	Re
до 0,01	до 0,01	до 3	до 0,021	до 0,003	до 0,016	до 0,058	до 0,026	до 0,010	до 0,001	до 0,005	до 0,001	$1 \cdot 10^{-5}$ ÷10	0,001 ÷0,006	0,01 ÷1,0

ЭЛЕКТРОННАЯ ЧЕЛЯБИНСКАЯ ОБЛАСТНАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

3. *Чахмахчев В.А., Пунанова С.А., Лосецкая И.Ф.* Геохимия микроэлементов в нефтегазопоисковой геологии. Обзорная информация. Серия «Нефтегазовая геология и геофизика». М.: ВНИИОЭНГ, 1984. 56 с.

4. *Катченков С.М.* ДАН. 1949. Т. 65. № 05. С. 709–712.

5. *Катченков С.М.* ДАН. 1956. Т. 76. № 04. С. 563–569.

6. *Катченков С.М.* Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л.: Гостоптехиздат, 1959. 272 с.

7. *Colombo U.* Riv combust. 1964. 18. № 11. P. 462.

8. *Ботнева Т.А.* Об особенностях количественного распределения микроэлементов в нефтях / Труды ВНИГНИ. 1983. № 246. С. 201–206.

9. *Завьялов В.А.* Геохимия микроэлементов-металлов и их накопление в нефтях. М.: ИГиРГИ, 1979. 155 с.

10. *Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И.* Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 19. 1979. № 5. С. 723–737.

11. *Герасимова Н.Н., Нестеренко В.И., Сегаченко Т.А.* и др. Состав и особенности распределения гетероатомов и микроэлементов в нефти и нефтяных остатках // Нефтехимия. 19. 1979. № 5. С. 738–743.

12. *Абызгильдин Ю.М., Сюняев З.И., Масагутов Р.М., Усманов Р.М.* Влияние минеральных примесей нефтей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов / Тематический обзор. Серия «Переработка нефти». М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1974. 75 с.

13. *Добрянский А.Ф.* Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 224 с.

14. *Filby R.H.* The Role of Trace Metals in Petrolrum. Ann. Arbor. Michigan, 48106, 1975. P.1.

15. *Yen T.F.* The Role of Trace Metals in Petrolrum. Ann. Arbor. Michigan, 48106, 1975. P.1.

16. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.* Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 218 с.

17. *Меликадзе Л.Д., Годердзишвили К.Г., Зульфугарлы Дж.И.* К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1976. 81 с.

18. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. М.: Недра, 1990. 480 с.

19. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова и др. Л.: Химия, 1984. 360 с.

20. *Якуцени С.П.* Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 372 с.

21. *Танатаров М.А., Зайнуллин Х.Н., Расветалов В.А., Рыженко И.Н., Минигазимов Н.С.* Опыт утилизации нефтешлама ЛПДС «Черкассы» // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: материалы конференции. Уфа, 1996. Ч. 1. С. 121–126.

22. *Минигазимов Н.С.* Нефть и тяжелые металлы (экологические аспекты) // Башкирский экологический вестник. 1999. № 2. С. 24–30.

23. *Маннанова С.А., Минигазимов Н.С., Зайнуллин Х.Н.* Новое в изучении состава нефтешламов // Проблемы, способы и средства защиты окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами: тезисы докладов конференция. М., 1999. С. 78–80.

24. *Минигазимов Н.С.* Тяжелые металлы и радиоактивные элементы в нефтедобыче // Геология и полезные ископаемые РБ: материалы IV Республиканской геологической конференции. Уфа, 1999. С. 221–224.

25. *Минигазимов Н.С.* Нефтешламы – источник загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами // Чистая вода России – 99: тезисы докладов международного симпозиума. Екатеринбург, 1999. С. 108–109.

26. *Минигазимов Н.С.* Риск загрязнения поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами, галогенами и радиоактивными элементами при добыче и транспорте нефти // Оценка риска загрязнения тяжелыми металлами: материалы международной конференции. 16–19 янв. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 20–21.

27. *Майстренко В.Н., Минигазимов Н.С., Гусаков В.Н.* Автотранспорт – источник загрязнения городской среды тяжелыми металлами // Оценка риска загрязнения тяжелыми металлами: материалы международной конференции. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 43–47.

28. *Минигазимов Н.С.* Охрана и рациональное использование водных ресурсов в нефтяной промышленности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 2000. 45 с.

29. *Минигазимов Н.С.* Загрязнение природной среды тяжелыми металлами и радиоактивными элементами в нефтедобыче // Чистая вода России – 99: тезисы докладов международного симпозиума. Екатеринбург, 1999. С. 108–109.

30. *Минигазимов Н.С.* Оценка риска загрязнения окружающей среды ТМ при обращении с нефтесодержащими отходами // Отходы – 2000: материалы II Всесоюзной конференции. Кн. 1. Уфа, 2000. С. 117–120.

31. *Минигазимов Н.С.* Оценка риска загрязнения окружающей среды при обращении с нефтесодержащими отходами // Башкирский экологический вестник (спец. выпуск). 2000. № 3 (10). С. 53–56.

32. *Минигазимов Н.С., Калимуллин А.А., Ахтямова Л.М.* // Тезисы докладов IV конгресса нефтегазопромышленников России. Уфа, 2000. С. 37–38.

33. *Минигазимов Н.С.* Нефть и нефтяные месторождения // Водоснабжения в нефтедобыче / В.Д. Назаров, Л.М. Гурвич, А.А. Русакович. Уфа: ООО «Виртуал», 2003. 508 с.

34. *Зайнуллин Х.Н., Абдрахманов Р.Ф., Ибатуллин У.Г., Минигазимов И.Н., Минигазимов Н.С.* Обращение с отходами производства и потребления. Уфа: Диалог, 2005. 292 с.

35. *Минигазимов Н.С., Расветалов В.А., Минигазимов И.Н., Тарраф А.* Техника и технология утилизации нефтяных отходов. Уфа: Гилем, 2010. 316 с.

36. *Минигазимов Н.С., Алябьева Н.Н., Минигазимов Р.Ш.* Инвестиционная привлекательность методов утилизации нефтесодержащих отходов и ликвидации амбаров-накопителей // Башкирский экологический вестник. 2011. № 2. С. 54–60.

37. *Минигазимов Н.С., Минигазимов Р.Ш.* Новая информация о токсичности нефтесодержащих отходов // Уральский экологический вестник. 2014. № 2. С. 6–10.

38. *Зульфугарлы Д.И.* Распространение микрокомпонентов в каустобилитах, организмах осадочных пород и пластовых водах. Баку, 1960. 232 с.

39. *Надиров Н.К., Котов А.В., Камьянов В.Ф.* и др. Новые нефти Казахстана и их использование: металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.

40. *Бабаев Ф.Р.* Микроэлементы нефти – геохимические индикаторы // Геология нефти и газа. 1983. № 10. С. 49–51.

41. Химия нефти и газа: Учебное пособие / под ред. В.А. Проскурякова. Л.: Химия, 1981. 359 с.

42. *Торикова М.В., Кудинов Ю.А., Тимофеев П.В.* Редкие металлы в нефтях, ископаемых углях, продуктах их переработки, минерализованных водах // Разведка и охрана недр. 1996. № 8. С. 21–28.

43. О концентрации рения в нефтях, «битумах», горючих сланцах / Е.М. Поплавко, В.В. Иванов, Г.Г. Карасик и др. // Геохимия. 1974. № 9. С. 1399–1402.

44. *Алешин Г.Н., Варлачев В.А., Волегжанин В.И., Глухов Г.Г.* Определение микроэлементов в нефтях и их компонентах нейтронно-активационном анализом // Ядерно-физические методы в геологии. Новосибирск, 1975. С. 45–53.

45. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / Ин-т нефтехимического синтеза им. Топчиева. М., 2012. 214 с.

46. *Мирзоев Р.Х., Харитонов В.М.* К вопросу изучения следовых содержаний золота в нефтях Азербайджана // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1982. № 11. С. 15–18.

47. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов в нефтяной промышленности в целях повышения экономической эффективности освоения месторождений углеводородного сырья / под ред. А.З. Кузьмина. М.: Недра, 1985. 420 с.

48. *Федоров Ю.Н., Ерохин Е.В., Иванов К.С., Ронкин Ю.Л.* Геохимические особенности нефти Шаимского района Западной Сибири (техногенно-экологический аспект) // Минералогия техногенеза. Уральское отд. РАН. 2005. Т. 6. С. 251–258.

49. *Федорчук В.П.* Геология ртути. М.: Недра, 1983. 270 с.

50. *Насиров Р.Н., Килимбаев М.Б., Солодовников С.П.* Использование данных по микроэлементам для решения экологических проблем Прикаспийского региона // Нефтяное хозяйство. 1994. № 7. С. 64–65.

51. *Iosif S.* Goldberg. Determination of toxic elements in the ecological evaluation of leave oil and natural ditumens. 6-th Unitar intern. confer. on heavy crude and tar sands. Febr. 12–17, 1995. Houston. Vo1. 2. P. 721–726.

52. *Кудрявцева Е.И., Якуцени С.П., Смуров Л.Л.* Металлы в нефтях Камчатки и Чукотки // ДАН. 1993. Т. 331. № 4. С. 477–479.

53. Взаимосвязь природных газов и воды / В.И. Петренко, Н.В. Петренко, В.Г. Хадыкин, В.Д. Щугорев. М.: Недра, 1995. 279 с.

54. *Петренко В.И., Хадыкин В.Г., Ильин А.Ф.* Металлогения глубокопогруженных газовых и газоконденсатных месторождений: доклады I Международного симпозиума по нетрадиционным источникам углеводородного сырья. СПб.: ВНИГРИ, 1992. С. 4–28.

55. *Петренко В.И.* Ресурсы нетрадиционных полезных ископаемых газовых и газоконденсатных месторождений // Советская геология. 1992. № 6. С. 18–22.

56. *Старобинец И.С., Курганская Э.В.* Микроэлементы в газоконденсатах и их геохимическое значение (на примере газоконденсатных месторождений Средней Азии) // ДАН СССР. 1979. Т. 245. № 2. С. 454–457.

57. *Озерова Н.А., Пиковский Ю.И.* Ртуть в углеводородных газах // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука, 1982. С. 102–136.

58. *Озерова Н.А., Пиковский Ю.И.* Региональные закономерности размещения ртутьсодержащих углеводородных газов // Природные газы Земли и их роль в формировании месторождений полезных ископаемых. Киев: Наукова думка, 1985. С.144–156.

59. *Озерова Н.А., Чернова А.Е., Светникова Г.Б* и др. Геохимия ртути – основы прогноза ртутной опасности за счет природных источников. СПб, 1996. С.19–20.

60. *Остроухов С.В., Петренко В.И., Дорогочинская В.А.* О возможной роли природных газов в формировании микроэлементного состава нефтей // Нетрадиционные источники углеводородного сырья, их распространение и проблемы освоения: Сб. статей. СПб: ВНИГРИ, 2000. С.108–112.

61. *Славянова Л.В., Галицин М.С.* Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. М.: Недра, 1970. 172 с.

62. *Славянова Л.В.* Минеральные и промышленные воды Волго-Уральской области. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 93 с.

63. *Абдрахманов Р.Ф.* Техногенез в подземной гидросфере Предуралья. Уфа: УНЦ РАН, 1993. 208 с.

64. *Попов В.Г.* Гидрогеохимия и гидрогеодинамика Предуралья. М.: Наука, 1985. 278 с.

65. *Зайцев И.К., Толстихин Н.И.* Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории. М.: Недра, 1972. 280 с.

66. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 295 с.

67. *Посохов Е.В., Толстихин Н.И.* Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). Л.: Недра, 1977. 240 с.

68. *Зорькин Л.М.* Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1984. 248 с.

69. *Матусевич В.М.* Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 157 с.

70. *Конторович А.Е.* Редкие и рассеянные элементы в пластовых водах нефтеносных отложений Западно-Сибирской низменности // Литология и полезные ископаемые. 1963. № 2. С. 84–87.

71. Временные рекомендации по обоснованию запасов попутных вод нефтяных месторождений в качестве минерального сырья / Н.В. Ефремочкин, Р.И. Ковчев, А.А. Бездетный. М.: ВСЕГИНГЕО, 1987. 70 с.

72. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР. Справочник / под ред. Л.М. Зорькина. М.: Недра, 1989. 382 с.

73. *Бойко Т.Ф.* Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М.: Недра, 1969. 120 с.

74. *Куликов Г.В.*, *Жевлаков А.В.*, *Бондаренко С.С.* Минеральные лечебные воды СССР. Справочник. М.: Недра, 1991. 339 с.

ГЛАВА 2

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ФРАКЦИЯМ НЕФТИ

2.1. Распределение микроэлементов в углеводородах, смолах и асфальтенах нефтей

Разделение нефтей на углеводороды, смолы и асфальтены принято нами несколько условно, хотя такое разделение существует среди специалистов. Для наших целей такое разделение более удобно, так как основной целью нашей работы являются знания о распределение МЭ в составе нефтей, позволяющие объяснить попадание МЭ нефтей в природную (окружающую) среду.

Мы также не рассматриваем происхождение различных МЭ на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях в зависимости от их геологического строения и других факторов.

Формы существования МЭ в нефтях также интересуют нас только в аспекте воздействия МЭ нефтей на окружающую среду. Считается, что основными формами существования МЭ в нефтях являются: элементоорганические соединения, соли металлов, хелатные комплексы, полидетандные и П-комплексы с ароматическими ядрами [1–7].

Следует отметить, что часть МЭ, иногда весьма значительная, удаляется из нефтей в процессе обессоливания сырой нефти на нефтяных промыслах. Так, по данным работы [13], при обессоливании сырой венесуэльской нефти из нее удаляется, в % от первоначального содержания: Ni – 45; Mn – 31; As – 15; Br – 30; I – 42. Данные МЭ переходят в состав попутнодобываемых пластовых вод и далее в ее составе закачиваются обратно в те же пласты, откуда добывались.

Данные МЭ могут попасть в окружающую среду при многочисленных авариях на промысловых водоводах. Часть их может попасть в подземные пресноводные горизонты при нарушении герметичности эксплуатационных колонн нагнетательных скважин.

Изучению форм нахождения МЭ в нефтях и распределения их в компонентах нефтей посвящено достаточно много работ. Основная часть подобных исследований направлена на решение технологических задач нефтепереработки и для геохимической интерпретации данных по МЭ, и лишь небольшая часть работ носит экологический характер, то есть посвящена вопросам эмиссии МЭ нефтей в окружающую среду.

Отметим лишь некоторые, наиболее полные, обобщающие работы в этой области.

Одними из наиболее ранних работ в нашей стране, где обобщены сведения о содержании МЭ в нефтях и их фракциях, являются работы Д.И. Зульфугарлы [1] и С.А. Пунановой [23]. Из зарубежных авторов отмечают работы [4, 5]. Из более поздних работ отметим [6–10, 12–14]. Подробная информация о МЭ в нефтях Казахстана приведена в работе [11].

Общим мнением большинства исследователей является то, что наиболее исследованные МЭ нефтей – это V и Ni, которые в основном связаны с асфальтенами и селикагелевыми смолами [1–15]. К асфальтенам же приурочены основная доля таких элементов, как Co, Zn, Ba, Ga, Hf, Hg, Br, Ag, Au, Sb, Sc, Rb, Cs, La, Yb, Eu, Ce [3, 6, 11, 13, 15]. К масляным компонентам нефтей – V, Ni, Pb, Fe, Cr, Mn и др. [3,15].

Весьма характерны данные о концентрации МЭ в смолисто-асфальтеновых компонентах нефтей и нефтяных остатков Азербайджана, приведенные в табл. 2.1 [15].

В работах [1, 3] на основе обобщения данных различных авторов делается вывод о том, что к тяжелым асфальто-смолистым компонентам нефтей приурочены такие МЭ, как V, Ni, Co, Cr, Mo, B, Zn, Ga и др.; в легких, преимущественно углеводородных компонентах нефтей больше концентрируются Cu, Fe, As, Pb, I, Br, Hg, Rb.

Т.А. Ботнева [19] выделила три группы МЭ по особенностям распределения в нефтях. В первую группу включены МЭ, содержание которых в нефтях ниже их кларковых концентраций в осадочных породах – Fe, Al, Mn, Ba, Sr, Cr, Co, Pb, Sn, B, Ti, Be. Во вторую группу вошли Zn, Ni, Cu, As, Ag, их содержание в нефтях близко к кларковым. В третью группу включены V, Mo, Br, Mg, концентрации в нефтях которых всегда больше их кларковых значений в породах.

Таблица 2.1

Концентрации микроэлементов (мас.%) в смолисто-асфальтеновых компонентах нефтей и нефтяных остатков [15]

Месторождение	Шифр место-рожде-ния	Fe	Ni	Cr	I	Zn	Ba	V	Co	Br	Hg	Ag	Au	La	Sb	Sc	Yb	Hf	Se
		10^{-4}				10^{-5}					10^{-6}					10^{-7}			
Смолы из сырых нефтей																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Балаханы	I	170	8	20	24	80	5	37	2	200	14	10	150	4	2	10	30	23	75
Банка Дарвина	II	34	23	12	46	3	нп	62	10	50	нп	2,4	6	нп	нп	2	нп	52	60
им. 28-го апреля	III	110	19	9	548	8	99	47	4	180	2250	14	4	нп	9	11	3	127	46
Сангачалы-море	IV	180	65	27	30	14	8	53	6	30	нп	нп	1	нп	1	нп	нп	18	нп
Смолы из нефтяных остатков																			
Балаханы	I	200	4	69	20	18	нп	18	3	30	нп	27	5	19	5	20	нп	нп	380
Сураханы	V	380	60	19	94	10	нп	15	7	6	нп	10	2	4	5	12	нп	нп	110
Банка Дарвина	II	100	50	18	23	нп	нп	32	5	10	нп	1,3	2	6	нп	3	нп	нп	78
Нефтяные Камни	VI	100	80	21	25	1	нп	11	8	13	нп	90	3	нп	нп	14	830	нп	70
им. 28-го апреля	III	1000	230	304	361	нп	нп	26	6	30	40	нп	11	нп	12	нп	нп	нп	50
Сангачалы-море	IV	1400	260	384	39	30	нп	43	9	17	нп	нп	5	нп	2	нп	800	нп	нп
Джафарлы	VII	300	35	37	нп	нп	нп	26	6	16	20	нп	5	нп	нп	20	нп	32	

Окончание табл. 2.1

Асфальтены из сырых нефтей																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Балаханы	I	600	57	96	221	750	53	151	110	230	нп	289	140	87	300	1500	730	28	47
Банка Дарвина	II	138	58	174	330	270	265	260	64	30	160	нп	8	28	19	20	нп	26	32
Сангачалы-море	IV	400	63	68	27	110	540	142	35	10	570	нп	6	нп	4	13	нп	14	нп
Джафарлы	VII	300	330	14	нп	440	100	127	20	80	70	нп	1	нп	24	20	нп	21	45
Асфальтены из нефтяных остатков																			
Балаханы	I	7400	520	110	62	770	124	61	1	20	70	нп	37	19	17	60	нп	нп	63
Сураханы	V	200	60	16	60	20	нп	65	23	нп	10	нп	0,1	2	9	нп	нп	нп	40
Банка Дарвина	II	4000	840	96	81	970	нп	199	736	5	70	нп	4	нп	3	14	нп	нп	220
Нефтяные Камни	VI	2700	320	250	90	290	49	135	130	нп	150	140	34	18	29	50	1100	нп	60
им. 28-го апреля	III	2000	410	130	196	350	нп	94	78	нп	130	360	26	нп	323	80	нп	нп	35
Сангачалы-море	IV	700	390	82	нп	360	нп	76	113	нп	нп	нп	2	нп	4	нп	900	нп	нп
Джафарлы	VII	300	210	120	нп	280	нп	83	16	10	20	нп	4	нп	32	20	нп	нп	690

Примечание: «нп» — ниже предела обнаружения.

В табл. 2.2 показано распределение МЭ между маслами, асфальтенами и смолами нефти месторождений Калифорнии [11, 13].

Многие МЭ распределяются между всеми основными компонентами нефти, это Zn, Br, B, Pb, Fe, Sn, As [3,13].

Из радиоактивных элементов уран связан в основном с асфальтосмолистыми компонентами, торий и радий – со смолами [6, 9].

При переработке нефти распределяются по фракциям нефти, причем большая часть концентрируется в тяжелых фракциях и остатках. В конечном итоге в составе различных нефтепродуктов металлы попадают непосредственно к потребителям [5, 6, 8, 11, 13].

МЭ присутствуют во всех нефтяных фракциях, начиная с бензиновых. Количество их обычно возрастает с повышением температуры кипения фракции, достигая максимальных концентраций в остатке.

Показано, что содержание МЭ во фракциях с температурой кипения менее 200 °С незначительно, а металлы K, Be, Ge, Ga, Ce, La, Y, Yb, Zn концентрируются в остатке, в котором доминируют V, Ni и U. Тем не менее в бензиновых фракциях нефтей обнаружены такие элементы, как Al, Br, Cl, Cu, Hg, Zn [6,11].

В данной подглаве не рассматриваются топливные фракции, в первую очередь, бензиновые и керосиновые фракции – они рассмотрены в следующей подглаве, посвященной топливам. Значительное количество металлоорганических соединений ванадия

Таблица 2.2

Распределение некоторых МЭ между маслами, смолами и асфальтенами Калифорнийской нефти

Элемент	Концентрация 10^{-4} % в				Распределение, % от исходного содержания в нефти		
	сырой нефти	маслах	смолах	асфальтенах	масел	смол	асфальтенов
Никель	93,500	7,210	147,000	852,00	4,1	54,1	41,8
Кобальт	12,700	0,800	10,700	122,00	4,4	37,9	57,7
Железо	73,100	1,950	66,400	895,00	1,6	35,2	63,2
Ртуть	21,200	0,686	29,600	140,00	2,1	60,0	37,9
Хром	0,634	<0,300	0,894	7,54	19,5	37,9	42,6
Цинк	9,320	0,740	8,860	109,00	4,6	36,1	59,3
Сурьма	0,0517	0,0033	0,013	1,22	2,8	7,2	90,0
Мышьяк	0,656	0,546	0,290	2,25	58,6	20,3	21,1

и никеля сосредоточены в газойлевых фракциях, причем концентрация металлов растет с повышением конца кипения газойлевой фракции [6, 8].

В табл. 2.3 показано распределение МЭ по отдельным фракциям нефти [2].

Из табл. 2.3 видно, что основная часть всех микроэлементов, обнаруженных в исходной нефти, сконцентрирована в наиболее высококипящей фракции. Так, Co, Mn, Ga и Zn были найдены только во фракциях с температурой кипения более 420 °C. Cu и As обнаружены в возрастающих концентрациях во всех фракциях, начиная с фракции с температурой кипения 250–300 °C. При этом концентрации As в легких фракциях на порядок меньше, чем в исходной нефти, а общее содержание его в легких фракциях незначительное (около 5 % от общего содержания его в расфракционированной нефти). Относительная концентрация меди в тех же фракциях выше, а доля от общего содержания в нефти достигает 16 %.

Таблица 2.3

Распределение элементов по отдельным фракциям (в % на фракцию и на нефть), а также в исходной, нерасфракционированной нефти

Элемент	Содержание элемента*, $n \cdot 10^{-5}$ %						
	Во фракции ($t_{кип}$, °C/выход, %)					В расфракционир. нефти	В исходной нефти
	200–250	250–300	300–350	350–420	>420		
Br	0,3	~0,6	1,4	2,5	2,9	–	1,5
As	0,02 <0,3**	~0,12 0,16	0,15 ~0,2	0,3 0,6	1,1 6,0	1,7	2,2
Cu	– не обн.	– ~0,2 ~0,4	– ~0,4 0,05	– 1,2 0,15	4,2 3,3 1,25	4,2 1,5	1,0
Mn	не обн.	не обн.	< 0,01** –	< 0,009 –	не опр.	–	0,1
Ga	не обн.	не обн.	< 0,2** –	< 0,2** –	3,7 1,4	– 1,4	1,7 7,2
Co			< 0,2** –	< 8,0** –	20,0 7,6	– 7,6	
Zn			не обн.	~14,0 ~2,0	210,0 80,0	– 82	110

* В числителе — на фракцию, в знаменателе — в пересчете на нефть.

** Элемент не обнаружен, указан верхний предел его возможного содержания.

Наиболее высокими концентрациями в легких фракциях характеризуется бром. В отличие от меди и мышьяка он обнаружен и во фракциях с температурой кипения 200–250 °С. Концентрации брома также возрастают с ростом температуры, хотя и не так резко, как концентрации меди и мышьяка. Общее содержание его во фракциях с температурой кипения 200–420 °С весьма значительное (~35 %).

Результаты, полученные при подсчете баланса (суммарное количество элементов, обнаруженных во фракциях), и их сравнение с содержанием элементов в исходной нефти по большинству изученных элементов вполне удовлетворительны (за исключением меди). Это указывает на приемлемую воспроизводимость анализа, а также на отсутствие существенных загрязнений нефти при ее разделении, хранении и анализе [1].

Изучение фракций с температурой кипения 350–420 °С показало, что МЭ обнаружены не только в смолистых компонентах дистиллятов, но и в ароматических углеводородах, причем с увеличением числа колец ароматических структур содержание брома, меди и натрия увеличивается и достигает максимума в полициклических углеводородах. При подсчете баланса обнаруживается, что суммарное содержание брома, натрия и меди в углеводородных структурах и смолах превышает их концентрацию в неразделенной фракции. Мышьяк и цинк, обнаруженные в неразделенной фракции, здесь не были найдены. Содержание мышьяка в смолах менее $5 \cdot 10^{-5}$ % [1].

В табл. 2.4 показано концентрирование металлов в продуктах из тяжелых сернистых нефтей [10].

В табл. 2.5 приведены обобщенные нами данные о содержании МЭ в мазуте и гудроне, полученных из различных нефтей.

В гудроне по отрывочным данным может быть до 58 г/т бария. Максимально обнаруженные концентрации в мазуте и гудроне ванадия соответственно 488 и 766 г/т, никеля – 116 и 200 г/т [3].

Содержание в коксе минеральных примесей и компонентный состав золы определяются видом сырья коксования, способом коксования, режимом ведения процесса, культурой хранения полученного кокса [8]. Большое значение имеет и степень очистки поступающей на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) нефти. Концентрация ванадия в коксе более чем на порядок выше по сравнению с его содержанием в исходной нефти (кокс из гудрона Нурлатской нефти Татарстана – 5600 г/т, Бурейкинской – 3500 г/т) [20].

Таблица 2.4

Концентрирование металлов в продуктах, получаемых из тяжелых сернистых нефтей

Месторождение, характеристика сырья и продуктов перегонки	Плотность, т/м^3	Содержание		
		S, % вес.	V_2O_5, г/т	Ni, г/т
Каражабанс (Мангышлак):				
сырая нефть	0,939	1,5	295	–
гудрон	0,999	2,9	554	–
кокс	–	4,2	2358	–
Арланское (Урало-Поволжье):				
сырая нефть	0,891	3,04	268	–
гудрон	–	4,40	429	–
кокс	–	5,0	2429	–

Таблица 2.5

Содержание МЭ в мазуте и гудроне, полученных из различных нефтей

Месторождение нефти	Содержание МЭ, г/т (мазут/гудрон)										
	V	Ni	Fe	Cr	Co	Zn	Mo	Pb	Al	Mn	Cu
Ульвинское (Пермская обл.)	17/31	10/21	1,6/3,2	–/–	–/–	–/–	–/–	1,2/2,4	–	0,2/0,4	–
Тенгизское (Казахстан)	–/35,6	–/12,6	–/14,2	–/–	–/–	–/–	–/–	–	–	–/0,5	–/1,8
Жонажол (Казахстан)	–/50	–/19,6	–/5,4	–/<1	–/1	–/0,76	–/<2	–/2,9	–	–/<0,2	–/<0,5
Жонажол (Казахстан)	64/–	16,2/–	–	–/–	–/–	–	–	2/–	–	0,6/–	0,2/–
Каратюбе (Казахстан)	14/48	5,2/16	3,5/10	0,25/1,6	1/1,4	1,2/2,2	–	0,8/1,6	–	0,3/1	–/3,6
Кенкияк (Казахстан)	–/32	–/16	–/16	–	–/16	–/1,1	–/<10	–/1,2	–/16	–/0,6	–
Западная Сибирь											
Ван-Еганское	4,2/9,4	10,4/29	8/42	–/5,1	–/2,2	–/29	–/4,4	0,4/4	–	0,2/1,3	0,5/1,3
Лас-Еганское	136/210	27/38	7,4/13,8	<2/–	1,3/2,2	1,24/1,92	<2/<2	2,4/3,3	–	0,3/0,42	0,5/0,5
Русское	–/12	–/28,5	–	–/4,8	–/<4	–/12	–/<4	–/<1	–/14	–/2	–/2,6
Южно-Покачевское	78/144	14,4/27	5,8/17	–	–	–	–	3,4/5,6	–	<0,4/0,4	0,4/0,6

Примечание: «–» означает, что нет сведений о присутствии данного элемента.

АКАДЕМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 2.6

Расчетное и фактическое содержание металлов в остаточных фракциях различных нефтей, %·10^{-4}

Металлы	Арланская нефть			Шкаповская нефть		
	$Me_н$	$Me_р$	$Me_ф$	$Me_н$	$Me_р$	$Me_ф$
V	150	306	300	40	127	120
Ni	50	102	100	29	26	95
Fe	32	65,4	65,4	3	2,6	9,0
Mg	0,7	1,43	1,4	2,2	7	7
Cu	1	2,04	2	1,3	4,1	4,0
Mn	0,15	0,305	0,3	0,13	0,41	0,4

Примечания:
$Me_н$ – содержание металла в нефти;
$Me_р$ – расчетное содержание металлов в остаточных фракциях;
$Me_ф$ – фактическое содержание металлов в остаточных фракциях.

При коксовании остатков сернистых и высокосернистых нефтей получается кокс с повышенным содержанием ванадия по сравнению с коксом из малосернистого сырья [8].

В табл. 2.6 приведено расчетное и фактическое содержание металлов в остаточных фракциях Арланской и Шкаповской нефти [8].

2.2. Содержание микроэлементов в топливах и моторных маслах

Как считают большинство исследователей, основная часть МЭ (более 90 %) концентрируется в высококипящих фракциях и остатках нефтей, некоторая их часть остается и в более легких фракциях, даже в бензинах. Это Br, Al, Cu, Hg, Zn, As, Pb, Sb, Sc, I, Mn и даже V и Ni, которые, как ранее считалось, полностью остаются в более тяжелых фракциях.

Обобщенная информация о распределении МЭ нефтей при их перегоне по фракциям нефти приведены в табл. 2.7 [10].

Насчет содержания МЭ в различных фракциях нефти, особенно в бензинах, керосинах и реактивных топливах, мнения исследователей существенно отличаются.

В табл. 2.8 приведены данные о концентрации МЭ в венесуэльской нефти и продуктах ее переработки [11, 13]. Как видно из табли-

цы, в бензиновых и керосиновых фракциях присутствуют: алюминий, ванадий, никель, марганец, мышьяк, хлор, бром, йод.

В бензиновых фракциях сосредоточивается наиболее летучая часть металлоорганических соединений, а также металлы, входящие в состав механических примесей [15]. В литературе крайне мало данных прямого анализа содержания металлов в бензиновых фракциях, что объясняется незначительным их содержанием и трудностями анализа. Анализы катализаторов реформинга после длительной работы установок свидетельствуют о наличии в бензинах таких металлов, как мышьяк, свинец, железо, натрий, ванадий, молибден, кремний и др. [8].

Содержание мышьяка в бензиновых фракциях, полученных из техасско-оклахомской нефти с различным содержанием хлористых солей, может превышать 100 мг/дм^3 [8].

Состав загрязнений автомобильного бензина из баков автомобилей, магистральных фильтров-отстойников и состав отложений из впускного трубопровода автомобилей, эксплуатировавшихся в Москве и степном районе, показаны в табл. 2.9 [8].

Согласно справочным данным [17,18], содержание свинца во всех неэтилированных бензинах не должно превышать 0,013 г/дм^3 (в этилированных – 0,17 г/дм^3); бензины с улучшенными экологическими характеристиками должны содержать не более 0,01 г/дм^3 свинца. К сожалению, другие МЭ нефтей в бензинах пока не нормируются, хотя, на наш взгляд, необходимость в этом есть.

Присутствие металлов в керосиновых фракциях обусловлено летучестью исходных металлоорганических соединений нефти. Для реактивных топлив характерно образование осадков при хранении в резервуарах и непосредственно в двигателях при нагреве выше 100 °С. Состав осадков топлив двух типов представлен в табл. 2.10.

В табл. 2.11 приведен состав золы нефтей и профильтрованных реактивных топлив.

В табл. 2.12 представлены данные о содержании некоторых МЭ в дизельном топливе, мазуте и гудроне [8].

В табл. 2.13 приведены данные о содержании МЭ в дизельных топливах [17, 18].

По данным [8, 16], в дизельном топливе с содержанием серы 2,3 % находится, % · 10^{-4}: ванадия – 0,008, никеля – следы, железа – 5, меди – 0,05, марганца – 0,014; соответственно в мазуте (4,2 % серы) содержится, % ·10^{-4}: ванадия – 280, никеля – 100, железа – 70, меди – 1,

Таблица 2.7

Продукты прямогонной разгонки типичной нафтеновой нефти и распределение имеющихся в сырых нефтях МЭ по их составу в продуктах перегонки (плотность – 0,850; смол и асфальтенов – 8%)

Температура перегонки, °С	Число атомов углерода	Выход фракций, % (вес)	Основные нефтепродукты		МЭ, присутствие которых вероятно в отдельных фракциях нефтей
			продукты перегонки	группы нефтепродуктов	
1	2	3	4	5	6
н.к.–190	C_5–C_{10}	26	До 60 °С – петролейный эфир; 60–190 °С – бензин	Авиабензин, автомобильный бензин, сырье для нефтехимического синтеза	Природных МЭ практически нет, как исключение Be и As. Основные загрязнения тяжелыми металлами легких нефтепродуктов связаны с добавками в них присадок и прочих регуляторов процессов горения
190–260	C_{11}–C_{13}	14	Керосин	Авиакеросин, реактивное топливо	
260–360	C_{14}–C_{17}	12	Легкий газойль	Дизельные топлива	Zn, Cd.As, Se.Pb, Sn. Примерно 30–40 % от их объемов в сырых нефтях переходят в легкие газойли, 20–30 % переходят в более тяжелые фракции, остальные – с дымовыми газами
360–530	C_{18}–C_{25}	11	Масла легк. (соляровые), тяжелый газойль	Топлива: газотурбинное, судовое, печное, котельное (мазуты)	V, Ni, Cr, Cu, Co, Mo. В легких смолах примеси тяжелых МЭ практически не накапливаются. Наибольшие их количества – 30–40 % от начальных содержаний в нефтях собираются в мазутах, особенно котельных.
	C_{26}–C_{40}	19	Смазочные масла. При отдельном	Минеральные масла, смазочные (индустриальные)	

Электронная библиотека Республики Беларусь. Энциклопедия нефти. Энциклопедия

Таблица 2.8

Концентрация микроэлементов в венесуэльской нефти и продуктах ее заводской перегонки, %·10^{-4}

Элемент	Сырая нефть	Обессоленная нефть	Бензин	Лигроин	Керосин	Легкая дизельная фракция	Тяжелая дизельная фракция	Легкий вакуумный газойль	Тяжелый вакуумный газойль	Гудрон
Натрий	0,630	0,290	0,0600	0,0800	0,0730	0,1100	0,1800	0,260	0,150	13,600
Алюминий	<0,300	<0,300	<0,0100	<0,0100	<0,0100	0,0270	0,2000	0,150	0,140	4,500
Кальций	<20,000	<20,000	<3,0000	<3,0000	<3,0000	<3,0000	<3,0000	<3,000	<3,000	40±20
Ванадий	136,000	138,000	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	0,0660	0,287	1,070	475,000
Никель	18,000	10,00	<4,0000	<4,0000	<4,0000	<4,0000	<4,0000	<4,000	<4,000	42,000
Марганец	0,016	0,011	<0,0007	0,0016	<0,0005	0,0016	0,0017	0,010	0,028	0,050
Мышьяк	0,020	0,017	0,0007	<0,0007	<0,0007	0,0013	0,0062	0,012	0,028	0,048
Хлор	1,300	0,610	0,1000	<0,0600	0,0800	0,1000	0,2200	0,480	0,090	2,800
Бром	0,017	0,012	0,0027	0,0020	0,0030	0,0026	0,0080	0,005	0,012	0,080
Йод	0,013	0,0075	<0,0020	<0,0020	<0,0020	0,0030	0,0190	0,004	0,011	0,050

ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 2.9

Состав золы загрязнений бензина в топливных системах автомобилей, %

Элементы	Из топливного бака		Из фильтра-отстойника		Из впускного трубопровода	
	Москва	степь	Москва	степь	Москва	степь
Зольность загрязнений	67	91	89	92	90	97
Железо	27	37	20	35,79	27,34	36,3
Кремний	3,9	35	12	36,1	10,4	35,42
Магний	0,1	0,7	0,12	0,89	4,37	2,10
Алюминий	0,4	13	2,52	14,69	6,39	18,91
Цинк	2,4	0,3	1,58	0,43	3,28	2,6
Свинец	0,4	3,0	1,44	3,39	3,9	8,96
Медь	0,9	0,0	1,44	0,06	3,68	2,54

Таблица 2.10

Состав золы осадков реактивных топлив, % [4]

Элементы	При длительном хранении		При нагреве до 150 °С	
	ТС-1	Т-1	ТС-1	Т-1
Зола, % на осадок	85,0	74,48	17,63	12,31
Железо	50,5	50,1	4,4	0,4
Кремний	10,50	0,98	0,62	1,2
Кальций	0,42	0,62	3,1	0,5
Магний	0,31	0,19	–	0,25
Свинец	0,34	0,13	–	0,4
Барий	–	–	–	1,01
Титан	0,15	0,06	–	0,5
Алюминий	1,28	0,096	0,35	3,41
Медь	0,28	0,31	2,2	0,025
Хром	0,05	–	–	0,09
Цинк	–	–	–	0,03
Марганец	0,24	0,28	–	0,12
Никель	0,25	–	–	–
Олово	–	–	0,79	–

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ
БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 2.11

Состав (%) золы нефтей и полученных из них топлив [8]

Элементы	Туймазинская нефть		Мухановская нефть	
	нефть	ТС-1	нефть	Т-1
Зольность	0,04	0,004	0,06	0,003
Кремний	12–15	13–15	15	13–16
Алюминий	5	0,03	6	0,03
Магний	3	3	3	1
Кальций	5	3–5	8	5
Железо	8	1–3	8	3–5
Марганец	0,1	0,03	0,4	0,006
Никель	15	12	15	12
Титан	0,05	0,05	0,01	0,05
Ванадий	18	15	20	15
Хром	0,6	0,05	0,06	–
Медь	10	5–10	10	3–6
Свинец	0,03	0,1–0,3	0,01	0,01–0,03
Серебро	0,06	0,03	0,01	0,03
Сурьма	0,001	0,01	0,01	0,01
Мышьяк	0,09	0,1–0,3	0,1	0,06
Цинк	10	3–8	9	2–3
Кадмий	0,1	0,3–1,0	0,1	0,1–0,2
Олово	0,1	0,3	0,6	0,3
Барий	0,08	0,03	0,15	0,05
Натрий	0,1	0,01	0,20	0,01
Стронций	0,1	–	0,4	–

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 2.12

Содержание некоторых МЭ в дизельном топливе, мазуте и гудроне, % · 10^{-4}

Нефтепродукт	Металлы									
	V	Ni	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ba	Pb	Co
Дизельное топливо	0,009	следы	5	0,05	0,14	следы	0,008	следы	0,0001	следы
Мазут	59–288	13–100	40–70	до 1,2	0,3–0,6	0,25	1,2	н.д.	2	до 1
Гудрон	88–400	85–200	н.д.	до 3,2	н.д.	н.д.	3,4	до 10	10	2,2

Примечание: н.д. — нет данных о присутствии данного элемента.

Таблица 2.13

Содержание МЭ в дизельных топливах (n·10^{-4} %), полученных на различных предприятиях

Номер образца	V	Ni	Fe	Cu	Pb	Ca	Al	Na	Mo
1	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	< 0,3	0,15	<0,7	0,08	<0,3
2	<0,5	<0,3	0,35	< 0,07	0,2	0,1	<0,7	0,02	<0,3
3	<0,5	<0,3	0,35	0,07	0,2	0,17	<0,7	0,18	0,3
4	<0,5	<0,3	0,35	0,07	0,2	0,3	<0,7	0,15	<0,3
5	<0,5	<0,3	0,35	< 0,07	0,3	0,3	<0,7	0,12	<0,3
6	<0,5	<0,3	0,4	< 0,07	0,3	<0,15	<0,7	<0,07	<0,3
7	<0,5	<0,3	0,4	0,06	0,2	0,12	<0,7	<0,07	<0,3
8	0,3	1,3	0,45	< 0,07	0,3	0,1	<0,7	<0,07	<0,3
9	<0,5	<0,1	0,3	0,06	0,35	<0,15	<0,7	<0,07	<0,3
10	<0,5	<0,1	0,3	0,06	1,0	0,07	<0,7	0,2	<0,3
11	<0,1	<0,1	0,3	< 0,1	0,6	0,1	–	0,05	<0,3

Таблица 2.14

Состав золы остаточных топлив

Топливо	Содержание в топливе, %			Содержание в золе, %						
	S	V	золы	Na	Ca	Fe	Ni	Mg	Al	Si
Мазут марки 40	2,72	0,008	0,096	14	3,5	3,8	8,5	1,0	1,2	3,0
Мазут марки 100	2,80	0,012	0,14	15	6,2	1,4	1,3	1,3	0,45	0,63
Мазут марки Ф-5	2,0	0,0073	0,05	16	2,5	10	5	0,7	1,8	1,0
Топливо ДТ	1,5	0,0002	0,03	16	6,8	1,9	1,5	1,8	1,5	4,3

Башкирская энциклопедия

марганца – 0,3. Как показали авторы, до 80÷90 % металлов, содержащихся в башкирских нефтях, остается в тяжелых остаточных фракциях, хотя в дистиллятах также обнаруживаются следы всех металлов.

В табл. 2.14 показано содержание некоторых МЭ нефтей в котельных топливах [17, 18].

Зола, определяемая показателем «зольность», характеризует наличие в топливе солей металлов. Она отлагается при сжигании топлив на поверхностях нагрева котлов и проточной части газовых турбин. Это ухудшает теплоотдачу, повышает температуру отходящих газов, снижает КПД котлов и газовых турбин.

Согласно справочным данным, в судовых топливах и топливах для газотурбинных установок нормируется содержание серы и ванадия, в некоторых еще кальция и натрия [17,18].

В моторных маслах из МЭ нефтей нормируется содержание бария и цинка [17,18]:

– в маслах группы В2 бария – от 0,07 до 0,6 %, цинка – от 0,045 до 0,09%;

– в маслах группы Г2 бария – до 0,45 %, цинка – от 0,05 до 0,1%.

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зульфугарлы Д.И.* Распространение микрокомпонентов в каустобилитах, организмах осадочных пород и пластовых водах. Баку, 1960. 232 с.

2. *Пунанова С.А.* Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и процессах миграции. М.: Недра, 1974. 213 с.

3. *Чахмахчев В.А., Пунанова С.А., Лосецкая И.Ф.* Геохимия микроэлементов в нефтегазопоисковой геологии. Обзорная информация. Серия «Нефтегазовая геология и геофизика». М.: ВНИИОЭНГ, 1984. 56 с.

4. *Filby R.H.* The Role of Trace Metals in Petrolrum. Ann. Arbor. Michigan, 48106, 1975. P. 1.

5. *Yen T.F.* The Role of Trace Metals in Petrolrum. Ann. Arbor. Michigan, 48106, 1975. P. 1.

6. *Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И.* Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 19. 1979. № 5. С. 723–737.

7. *Герасимова Н.Н., Нестеренко В.И., Сегаченко Т.А.* и др. Состав и особенности распределения гетероатомов и микроэлементов в нефти и нефтяных остатках // Нефтехимия. 19. 1979. № 5. С. 738–743.

8. *Абызгильдин Ю.М., Сюняев З.И., Масагутов Р.М., Усманов Р.М.* Влияние минеральных примесей нефтей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов / Тематический обзор / Серия «Переработка нефти». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 75 с.

9. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.* Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 218 с.

10. *Якуцени С.П.* Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 372 с.

11. *Надиров Н.К., Котов А.В., Камьянов В.Ф.* и др. Новые нефти Казахстана и их использование: металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.

12. *Бабаев Ф.Р.* Микроэлементы нефти – геохимические индикаторы // Геология нефти и газа. 1983. №10. С. 49–51.

13. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / Ин-т нефтехимического синтеза им. Топчиева. М., 2012. 214 с.

14. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов в нефтяной промышленности в целях повышения экономической эффективности освоения месторождений углеводородного сырья / под ред. А.З. Кузьмина. М.: Недра, 1985. 420 с.

15. *Алешин Г.Н., Самедов Ф.И., Мир-Бабаев М.Ф., Камьянов В.Ф.* Микроэлементный состав высокомолекулярных компонентов нефтей и нефтяных остатков Азербайджана // Нефтехимия.1990. № 2. Т. 30. С. 175–183.

16. *Абызгильдин Ю.М., Михайлюк Ю.Н., Яруллин К.С., Ротовская А.А.* Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. М.: Наука, 1977. 88 с.

17. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справ. изд. / К.М. Бадыштова, Я.А. Берщтадт, Ш.К. Богданов и др.; под ред. В.М. Школьникова. М.: Химия, 1989. 432 с.

18. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова и др.; под ред. В.М. Школьникова. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Техинформ, 1999. 596 с.

19. *Ботнева Т.А.* Об особенностях количественного распределения микроэлементов в нефтях // Труды ВНИГНИ. 1983. № 246. С. 201–206.

20. *Дияшев Р.Н., Муслимов Р.Х., Соскинд Д.М.* Перспективы получения ванадиевых концентратов из высокосернистых нефтей Татарии // Нефтяное хозяйство. 1991. № 12. С. 13–16.

ГЛАВА 3

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ НЕФТЕЙ

Микроэлементы нефтей могут попадать в природную среду в процессах добычи, сбора, транспорта, промысловой подготовки нефти, газа и пластовой воды, магистрального транспорта нефти и газа, утилизации попутнодобываемых пластовых вод. Загрязнению МЭ нефтей подвергаются также все компоненты природной среды (атмосферный воздух, поверхностные и подземные воды, земельные ресурсы, недра) при переработке нефти и газа, распределении и потреблении продуктов переработки нефти.

В соответствующих подглавах рассмотрим более подробно процессы загрязнения природной среды МЭ нефтей.

3.1. Пути поступления микроэлементов нефтей в окружающую среду в процессах добычи, переработки и транспорта нефти и нефтепродуктов

Пути поступления МЭ нефтей в окружающую среду в процессах добычи, переработки нефтей, транспорта и потребления нефти и нефтепродуктов показаны на рис. 3.1.

Рисунок, на наш взгляд, понятен всем специалистам и не нуждается в комментариях. Как уже было показано нами ранее, при добыче нефти из нефтяных пластов совместно с нефтью добываются попутные пластовые воды и углеводородные газы. В системе сбора и подготовки нефти, газа и воды на нефтяных промыслах осуществляется отделение нефти от попутных растворенных газов, пластовой воды и обессоливание. Далее товарная нефть транспортируется по нефтепроводам на предприятия нефтепереработки и нефтехимии. Подобные процессы осуществляются и на газоконденсатных месторождениях.

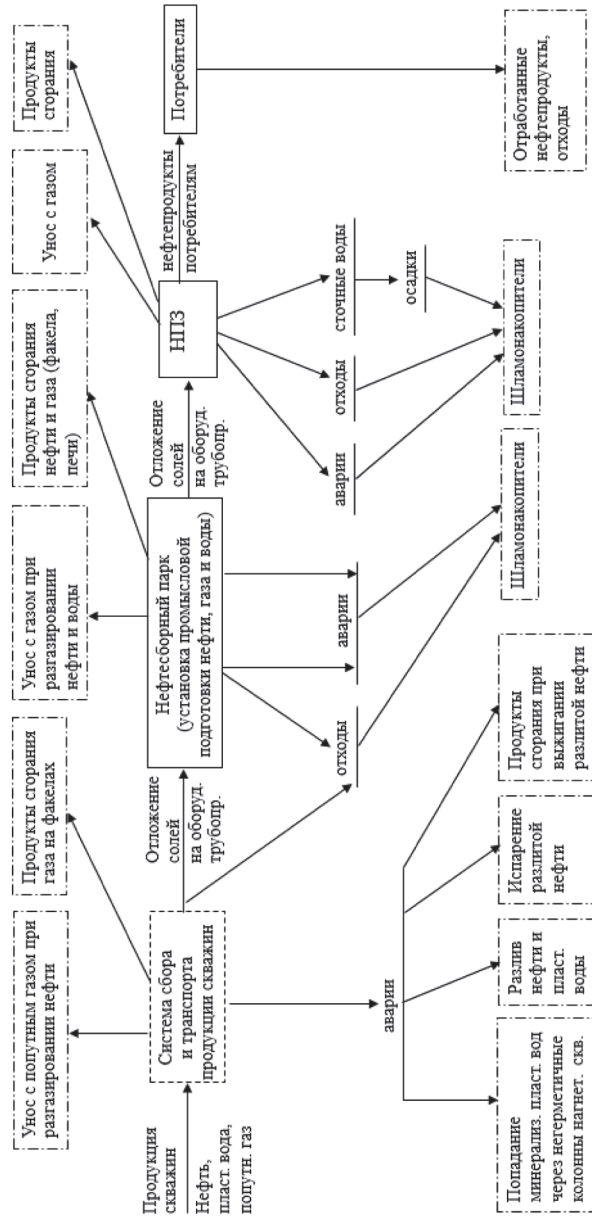

Рис. 3.1. Пути поступления микроэлементов нефтей в окружающую среду в процессах нефтедобычи и переработки нефти

На газовых промыслах происходит разгазирование конденсата и отделение попутнодобываемой конденсатной воды, далее газовый конденсат транспортируется по конденсатопроводам на предприятия газохимии и газопереработки.

Следует отметить, процессы промысловой подготовки нефти и газа мало изучены в аспекте распределения МЭ по компонентам газонасыщенных эмульсий нефти в пластовой воде. Понятно, что при разделении продукции скважин МЭ каким-либо образом распределяются между нефтяной (конденсатной), газовой и водной фазой.

К сожалению, распределение МЭ между фазами продукции скважин практически не изучено. Нам известны только данные о переходе некоторых МЭ в водную фазу при обессоливании нефти на промыслах, которые были приведены в предыдущем разделе книги. Некоторые авторы отмечают, что в термических процессах переработки нефти при ее нагревании происходит переход летучих элементов в атмосферный воздух, но конкретных данных по МЭ очень мало, кроме, пожалуй, ртути [2].

Несомненно, какая-то часть летучих МЭ нефтей переходит в газовую фазу при разгазировании нефти, это в первую очередь ртуть, йод, бром, бор; возможно мышьяк, сурьма, селен и т.д. Пока исследований в данном направлении нет, но известны факты загрязнения окружающей среды вокруг предприятий газопереработки и газохимии, косвенно подтверждающие переход некоторых МЭ в газовую фазу при разгазировании нефти (конденсата).

Некоторая часть МЭ выпадает в труднорастворимый осадок при нарушении химического равновесия в водной фазе при удалении из нефти и воды углекислого газа и сероводорода при разгазировании нефти. Это, к примеру, сульфаты стронция, бария и, возможно, других металлов. Известны во всем мире факты образования и отложения солей радиоактивных элементов на нефтепромысловых оборудовании и трубопроводах в нефтедобыче [2, 6].

Нет данных о распределении МЭ между нефтью, газом и водой и в процессах деэмульсации нефтяных эмульсий, то есть отделении нефти от попутнодобываемой пластовой воды. При этом происходит также окончательное разгазирование нефти, так как процесс деэмульсации производят при температурах от 60 до 100 ºС.

Мало изучено загрязнение атмосферного воздуха, почв и поверхностных вод при сжигании углеводородных газов на многочисленных

факелах на предприятиях добычи и переработки нефти, газа и газового конденсата.

Мало того, многие ученые-экологи, обнаруживая факты загрязнения почв и поверхностных вод как вокруг предприятий по добыче, переработке нефти, газа и газового конденсата, так и вокруг ТЭЦ, работающих на мазуте и природном газе, пытаются объяснить загрязнение почв и вод тяжелыми металлами и другими МЭ геохимическими особенностями территории или влиянием предприятий других отраслей, расположенных иногда на значительных расстояниях.

Большую опасность для природной среды представляют различные отходы, образующиеся на всех этапах «жизненного цикла» нефти и газа, объединенные под общим названием «нефтесодержащие отходы». Воздействие их на природную среду будет показано далее в специальной подглаве книги.

3.2. Загрязнение атмосферного воздуха, почв и грунтов, поверхностных и подземных вод микроэлементами нефтей

В работе [14] проведена оценка санитарно-экологической ситуации вокруг нефтеперерабатывающего завода (НПЗ). Автор показал, что, кроме нефти и нефтепродуктов, природную среду загрязняют также и тяжелые металлы, которые могут распространяться на несколько километров от НПЗ. В табл. 3.1 и 3.2 приведены данные о содержании некоторых тяжелых металлов (ТМ) в грунтовых водах и грунтах вокруг НПЗ.

Как видно из таблицы, по всем ТМ превышаются ПДК.

На рис. 3.2 показано содержание ТМ в грунтах вокруг НПЗ на различной глубине [14].

За условную единицу измерения принято содержание металлов в поверхностном слое – 0,3 м.

ТМ проникают в грунты через подземные воды на глубину до 25 м, есть данные о том, что некоторое количество ТМ могут «транспортироваться» на такие глубины легкими нефтепродуктами (бензин, керосин и др.).

В табл. 3.2 приведены данные о содержании некоторых ТМ в подземных (грунтовых водах) вокруг НПЗ.

Таблица 3.1

Содержание ТМ в грунте вокруг НПЗ

Наименование	Никель	Медь	Свинец	Кадмий	Хром
ПДК*, мг/кг	4,0	3,0	6,0	2,0	0,05
Скважина № 1	21,68	18,07	21,3	1,26	42,3
Скважина № 2	42,8	22,44	24,0	1,51	61,46
Скважина № 3	58,06	26,3	35,6	1,15	118,97
Скважина № 4	76,3	44,62	40,37	1,59	151,69
Скважина № 5	16,4	24,57	34,5	1,59	61,1
Скважина № 6	64,8	27,15	36,0	1,39	133,35
Скважина № 7	76,5	27,8	32,8	0,9	117,69
Скважина № 8	73,8	33,4	35,9	2,3	141,9
Скважина № 9	87,9	20,8	44,4	1,5	90,0

* ПДК веществ в почвах (подвижная форма).

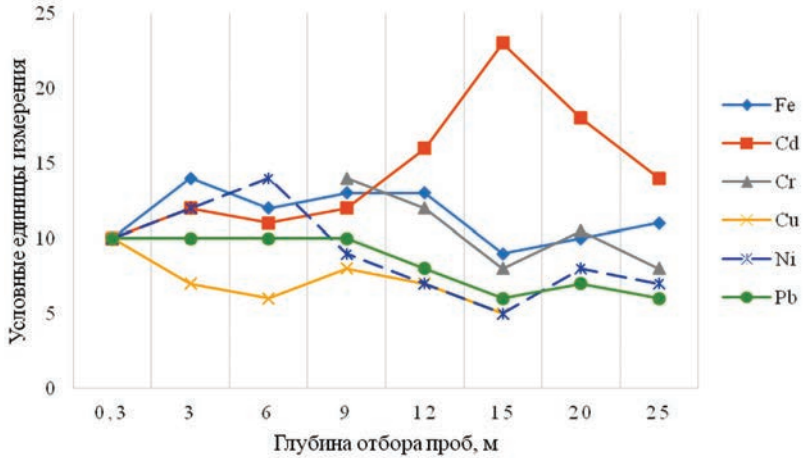

Рис. 3.2. Содержание ТМ (в условных единицах) в грунте на различной глубине

Согласно табл. 3.2, содержание многих ТМ в подземных (грунтовых) водах превышает ПДК для водных объектов культурно-бытового значения. Высока вероятность того, что вокруг практически всех НПЗ нашей страны почвогрунты и подземные воды также загрязнены МЭ нефтей. Конечно, опубликованных данных о состоянии компонентов природной среды в зоне влияния предприятий

Таблица 3.2

Содержание ТМ в подземных водах

Наименование	Хром	Свинец	Никель	Кадмий	Железо
ПДК*, мг/дм^3	0,05	0,03	0,1	0,001	0,3
Скважина № 1	не обнар.	46	1,6	126	10
Скважина № 2	не обнар.	21	3,8	178	10
Скважина № 3	ПДК	не обнар.	<ПДК	86	20
Скважина № 4	не обнар.	21	1,2	12	11
Скважина № 5	не обнар.	11	1,8	не обнар.	30
Скважина № 6	не обнар.	65	не обнар.	46	139

* ПДК для водных объектов культурно-бытового значения.

нефтепереработки и нефтехимии очень мало, так как предприятия не заинтересованы в огласке подобных фактов.

Весьма интересны данные о распространении различных загрязняющих веществ в природной среде от газоперерабатывающих предприятий (ГПЗ). Так, авторами работы [15] проведена оценка состояния атмосферного воздуха в зоне влияния Оренбургского ГПЗ. Ими проведена снеговая съемка территории в 10-километровой зоне от ГПЗ. Наиболее загрязненным оказался снежный покров на расстоянии 5–8 км от ГПЗ. Приоритетными загрязнителями оказались: серебро, барий, кобальт, марганец, медь, никель. На уровне фоновых концентраций обнаружены литий, стронций, висмут, хром, молибден, цинк, ванадий, титан, свинец. Не обнаружены мышьяк, сурьма, кадмий и вольфрам. Суммарный показатель загрязнения снежного покрова МЭ в некоторых районах исследования в 10 раз превышал фоновые показатели загрязнения [15].

В работе [16] приведены данные о загрязнении почв в зоне влияния того же ГПЗ. Отмечено превышение ПДК (как валовой и подвижной форм) по таким ТМ, как медь, цинк, свинец, кадмий от 1,5 до 2,2 раза.

В работе [17] также приведена оценка влияния выбросов Оренбургского ГПЗ на окружающую среду, в первую очередь на почвы и растения. По его данным, максимумы загрязнения почв по таким ТМ, как медь, цинк, свинец, ванадий, никель, кобальт, хром, титан, марганец и молибден приходятся на 15–20-километровую зону от ГПЗ.

Из малочисленных публикаций о загрязнении природной среды МЭ нефтей, в первую очередь ТМ, отметим работу [18], посвященную оценке загрязнения природной среды на нефтяных месторождениях

Оренбуржья. В своей работе автор говорит о превышении ПДК по некоторым ТМ в природных водах. Например, на Давыдовском и Заткинском месторождениях нефти наблюдается до 10 ПДК по марганцу, на Горном и Покровском месторождениях, на многих месторождениях – до 20–30 ПДК по железу в водных объектах – от 3 до 6 ПДК по бериллию. На некоторых месторождениях отмечается 10-кратное превышение ПДК в водных объектах по урану. В почвах отмечено 2–3-кратное превышение ПДК по стронцию, олову, меди, никелю, хрому, бериллию [19].

Содержание МЭ нефти в почвах Уренгойского газоконденсатного месторождения превышало ПДК в 5-километровой зоне, а в радиусе 1 км превышало 5 ПДК [20, 21].

В подземных водах территории Астраханского газоконденсатного месторождения концентрации бора и лития превышают фоновые их концентрации в десятки раз, к примеру, концентрация бора в подземных водах в зоне влияния предприятия достигает 6,93 мг/дм^3 (фоновая концентрация 0,2 мг/дм^3) [19].

Исследования состояния поверхностных вод и подземных пресных вод в районах нефтедобычи в Башкортостане показывают, что многие водные объекты содержат высокие концентрации таких металлов, как барий, бром, литий, стронций, железо. Отмечались превышения ПДК и в тех водных объектах, которые используются в качестве источника питьевого водоснабжения. Такая ситуация характерна для многих крупных месторождений нефти: Арланского, Туймазинского, Шкаповского, эксплуатируемых в течение десятилетий [2–7, 27, 28].

На многих нефтяных месторождениях России наблюдается загрязнение почв МЭ нефти. Необходимо отметить, что перечень контролируемых МЭ в природных средах в зоне влияния нефтяных и газовых месторождений весьма узок: это в основном такие ТМ, как медь, цинк, свинец, кобальт, кадмий, марганец, ванадий, никель, ртуть, иногда хром, молибден, вольфрам, бор, барий, литий, стронций. Отметим работы [20, 21], посвященные загрязнению ТМ природной среды Татарстана, работы [22, 23] по исследованию загрязнения почв и водных объектов, в т.ч. ТМ в Тюменской области.

Как отмечено в работах [12, 13], значительное количество ртути попадает в атмосферу при сжигании нефти и газа. По данным [1], при сжигании топлива, в т.ч. нефти и газа, в атмосферный воздух Северного полушария ежегодно попадает около 1200 т ртути, эта цифра для

всей планеты может достигать 8,5 тыс. т в год. Известны данные о том, что в воздухе на одной из автострад Японии содержание паров ртути достигает 18 мг/л, что на 2–3 порядка выше фоновых концентраций [2].

Нефтяная отрасль выделяет в природную среду более 1530 т в год кадмия, значительное количество олова [1]. При сжигании дизельного топлива в атмосферный воздух попадает до 90 % ванадия и никеля, при сжигании нефти – до 3 % хрома [1].

По мнению авторов работ [10, 11], значительная доля таких МЭ нефти, как U, Ni, Cr, Co, Mo, Pb, Cu, до 40 % Zn, Se, As, Cd, Sn и других МЭ нефти попадает в природную среду при сжигании различных видов топлива (бензин, дизельное топливо, мазут, котельное топливо, нефть).

Что касается мазута, печного топлива, то при их сжигании в атмосферный воздух могут выделяться в составе сажи и золы соединения ТМ. Расчет выбросов пятиокиси ванадия показывает, что при сжигании 10 млн т мазута с содержанием серы 3 % в атмосферный воздух поступает более 1600 т данного вещества I класса опасности. Содержание других металлов в выбросах энергетических установок не контролируется, хотя многие из них не менее токсичны, чем пятиокись ванадия [2, 6].

Что касается дизельного топлива, то токсичность продуктов его сгорания оценивается по дымности, то есть по содержанию твердых взвешенных частиц (ТВЧ) в отработанных газах. В составе ТВЧ содержатся ПАУ (полициклические ароматические углеводороды) и ТМ [24]. Содержание последних в отработавших газах автомобилей и других энергетических установках, сжигающих дизельное топливо, не контролируется. В известных публикациях по оценке токсичности ТВЧ в отработавших газах дизельных двигателей основное внимание уделяется концентрации бенз(а)пирена [24, 25]. В целом при конструировании и эксплуатации автомобилей приоритет отдается проблеме снижения оксидов азота в отработавших газах.

Значительное количество МЭ нефтей выбрасывается в атмосферу при сжигании мазута на крупных ТЭЦ. По мнению ряда авторов, при сжигании мазута в Западной Европе в атмосферу поступает около 100 % ванадия, 89 % селена от общего объема их эмиссии [1]. До 50 % ртути поступает в атмосферу также при сжигании углеводородных топлив [12, 13].

На предприятиях нефтепереработки в процессах перегонки нефти многие летучие МЭ сразу уходят в атмосферный воздух – это Hg, As, Sb, Br, I и др. [10,11].

Представляют интерес полученные нами результаты исследования состава выхлопных газов автомобилей, работающих на различных видах топлива. В табл. 3.3 приведены данные о содержании ТМ в выхлопных газах автомобилей.

Весьма показательна диаграмма (рис. 3.3), на которой приведена суммарная концентрация ТМ в снеге на улицах г. Уфы. Концентрация ТМ в снеге около автомагистралей с интенсивным движением в несколько раз выше их концентрации в снеге (парк) на расстоянии 60 м от дороги. А концентрация ТМ в снеге около ул. Комсомольской, где преобладает грузовой автотранспорт, в 5–6 раз выше, чем в парке.

Приведенные данные позволяют считать, что автотранспорт загрязняет городскую среду не только оксидами азота, углерода и углеводородами, но и в значительной мере ТМ [2, 6].

Пока мы не обнаружили открытые публикации о содержании ТМ в выхлопных газах автомобилей. Единственная работа, посвященная исследованию состава твердых частиц в отработавших газах ДВС, объясняет происхождение обнаруженных ими ТМ в составе выхлопных газов автомобилей износом элементов двигателя, особенно трущихся пар, запыленностью воздуха, добавлением в топливо присадок, окислением и коррозионным разрушением деталей и т.п.[26]. Полученные ими данные о содержании ТМ в составе

Таблица 3.3

Содержание ТМ в отработавших газах автомобилей (мкг/м^3)

Марка автомобиля	УАЗ	УАЗ	ГАЗ-24	УРАЛ	ВАЗ
Марка топлива	А076	Аи-92	А-76	Дизель	Аи-95
Пробег автомобиля, км	100000	100000	300000	50000	42000
Дымность ОГ	высокая	высокая	низкая	средняя	низкая
Медь	10,4	12,2	25,8	11,9	0,9
Свинец	17,1	23,0	3,0	2,3	0,7
Кадмий	1,3	1,6	2,2	0,9	1,6
Цинк	869,1	1051,0	2669,2	776,1	768,2
Марганец	5,7	2,5	7,9	0,3	3,1
Хром	1,4	1,6	1,3	2,5	3,1
Никель	32,6	27,1	10,7	2,8	2,5
Ртуть	0,6	<0,1	0,9	<0,1	<0,1

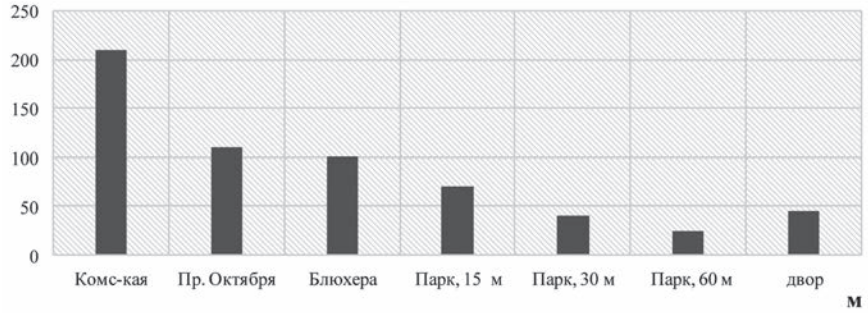

Рис. 3.3. Суммарное содержание ТМ в снеге, мг/м^3

Таблица 3.4

Состав фильтрата ОГ двигателей типичных АТС различных АТП города, мг/м^3 [26]

Тип АТС	Медь	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Железо	Марганец	Хром	Кобальт
Камаз 55102	0,16	0,0044	не обн.	не обн.	0,001	0,004	0,0003	0,0004	не обн.
КАВЗ 423800	0,14	0,0013	не обн.	0,00001	не обн.	0,007	0,0002	0,0003	0,0001
ГАЗ 3307	0,01	0,0002	не обн.	0,00004	не обн.	не обн.	0,0001	0,0003	0,00004
ГАЗ 3309	0,03	0,02	0,011	0,0002	0,015	0,06	0,002	0,006	не обн.

Национальная энциклопедия Беларуси

выхлопных газов автомобилей (табл. 3.4) подтверждают полученные нами данные, приведенные в табл. 3.3, но объяснения ими причин появления ТМ в выхлопных газах надуманны.

Исследования последних лет показали, что переход на использование неэтилированных бензинов не решает полностью проблему предотвращения загрязнения природной среды, в первую очередь почв соединениями свинца. Понятно, что при наличии свинца в выхлопных газах автомобилей и в дымовых газах теплоэнергетических установок вряд ли следует ожидать снижения концентрации свинца в почвах.

В работе [24] отмечается крайне неблагоприятное воздействие на природную среду и биоту отработанных моторных масел, в первую очередь за счет высокого содержания в них свинца, цинка, кад-

мия, меди, хрома, никеля и других металлов. При их попадании в почву наблюдается угнетение растительности, микробных сообществ. В водной среде происходят изменения в микрофлоре, наблюдается уменьшение продуктивности фитопланктона. Тяжелые металлы могут переводиться бактериями в водорастворимую форму, что увеличивает их токсичность и вызывает угнетение моллюсков.

В той же работе утверждается, что при сжигании отработанных масел в качестве печного топлива в атмосферный воздух выбрасывается большое количество токсичных тяжелых металлов. Этот факт ставит под сомнение безопасность подобного метода утилизации отработанных масел [2, 24].

При сжигании топлива металлы, в основном в виде металлоорганических соединений, в составе золы и дымовых газов попадают в окружающую среду.

На энергетических установках (ТЭЦ, ТЭС, котельные) России ежегодно сжигается около 90 млн т сернистых мазутов и котельных топлив со средним содержанием ванадия 130 г/т. Около 15 % золы, содержащей пятиокись ванадия, осаждается на поверхности котельного оборудования, а 85 % золы выбрасывается в атмосферу. Таким образом в атмосферный воздух попадает ежегодно до 10 тыс. т V_2O_5.

3.3. Оценка содержания микроэлементов в нефтесодержащих отходах и оценка их токсичности

Одними из наиболее распространенных во всем мире и опасных для природной среды являются нефтесодержащие отходы, которые образуются практически на всех промышленных предприятиях. Наибольшие их объемы приходятся на предприятия по добыче, переработке, транспорту и хранению углеводородов.

Нефтешламы нефтеперерабатывающих предприятий образуются в процессах переработки нефти и очистки сточных вод и представляют собой смесь осадков и эмульсий, задержанных на очистных сооружениях (песколовках, нефтеловушках, прудах дополнительного отстаивания, буферных прудах), пены, собираемой при флотационной очистке сточных вод и осадков систем оборотного

водоснабжения [29]. Подобные же отходы образуются и на нефтехимических предприятиях.

Нефтешламы нефтегазодобывающих предприятий и предприятий магистрального транспорта нефти образуются в процессах добычи и промысловой подготовки нефти, при промысловом и магистральном транспорте, в резервуарах для хранения нефти на промыслах и перекачивающих станциях [29, 30].

Нефтешламы обычно накапливаются в гидроизолированных земляных и железобетонных амбарах-шламонакопителях.

Достоверных данных об объемах образующихся и накопленных нефтешламов в нашей стране и мире нет, но даже по самым осторожным подсчетам это десятки миллионов кубических метров.

Основными компонентами нефтешламов являются нефть, нефтепродукты, загрязненная минерализованная вода и твердые взвешенные вещества различного происхождения. Состав компонентов нефтешлама и соотношение их объемов в конкретно взятом шламонакопителе меняются во времени и могут сильно отличаться для различных шламонакопителей нефтеперерабатывающих и нефтегазодобывающих предприятий. Этот факт усложняет и без того достаточно трудноразрешимую проблему утилизации нефтяных шламов.

Еще один тип нефтесодержащих отходов образуется при строительстве нефтяных и газовых скважин. Это также многокомпонентная система, состоящая из нефти и нефтепродуктов, широкой гаммы химреагентов, твердых взвешенных веществ и буровой сточной воды (БСВ). От нефтяных шламов буровые шламы отличаются соотношением объемов нефти, нефтепродуктов и твердых взвешенных частиц. В буровых шламах, если в буровые амбары не попадают продукты освоения скважин, обычно содержится не более 10 % нефти и нефтепродуктов. Основной объем твердых отходов образуется из отработанного бурового раствора (ОБР) [30].

К нефтесодержащим отходам относятся также различные отработанные моторные масла, смазки и другие подобные отходы. Однако их объемы меньше по сравнению с объемами вышеназванных двух видов отходов, поэтому мы в основном подробно рассматриваем состав и свойства нефтешламов (отходов) предприятий нефтедобычи, нефтепереработки, нефтехимии, транспорта нефти и нефтепродуктов и буровых шламов.

3.3.1. Состав и основные свойства нефтесодержащих отходов (нефтешламов) предприятий нефтепереработки и нефтехимии

В процессе производственной деятельности на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) образуется значительное количество нефтешлама, который представляет собой смесь различных механических примесей минерального и органического происхождения, нефтепродуктов и воды.

Анализ источников образования нефтешлама на НПЗ показывает, что 8–12 % механических примесей поступает с нефтью, 20–25 % – со свежей водой и 65–70 % образуется на самом НПЗ. Механические примеси, присутствующие в сточных водах, сорбируют в канализационных коллекторах нефтепродукты. На очистных сооружениях эти примеси выпадают в виде осадка – нефтешлама. Наряду с механическими примесями в составе осадка содержатся и нефтепродукты [31].

По физическому состоянию нефтешлам представляет собой полидисперсную систему, содержащую частицы крупностью более десятых долей миллиметра, суспензии и эмульсии с размерами частиц от десятых долей миллиметра до 0,1 мкм и коллоидные – от 0,1 до 0,001 мкм.

Проведенные на ряде НПЗ обследования показывают, что объем вновь образующихся нефтешламов составляет примерно 1,5–5 тыс. т на 1 млн т перерабатываемой нефти в расчете на 10 %-ное содержание механических примесей в нефтешламе. На типичном НПЗ США мощностью около 24 тыс. м^3/сут нефти количество нефтешламов достигает 57–76 м^3/сут, обычно они содержат 4–6 % твердых частиц и 15–20 % масс. нефти, остальное – вода. Анализ работы восьмидесяти шести НПЗ в Европе показал, что количество образующихся на них нефтешламов достигает 0,2 % от объема перерабатываемой сырой нефти [29].

Согласно [32–34] рекомендуется использовать при расчетах следующие нормативы образования нефтешламов НПЗ:

– при подготовке и переработке нефти – 2 кг на 1 т перерабатываемой нефти;

– при очистке нефтесодержащих сточных вод – 7 кг на 1 т уловленной нефти.

В табл. 3.5 представлен характерный состав шламов, отобранных из различных шламонакопителей НПЗ [35].

Диапазон изменения основных физико-химических свойств нефтяного шлама по данным исследований, проведенных на различных НПЗ, показан в табл. 3.6.

Таблица 3.5

Характерный состав нефтешлама различных шламонакопителей НПЗ

Содержание воды, % масс.	Мехпримеси, % масс.	Нефтепродукты, % масс.
Поверхностный слой (углеводороды)		
1,4÷6,5	0,3÷0,6	93,2÷99,4
Промежуточный слой (эмульсионный нефтешлам)		
46,3÷68,1	2,8÷15,3	29,5÷48,8
Водный слой		
88,7÷93,3	0,3÷7,8	3÷10,8
Донный слой (донный нефтешлам)		
41,0÷70,2	13,8÷44,3	50÷20,5

Таблица 3.6

Состав и физико-химические свойства нефтешлама [35]

Наименование нефтяного шлама, показатели качества	Значения показателей качества
1	2
Содержание, % масс.	
– нефтепродуктов	3–8
– воды	84–95
– мехпримесей	2–6
Плотность, кг/м^3	991–1027
Вязкость динамическая, Па·с (П)	
при 20 °С	0,002–0,006 (0,02–0,06)
при 50 °С	0,004–0,009 (0,04–0,09)
при 80 °С	0,0011–0,0015 (0,011–0,015)
pH	6–9
Температура, °С	
– начала кипения	70–80
– застывания	минус 2–0

БАШКОРТОСТАН. БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Окончание табл. 3.6

1	2
Теплоемкость, кДж/кг·°С	3,72–4,06
Теплопроводность, Вт/м·°С	0,52–0,58
Теплотворная способность, мДж/кг	1,1–3,0
Фракционный состав мехпримесей, выделенных из нефтешлама, % масс.	
Фр. > 1,25 мм	4,6
0,8 мм	1,2
0,6 мм	1,62
0,5 мм	1,4
0,4 мм	3,28
< 0,4 мм	88,8
Химический состав мехпримесей, выделенных из нефтешлама, % масс.	
SiO_2	35,6
Fe_2O_3	11,5
$CaSO_4$	5,3
CaO	3,3
MgO	2,6
Al_2O_3	1,2
Потери при прокаливании	40,5

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

3.3.2. Состав и свойства нефтешламов предприятий нефтяной промышленности

На предприятиях нефтяной промышленности нефтешламы образуются при добыче, промысловой подготовке и транспортировке нефти по промысловым и магистральным нефтепроводам, в резервуарах для хранения нефти на промыслах и перекачивающих станциях. Нефтешламы накапливаются в открытых амбарах-накопителях, входивших ранее в технологическую схему подготовки нефти, куда также сбрасываются нефтесодержащие продукты, уловленные в системе подготовки воды, промежуточные эмульсии из аппаратов и технологических резервуаров, некондиционная нефть из товарных резервуаров, технологических аппаратов и т.п. [29, 30].

Накопление и хранение нефтешламов в амбарах происходило в течение десятков лет. В настоящее время их количество в России составляет более 2 млн т, ежегодно образуется около 200 тыс. т.

Нефтешламы представляют собой аномально устойчивые эмульсии, постоянно изменяющиеся под воздействием атмосферы и различных процессов, протекающих в них [37, 38]. С течением времени происходит естественное «старение» эмульсий за счет уплотнения и упрочнения бронирующих оболочек на каплях воды, испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, перехода асфальтенов и смол в другое качество, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, попадания дополнительных механических примесей неорганического происхождения. Устойчивость к разрушению таких сложных многокомпонентных дисперсных систем многократно возрастает, а обработка и утилизация их представляет одну из труднейших задач.

Накопители нефтешламов имеют различную конструкцию. В зависимости от конкретных условий – это стальные резервуары, земляные амбары, облицованные бутовым камнем, железобетонными плитами или просто бетоном с целью их гидроизоляции. Однако чаще всего их выполняют в глинистых породах без какой-либо дополнительной гидроизоляции. Их глубина обычно составляет 2–4 м, но они могут быть более глубокими или более мелкими. Объем (вместимость) нефтешламовых амбаров может колебаться в широких пределах от нескольких сот до нескольких миллионов кубических метров.

Кинематическая вязкость нефтешлама меняется в пределах от 1,2 до 10^3 см^2/с. Откачка нефтешлама насосами осуществляется при вязкости не более 0,3 см^2/с, что может быть достигнуто при нагреве нефтешлама до температуры +40 ...45 °С, а при низких температурах окружающей среды даже до +50 °С. Отсюда градиент температур нефтешлама до и после нагрева составит от 5 до 40 °С. Исходя из вышесказанного следует, что рациональным и, очевидно, единственно возможным в данном случае способом извлечения нефтешлама является его сбор и откачка с поверхности водной фазы насосом после предварительного нагрева в одной зоне амбара до температуры +40...45 °С, что можно осуществлять только в летнее время.

Характерными для нефтешламов (как ловушечных, так и амбарных) являются повышенное содержание механических примесей, высокая плотность и вязкость, агрегативная устойчивость. Учитывая многообразие нефтей, входящих в них полярных компонентов,

способов и условий добычи, сбора и обработки продукции скважин, можно представить себе разнообразие ловушечных и амбарных нефтешламов по составу и свойствам [29, 30].

Ловушечные нефтешламы формируются так же, как и амбарные, но их накопление происходит в закрытых резервуарах-накопителях, где нет непосредственного контакта с воздухом, отсутствует влияние атмосферных осадков, сроки ограничиваются месяцами и, лишь в исключительных случаях, несколькими годами, то есть они не подвержены столь длительному и жестокому «старению», как амбарные эмульсии. В связи с этим, обладая многими характерными общими признаками (повышенное содержание механических примесей органического и неорганического происхождения, парафинов с высокой температурой плавления, высокой вязкостью и плотностью), ловушечные нефтешламы в основном менее устойчивы, чем амбарные [29, 30].

Нефтешламы в амбарах и ловушечные нефти в резервуарах независимо от источников и условий формирования с течением времени отстаиваются и разделяются на слои:

а) верхний слой – малообводненная нефть с относительно невысоким массовым содержанием механических примесей от 0,5 (для ловушечных нефтей) до 1,5 % (для амбарных нефтей);

б) средний слой – мелкодисперсная эмульсия сложного типа («прямая» и «обратная») с массовым содержанием воды до 70–80 % и механических примесей 1,5–15 %. Обычно он бывает небольшим по объему. Доли воды и механических примесей могут возрастать сверху вниз, могут различаться хаотично по объему, а могут распределяться практически однородно;

в) водный слой – свободно отстоявшаяся вода с плотностью от 1,01 до 1,19 г/см^3;

г) донный слой – для ловушечных нефтешламов это обычно вода с повышенным содержанием механических примесей и нефти; для амбарных – остатки нефти с содержанием механических примесей до 80 %.

В табл. 3.7 приведены некоторые данные по составу ловушечных и амбарных нефтешламов, отобранных из прудов-накопителей и резервуаров АНК «Башнефть». Согласно таблице, нефтешламы отличаются по содержанию воды, механических примесей, составу нефтей. Как было показано выше, нефтешламы (верхний и средний слои) представляют собой устойчивые эмульсии. На устойчивость

Таблица 3.7

Состав нефтешламов АНК «Башнефть»

Номер амбара или резервуара	Слой	Состав пробы (после центрифугирования с растворителем), % масс.				Плотность при 20 °С, кг/м^3	Кинематическая вязкость при 20°С, мм^2/с	Состав органической части, %			Темпер. плавл. парафинов,°С
		органическая часть	донный осадок	вода	мех. примеси			асфальтены	смолы	парафины	
Амбар 1	Верхний	84,32	12,23	3,45	0,55	947	1625	10,43	17,03	3,60	62
	Средний	66,28	33,72	–	2,66	–	–	–	–	–	–
	Придонный	32,61	67,39	–	66,34		–	–	–	–	–
Амбар 9	Верхний	92,20	3,00	4,80	0,40	953	2863	9,22	14,87	2,40	64
	Средний	58,30	41,70	–	1,93	–	–	–	–	–	–
	Придонный	29,18	70,82	–	70,41	–	–	–	–	–	–
Резервуар № 8	Средний	26,20	17,50	56,20	21,10	917	229,4	5,80	16,60	6,10	52

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

эмульсий влияют механические примеси, которые попадают в них различными путями [29, 30]:

– при откачке в систему сбора продукции скважин остатков утяжеленных растворов, гидрофобных жидкостей, применяемых при глушении скважин для капитального ремонта;

– при выносе породы из пласта (глина, песок, пирит);

– при нарушении химического равновесия, приводящего к образованию твердых осадков ($CaCO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$, FeO);

– при применении новых методов интенсификации добычи нефти (закачка в пласт полимеров и других химических реагентов, термические способы и т.д.);

– при совместном сборе и подготовке продукции различных горизонтов, отличающихся составом и свойствами нефтей и вод, что приводит к образованию твердых осадков.

Вода, находящаяся в нефтешламовых амбарах, представляет собой добываемую совместно с нефтью пластовую воду, разбавленную атмосферными осадками. В результате ее минерализация несколько снижается, и содержание хлоридов колеблется от 70 до 10000 мг/дм^3, а общая минерализация составляет от 7 до 160 г/дм^3.

Донный шлам в связи с наличием различных источников образования имеет крайне неоднородный фракционный состав, однако основной объем составляют песчаные фракции. Донный шлам содержит значительное количество нефти и различных солей в широком диапазоне концентраций. Это связано с естественными процессами, происходящими в амбарах: накоплением атмосферных осадков, периодической откачкой воды и перекачкой нефтешлама, деятельностью микроорганизмов, протеканием окислительных и других процессов. По сути, в амбарах, особенно освобожденных от нефтешлама, происходят самовосстановительные процессы, однако в связи с наличием большого количества солей и нефти при общем недостатке кислорода они растягиваются на десятки лет [29, 36].

Продукты зачистки отложений в резервуарах для хранения нефти на промыслах, перекачивающих станциях магистральных нефтепроводов являются составной частью накапливаемых нефтешламов, содержат в своем составе большое количество асфальтосмолистых и парафиновых отложений (АСПО). В табл. 3.8 приведен состав отложений резервуарного парка нефтеперекачивающей станции ЛПДС «Черкассы» (г. Уфа) [38].

Таблица 3.8

Характеристика верхнего слоя нефтешлама ЛПДС «Черкассы»

Состав нефтешлама		Физические свойства нефтешлама		Характеристика части нефтешлама			
				групповой химический состав		функциональный состав	
компоненты	содержание, % масс.	показатель	значение	углеводороды	содержание, % масс.	температура выкипания, °С	% масс.
1	2	3	4	5	6	7	8
Вода	6,90	Плотность при 20°С, кг/м^3	0,946	Парафино-нафтеновые (в т.ч. твердые парафины)	41,8(20)	200 250	– 9
Механические примеси	0,42						

Окончание табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Нефть и нефтепродукты	92,60	Вязкость, C_{cm} при температуре, °С:		Легкие ароматические	12,4	300 350	34 55
Сера	1,00						
Ванадий	0,00034			Средние ароматические	6,7	400 450	68 71
Никель	0,0018						
Свинец	0,00046	40	310	Тяжелые ароматические	14,3	500	75
Медь	0,00083	60	150				
Марганец	0,004	80	110	Смолы I	7,3		
Хром	0,0009			Смолы II	11,9		
Железо	0,04			Асфальтены	5,6		
Алюминий	0,1						

3.3.3. Оценка содержания микроэлементов в нефтесодержащих отходах

До недавнего времени считалось, что наиболее опасны для природной среды содержащиеся в составе нефтешламов нефть, нефтепродукты и минерализованные воды. Однако в составе нефтешламов в последние десятилетия были обнаружены десятки различных микроэлементов (МЭ): металлов, галогенов и радиоактивных элементов. Это V, Ni, Mn, Zn, Cu, Ba, Cr, Pb, Hg, Mo, Sn, Co, Li, Be, Sb, As, I, Sr, Br, B, U, Ra и др. [30, 44–48]. В табл. 3.9 – 3.11 приводятся данные о содержании ТМ в нефтешламах предприятий по добыче и переработке нефти.

В табл. 3.12 приведены данные о содержании металлов в продуктах зачистки нефтеналивных судов компании «Башволготанкер».

В табл. 3.13 представлены данные о содержании МЭ в нефтешламах различных предприятий.

В табл. 3.14 показан состав дольного остатка термолиза нефтешлама [39].

Представляет интерес состав золы от сжигания масляных фильтров автомобилей, приведенный в табл. 3.15.

Таблица 3.9

Содержание МЭ в шламе после зачистки резервуара

Содержание в шламе, мг/кг		
Название металла	По данным НИИБЖД РБ	По данным ЦКЛ АО «Башкиргеология» (спектральный анализ)
1	2	3
Железо	28017,0	40000,0
Хром	11,9	–
Медь	56,2	5,0
Свинец	26,0	5,0
Марганец	1057,5	–
Титан	–	3,0
Ванадий	260,0	20,0
Кобальт	1,7	1,0
Кадмий	0,46	10,0
Цинк	288,1	–
Никель	28,7	20,0

Таблица 3.10

Концентрация МЭ в нефтешламе АО «Уфимский НПЗ»

Наименование элемента	Концентрация, мг/кг	
	в составе мех. примесей	в пересчете на нефтешлам
Медь	967,6	116,11
Цинк	671,4	80,5
Кадмий	16,1	1,9
Хром	770,1	92,4
Кобальт	200,9	24,1
Никель	1698,3	203,8
Марганец	566,8	68,0
Молибден	2835,0	340,1
Свинец	805,7	96,6

Таблица 3.11

Концентрация МЭ в нефтешламе других НПЗ

Наименование компонента	Концентрация, мг/кг	
	Московский НПЗ	НОРСИ
1	2	3
Медь	12,5	92,8
Цинк	65	83,6

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Окончание табл. 3.11

1	2	3
Кадмий	0,3	отсутств.
Хром	3,1	0,9
Кобальт	<1	отсутств.
Никель	7,5	3,9
Марганец	82	25
Молибден	1,8	1,2
Свинец	3,8	8,9
Ванадий	28,5	91
Железо	3 100	826
Ртуть	<5	отсутств.
Бор	10	отсутств.
Алюминий	1300	980

Таблица 3.12

Содержание МЭ в продуктах зачистки нефтеналивных судов, мг/кг

Наименование элемента	Концентрация, мг/кг			
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Ванадий	216	185	265	173
Медь	429	264	30	187
Цинк	7,9	596	31	85
Никель	155	157	31	56
Марганец	1881	937	1900	925
Свинец	24	52	12	72
Кобальт	8,5	9,0	нет	9,0
Железо	222031	183281	4650	32185

Таблица 3.13

Содержание МЭ в различных нефтешламах

Наименование ингредиента	Концентрация в отходе, мг/кг		
	Нефтешлам от зачистки резервуаров ОАО «Баштрансгаз»	Шламы от зачистки трубопроводов и емкостей ОАО «Башкирнефтепродукт»	Шлам автомойки ОАО «Башкирэнерго»
1	2	3	4
Медь	123,10	37,00	42,03
Свинец	111,90	69,20	134
Кадмий	1,90	2,58	0,65

Окончание табл. 3.13

1	2	3	4
Цинк	93	104	129,1
Марганец	387	244	385
Хром	92,40	67,00	78
Кобальт	44,30	23,50	39,0
Никель	183,50	256,40	123
Молибден	340	388	–
Железо	9386,50	560000	53348
Алюминий	16000	10700	6790
Ванадий	147	123	123,9

Таблица 3.14

Состав дольного остатка термолиза нефтешлама

Наименование элементов, мг/кг сухого в-ва												
Cu	Cd	Co	Pb	Cr	Zn	Ni	Mn	As	V	Ti	Fe	Al
519	40	63	195	216	5523	126	3735	44	94	879	79070	26900

Таблица 3.15

Состав золы от сжигания масляных фильтров автомобилей

Наименование элементов, мг/кг сухого в-ва									
Cu	Zn	Fe	Pb	Cd	Ni	Co	Mn	Cr	Hg
182,6	123,6	22475,5	9,6	3,4	55,4	5,1	736,5	27,8	0,003

3.3.4. Состав и свойства буровых отходов (шламов)

При строительстве скважин образуются отходы, которые формируются из буровых сточных вод (БСВ), отработанных буровых растворов (ОБР) и бурового шлама (БШ).

Соотношение каждого вида отходов бурения в общем объеме загрязнений различно и определяется прежде всего токсичностью входящих в них материалов и реагентов. Все виды загрязнителей гидро- и литосферы при бурении скважин по условиям образования можно разделить на эксплуатационные (очистка вибросит, мытье полов и оборудования, отработанная вода), технические (обмыв бурильных

труб, явление сифона, дополнительное загрязнение раствора после цементирования, увеличение объема раствора в результате наработки при прохождении глинистых интервалов), аварийные (нефтегазоводопроявления, прорыв трубопроводов, неисправность запорной арматуры), природные (дождевые и талые воды), а также технологические утечки при приготовлении глинистых растворов и химических реагентов для их обработки, потери при отделении выбуренного шлама на очистных установках (вибросита, гидроциклоны, центрифуги и др.) и при засорении желобной системы [29, 30].

Основными загрязняющими веществами в составе буровых отходов являются нефть, нефтепродукты, частицы выбуренной породы, значительная гамма химреагентов разного класса – это щелочи и кислоты, СПАВ, полимеры, спирты, соединения железа, хрома, бария, а также органические вещества и минерализованные воды. Наибольшую опасность для окружающей среды представляют органические соединения нефти: углеводороды, фенолы, карбоновые кислоты, асфальтосмолистые вещества и металлы. Так, например, концентрация фенола в буровых отходах допустимые нормы, принятые странами ЕЭС, превышает в 500–2000 раз, а по жирным кислотам – в 200–400 раз [29].

Существуют две основные схемы сбора и утилизации буровых отходов: амбарная и безамбарная. Во многих случаях применяется первая, при которой отходы собираются и утилизируются в земляных гидроизолированных амбарах. По второй схеме отходы после обработки на месте используются повторно, а излишки и объем, оставшийся после окончания строительства скважины, в металлических контейнерах вывозятся в места захоронения.

Объем отходов бурения за весь период строительства скважины определяется согласно РД 39-3-819-82 [40]. По расчетам В.Ю. Шеметова [41], только в нефтяной промышленности ежегодно образуются до 25 млн м^3 твердых и жидких отходов, которые накапливаются в буровых шламовых амбарах, количество которых превышает 5000. В них содержатся до 1,7 млн т химреагентов, около 1/3 которых поступает в объекты окружающей среды. По данным этого же автора, в отрасли ежегодно ликвидируется около 10 % шламовых амбаров.

Кроме того, значительный объем буровых отходов образуется при разведочном бурении и при строительстве скважин в газовой промышленности.

В последние десятилетия значительный объем отходов образуется при строительстве подводных переходов трубопроводов через водные объекты способом горизонтального бурения [43].

Состав отходов бурения и их токсичность определяются в первую очередь типом и составом бурового раствора, при приготовлении которого используются десятки различных материалов и реагентов.

В литературе достаточно много данных о токсичности отходов бурения. Отходы бурения – это смесь буровых сточных вод, отработанного бурового раствора и бурового шлама. В дальнейшем будем рассматривать в основном буровой шлам – это обезвоженный отход бурения, образующийся после отделения буровых сточных вод, то есть собственно буровой шлам и твердая часть отработанного бурового раствора при условии, что он повторно не используется.

В работе [42] авторы утверждают, что отработанные буровые растворы (ОБР) при условии отсутствия в их составе бихромата натрия и нефти можно отнести по токсичности к IV классу опасности. По их мнению, после удаления из состава ОБР водной фазы, содержащей различные химреагенты, их можно использовать как гидроизолирующий материал при строительстве полигонов для размещения отходов, в т. ч. и токсичных. К сожалению, авторы не привели данных о составе и свойствах исследованных ОБР, поэтому применение предложенного ими метода утилизации без данных о токсичности шламов проблематично.

Большинство исследователей считают, что основная масса токсичных веществ из бурового шлама (БШ) удаляется при его обезвоживании, то есть при отделении буровых сточных вод (БСВ) эти вещества уходят в составе БСВ. Этим объясняется то, что при различных методах токсикологических исследований получается, что БШ относят к IV классу опасности [43].

В табл. 3.16 приведен состав одного из образцов бурового шлама, достаточно типичный для условий Башкортостана. Состав шлама определяется составляющими бурового раствора и компонентами выбуренной породы. При приготовлении глинистого раствора для бурения используется целый ряд материалов и химреагентов: это глинистые материалы, Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), крахмал, бактерицид типа ЛПЭ-11 (четвертичная соль уротропина и металлилхлорида), карбонат натрия, едкий натр, смазочные добавки и другие. В составе бурового шлама содержатся значительные

Таблица 3.16

Результаты исследований состава бурового шлама

Наименование компонентов (соединение в отходе)	Валовое содержание (воздушно-сухой образец)		Данные для расчета класса опасности (в пересчете на влажный отход)	
	мг/кг	% масс.	мг/кг	% масс.
Медь (оксид)	44,40	0,0044	10,66	0,00107
Свинец (оксид)	7,70	0,00077	1,85	0,000185
Кадмий (оксид)	0,25	0,000025	0,06	0,000006
Цинк (оксид)	55,00	0,0055	13,20	0,00132
Марганец (оксид)	702,00	0,0702	168,48	0,01685
Хром (оксид)	22,00	0,0022	5,28	0,00053
Кобальт (оксид)	12,00	0,0012	2,880	0,00029
Никель (оксид)	65,00	0,0065	15,60	0,00156
Мышьяк (оксид)	12,00	0,0012	2,8800	0,00029
Железо (оксид)	28947,00	2,8947	6947,28	0,695
Натрий (хлорид)	111,00	0,0111	26,64	0,003
Натрий (оксид)	28800,00	2,8800	6912,00	0,69
Калий (оксид)	1009,00	0,1009	242,16	0,0242
Кальций (сульфат)	736,00	0,0736	176,64	0,0177
Кальций (оксид)	11450,00	1,1450	2748,00	0,275
Сульфаты	1763,96	0,176	–	–
Хлориды	171,29	0,017	41,11	0,004
Нефтепродукты	19020	1,902	4564,80	0,4565
Ртуть	0,050	0,000005	0,0100	0,000001
Сера общая	–	–	4872,00	0,487
Сера сульфидная	19712,07	1,971	–	–
Алюминий (оксид)	94328,50	9,433	22638,84	2,264
Кремний (оксид)	238600,00	23,860	57264,00	5,726
Ванадий (оксид)	45,79	0,0046	10,99	0,00110
Кислород оксидов, сульфатов и др.	383299,58	38,33	92274,15	9,23
КМЦ	61020,00	6,10	14644,80	1,46
Бактерицид типа ЛПЭ-11	11465,00	1,15	2751,60	0,28
Уротропин	3210,20	0,32	770,45	0,08
Металлилхлорид	8254,80	0,83	1981,15	0,20
Крахмал	98600,00	9,86	23664,00	3,37
pH водной вытяжки	9			
Зольность	73,00 %			
ХПК водной вытяжки	917 мг/дм^3			

концентрации железа (до 29 г/кг), нефтепродуктов (более 19 г/кг), серы (более 19 г/кг), алюминия (более 94 г/кг), КМЦ (более 380 г/кг), бактерицида ЛПЭ-11 (более 11 г/кг), уротропина (3,2 г/кг), металлилхлорида (8,2 г/кг), кремния (более 94 г/кг), крахмала (98,6 г/кг), марганца (0,7 г/кг), отмечается содержание ряда тяжелых металлов (медь, цинк, хром, кобальт, никель, ванадий, свинец).

В составе шлама более 70 % органических веществ (зольность 73 %, ХПК водной вытяжки 917 мг/дм^3), pH = 9. Отходы представляют собой гомогенную пасту грязно-серого цвета [29, 43].

В настоящее время при оценке токсичности бурового шлама основное внимание обращается на валовое содержание токсичных компонентов. Однако важно знать, в какой химической форме данные компоненты присутствуют в шламе. Доказано, что наиболее опасными являются подвижные формы химических веществ, которые определяют степень токсичности и опасности бурового шлама. Они устанавливаются в ацетатно-аммонийном буферном экстракте (pH = 4,8) [50–52].

Достаточно распространенной является точка зрения, что «... следовые концентрации металлов в шламах находятся в нерастворимой форме (обычно в структуре кристаллической решетки минералов), и их содержание (за исключением бария) варьирует в пределах природной изменчивости геохимического фона микроэлементов в донных осадках» [50].

В табл. 3.17 представлены результаты исследований водного и буферного экстрактов бурового шлама (БШ) из скважины № П-1 Южно-Песцовского газоконденсатного месторождения Тюменской области, проведенных в НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН им. А. Н. Сысина [51]. Установлено, что в буферных экстрактах имеется значительное превышение предельно допустимой концентрации для почвы по многим металлам: хрому – в 71 раз, марганцу – в 33, кобальту – в 3, никелю – в 11, меди – в 14, цинка – в 84, свинца – в 122 раза.

При оценке токсичности буровых отходов, по мнению некоторых авторов, необходимо учитывать возможное присутствие в их составе радионуклидов [50].

В табл. 3.18 представлены результаты исследования содержания подвижных форм тяжелых металлов в БШ нефтяных месторождений Нижневартовского района Тюменской области по данным [52, 53].

Таблица 3.17

Содержание металлов в водном и буферном экстракте БШ

Элемент	Содержание, мкг/мл	
	в водном экстракте	в буферном экстракте
Алюминий	10	1397
Барий	2,1	2473
Бериллий	–	0,45
Бор	–	90,4
Ванадий	<0,02	<3
Висмут	–	0,03
Вольфрам	–	0,6
Железо	15	8387
Кадмий	<0,002	1,8
Калий	–	25181
Кальций	–	168861
Кобальт	–	17,6
Кремний	–	12846
Литий	–	29,5
Магний	–	14539
Марганец	0,3	2005
Медь	0,3	14,5
Молибден	<0,05	30,9
Мышьяк	–	6,3
Натрий	–	258267
Никель	–	46,1
Олово	<0,1	<0,1
Ртуть	<0,001	1,3
Рубидий	–	56,6
Свинец	3,1	3904
Селен	–	<3
Серебро	–	5,3
Стронций	0,18	2264
Сурьма	<0,5	7,2
Таллий	–	0,65
Теллур	–	<3
Титан	–	5,4
Торий	–	0,21
Уран	–	0,52
Хром	0,8	430
Цезий	–	1,9
Цинк	0,4	1925

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Были изучены образцы шлама, захороненного в шламовых амбарах в 1970–1995 и 1996–1999 годах.

Из данных таблицы следует, что содержание подвижных форм тяжелых металлов $С_{пф}$ превышает предельно допустимую концентрацию для водоемов рыбохозяйственного назначения ($ПДК_{р.х.}$). Важно отметить, что содержание тяжелых металлов в БШ 1970–1995 годов выше, чем в более позднем периоде (1996–1999 гг.). Это свидетельствует о том, что происходит вымывание из шлама подвижных форм веществ и буровой шлам является источником вторичного загрязнения. Помимо тяжелых металлов, в исследованных образцах БШ содержались нефтепродукты – 10600–147400 мк/кг в образцах 1970–1995 годов и 77–5950 мг/кг в образцах 1996–1999 годов.

Существующие на сегодняшний день методы оценки не позволяют в полной мере оценить токсичность отходов бурения и их опасность для окружающей среды.

Класс опасности отходов бурения варьирует от III до V класса опасности. К примеру, в АНК «Башнефть» разработан регламент – РД 03-001-35645-003-2006. Организация сбора, обезвреживания, утилизации и размещения бурового шлама. Согласно данному регламенту, отходы бурения разделяются на 2 части по классу опасности (IV и V класс). Шлам V класса опасности (нетоксичный) используется при обустройстве кустовых площадок скважин и факельных площадок; токсичный шлам IV класса опасности передается для утилизации специализированным предприятиям, имеющим соответствующие лицензии [53].

В целом при исследовании токсичности и определении класса опасности нефтесодержащих отходов практически не учитывается содержание в их составе токсичных металлов, поэтому, как правило, считается, что нефтешламы относятся к IV редко к III классу опасности.

В этой связи весьма интересны данные Е.А. Мазловой [49]. В ее исследованиях для установления истинной токсичности шламов нефтепереработки использовали методику, основанную на расчете индекса опасности компонентов отхода, которые в свою очередь определяются исходя из показателей опасности отхода, утвержденных в установленном порядке. Суммарный индекс опасности нефтешламов Московского НПЗ находится в диапазоне $10^6 > К > 10^4$ и составил К = 59770.

В результате учета содержания в нефтешламах нефтепереработки наиболее токсичных компонентов углеводородной и минеральной части образцов получены новые значения класса опасности отходов – I класс «чрезвычайно опасный отход». При этом отмечено, что информационное обеспечение исходными данными по наиболее токсичным компонентам является минимальным по числу показателей.

В ряде наших работ [30, 44, 48, 53] приводятся данные о содержании радионуклидов в нефтешламах нефтяных месторождений. Радиоактивные вещества попадают в нефтешламовые амбары в составе осадков, отложений солей в трубах и нефтепромысловом оборудовании. При зачистке (очистке) труб и оборудования отложения солей, как правило, складируются в нефтешламовых амбарах, накапливаясь там десятилетиями, в результате чего эффективная удельная активность нефтешламов может превышать 10 кБк/кг. Такой нефтешлам относится уже к радиоактивному отходу III категории и требует соблюдения особых требований при обращении с ним.

По разным сведениям эта проблема возникает практически на всех нефтяных месторождениях [30, 44]. По данным [53], в нефтяном амбаре одного из месторождений АНК «Башнефть» интенсивность радиоактивного излучения достигает 655 мкР/ч.

Таблица 3.18

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в БШ нефтяных месторождений Нижневартовского района Тюменской области

Компонент БШ	Образцы БШ 1970–1995 гг.		Образцы БШ 1996–1999 гг.	
	$C_{пф}$, мг/кг	$C_{пф}/ПДК_{р.х.}$	$C_{пф}$, мг/кг	$C_{пф}/ПДК_{р.х.}$
Ванадий	12–100	12000–100000	–	–
Кобальт	5–12	500–1200	1,1–6	220–1200
Свинец	10–80	1667–13333	2,3–326	383–54333
Кадмий	1–11	200–2200	0,1–0,8	20–160
Марганец	200–600	20000–60000	10–513	1000–51300
Никель	15–58	1500–5800	2,3–28	230–2800
Хром	20–120	1000–6000	0,9–23	45–1150
Цинк	50–80	5000–8000	5,8–34	580–3400
Медь	10–60	10000–60000	3,9–11,4	3900–11400
Барий	264–1000	357–1351	не опр.	не опр.

Примечание: $C_{пф}$ — концентрация подвижной формы; $ПДК_{р.х.}$ — предельно допустимая концентрация для водоемов рыбохозяйственного значения.

Аналогичная проблема возникла на месторождениях Северного моря и в США. В нефтедобывающей отрасли США ежегодно образуется около 400 тыс. т радиоактивных отходов [30, 44].

В целом приведенные данные показывают, что нефтешламы являются потенциальными источниками загрязнения окружающей среды не только нефтью, нефтепродуктами, но и тяжелыми металлами и радионуклидами, тем более, что на многих предприятиях данные отходы хранятся в негидроизолированных земляных (грунтовых) амбарах-накопителях.

Исследование воздействия нефтешламовых амбаров на окружающую природную среду было проведено В.М. Фердманом в АНК «Башнефть» [54, 55]. Оказалось, что основной объем загрязняющих веществ (нефть и минерализованные воды) попадает в почвогрунты и подземные воды. Маркером загрязнения окружающей среды минерализованными водами были приняты ионы хлора. Загрязнение атмосферного воздуха происходит в теплое (летнее) время года за счет испарения легких фракций углеводородов с поверхности амбаров. Содержание углеводородов в отходящих с поверхности амбаров газах колеблется от 0,5 до 27 мг/м^3 в зависимости от срока эксплуатации амбаров (хранения нефтешлама) и температуры воздуха.

Основную опасность накопители нефтешламов представляют для подземных вод и почвогрунтов. Показано, что загрязнители из амбаров могут распространяться в подземных водах на несколько сот метров в направлении движения подземных вод и в глубину до первых глинистых отложений. Причем наибольшее распространение имеют хлориды, содержащиеся в водной фазе амбаров [54, 55].

Исследования показали, что основная масса нефти из накопителей может проникать в почвогрунты до глубины 1,8 м. Растворенная и эмульгированная нефть совместно с водой могут распространяться на значительные расстояния, однако их концентрация незначительна и большой опасности не представляет. Гораздо большую опасность несут в себе МЭ нефтей, попадающие в почвогрунты и подземные воды. Загрязнители из шламовых амбаров на нефтяных месторождениях Татарстана проникают на глубину до 80 м, при этом минерализация подземных вод повышается до 10 раз [53]. В зависимости от конкретных условий загрязнители из амбаров распространяются по направлению движения подземных вод от сотен метров до нескольких километров.

К сожалению, при определении класса опасности многие весьма токсичные элементы в составе нефтесодержащих отходов не определяются и не учитываются. По нашему мнению, при оценке токсичности нефтяных шламов необходимо расширять перечень определяемых компонентов и учитывать их подвижную форму. Кроме того, при оценке токсичности нефтяных отходов не принимается во внимание содержание токсичных элементов в водной фазе, что приводит к существенному «занижению» класса опасности отходов.

В целом приведенные данные показывают, что нефтешламы являются потенциальными источниками загрязнения окружающей среды не только нефтью, нефтепродуктами, но и ТМ и радионуклидами, тем более что на многих предприятиях отходы хранятся в негидроизолированных земляных (грунтовых) амбарах-накопителях.

3.4. Эколого-токсикологическая характеристика микроэлементов нефтей

Загрязнение окружающей среды МЭ нефтей имеет прямое отношение к эколого-аналитическому мониторингу супертоксикантов, поскольку многие из них (Hg, Cd, Pb и др.) проявляют высокую токсичность в следовых количествах и концентрируются в живых организмах.

Роль многих ТМ двойственна: с одной стороны, они необходимы для нормального протекания физиологических процессов, а с другой – токсичны при повышенных концентрациях.

По чувствительности к ним животных и человека металлы можно расположить в следующий ряд: Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > F > Mn > Al. Следует учитывать, что этот ряд имеет самый общий характер; единого порядка изменения чувствительности нет ни на видовом, ни на более высоком уровне.

ТМ проявляют широкое токсикологическое действие. Некоторые из них, такие как Pb, оказывают явно выраженное воздействие на многочисленные органы, тогда как другие, например, кадмий, имеют более ограниченную область токсического действия.

В табл. 3.19 приведены основные эколого-токсикологические характеристики МЭ нефтей – это их предельно допустимые концен-

трации (ПДК) и классы опасности в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воде водных объектов.

В табл. 3.20 представлены ПДК и классы опасности многих МЭ нефтей в питьевой воде, в т.ч. требования к их содержанию в питьевой воде по международным стандартам.

В табл. 3.20 приведены показатели, характеризующие предельные концентрации (ПДК) основных неорганических веществ, влияющих на качество питьевой воды. За основу был взят перечень, приведенный в СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода и водоснабжение населенных мест» (как наиболее полный). Этот список был также дополнен несколькими важными неорганическими элементами, не нормируемыми в России, но играющими большую роль при водоподготовительных мероприятиях.

Таблица 3.19

Эколого-токсикологические характеристики МЭ нефтей

Элемент	Атмосферный воздух			Вода водных объектов					
	ПДК м.р	ПДК с.с.	Класс опасн.	ПДК р.з.	Класс опасн.	ПДК р.х.	Класс опасн.	ПДК к.б.	Класс опасн.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Литий	–	–	2	1	2	0,08	4	0,03	2
Рубидий	–	–	2	0,5	2	0,1	4	–	–
Цезий	–	0,004	2	0,5	2	1,0	4	–	–
Бериллий	–	0,00001	1	0,003	1	0,0003	2	0,0002	1
Стронций	–	–	2	1	2	0,4	3	–	–
Барий	–	0,004	1	1,5	3	0,74	4	0,7	2
Бор	–	–	–	–	–	0,1	4	0,5	2
Алюминий	–	0,01	2	1,5/0,5	2	0,04	4	–	–
Фосфор	0,15	0,05	2	–	2	0,1	3	–	–
Галлий	–	–	3	–	3	–	–	–	–
Индий	–	0,005	2	–	3	–	–	–	–
Таллий	–	0,0004	1	–	1	–	–	–	–
Германий	–	0,04	3	2,0	3	–	–	–	–
Олово	–	0,02	3	–	3	0,112	4	–	–
Свинец	0,001	0,0003	1	–	1	0,006	2	0,01	2
Мышьяк	–	0,0003	2	0,04	1	0,05	3	0,01	2
Сурьма	–	0,02	3	–	3	–	–	0,005	2

БАШКОРТОСТАН ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Продолжение табл. 3.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Висмут	–	0,05	3	0,5	2	–	–	0,1	2
Селен	0,1 мкг/м^3	0,05 мкг/м^3	1	0,3	1	0,002	2	–	–
Теллур	–	0,0005	1	0,01	1	0,003	3	–	–
Бром	0,06	0,03	2	–	2	–	–	0,2	2
Йод	–	0,03	2	–	2	0,4	4	0,125	2
Титан	–	–	4	10	4	0,06	4	0,1	3
Ванадий	–	0,002	1	–	1	0,001	3	0,1	3
Хром	–	0,0015	1	–	1	0,07	3	0,05	3
Марганец	0,01	0,001	2	–	2	0,01	4	0,1	3
Железо	–	0,04	3	10	4	0,1	4	0,3(1)*	3
Кобальт	–	0,0004	2	0,01	1	0,01	3	0,1	2
Никель	–	0,001	2	0,005	1	0,01	3	–	–
Медь	0,003	0,001	2	–	2	0,001	3	1	3
Цинк	–	0,005	–	–	3	0,01	3	–	–
Скандий	–	–	–	2,5	3	–	–	–	–
Цирконий	0,02	0,01	–	6	3	0,001	2	–	–
Гафний	–	–	–	–	–	0,0008	3	–	–
Ниобий	–	–	–	10	4	–	–	–	–
Тантал	–	–	–	10	4	–	–	–	–
Молибден	–	0,02	–	3	3	–	–	–	–
Вольфрам	–	0,15	–	6	4	–	–	0,05	2
Рений	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Рутений	–	–	–	1	2	–	–	–	–
Осмий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Родий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Иридий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Палладий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Серебро	–	–	–	1	2	–	–	0,05	2
Золото	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Кадмий	–	0,0003	–	–	1	0,005	2	–	–
Ртуть	–	0,0003	–	0,01	1	0,00001	1	0,0005	1
Иттрий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Лантан	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Платина	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Церий	–	–	–	5	3	–	–	–	–
Лютеций	–	–	–	2,5	3	–	–	–	–

Окончание табл. 3.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Диспрозий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Европий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Самарий	–	–	–	5	3	–	–	–	–
Уран	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Радий	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Торий	–	–	–	0,05	1	–	–	–	–

Примечания:

ПДК м.р. – максимальная разовая ПДК в атмосферном воздухе;

ПДК с.с. – среднесуточная ПДК в атмосферном воздухе;

ПДК р.з. – ПДК в воздухе рабочей зоны;

ПДК р.х. – ПДК в воде водных объектов рабохозяйственного значения;

ПДК к.б. – ПДК в воде водных объектов культурно-бытового водопользования;

«–» означает, что данный параметр не нормируется.

Таблица 3.20

Эколого-токсикологические характеристики МЭ нефтей в питьевой воде

Предельная концентрация, мг/дм^3						
Вещество	ВОЗ	USEPA	ЕС	СанПиН		
				Норматив	Показатель вредности	Класс опасности
1	2	3	4	5	6	7
Алюминий (Al)	0,2*	0,22	0,24	0,5	с.-т.	2
Барий (Ba)	0,7	2,01	0,16	0,1	с.-т.	2
Бериллий (Be)	–	0,004	–	0,0002	с.-т.	1
Бор (B)	0,3	–	1,03	0,5	с.-т.	2
Ванадий (V)	–	–	–	0,1	с.-т.	3
Висмут (Bi)	–	–	–	0,1	с.-т.	2
Вольфрам (W)	–	–	–	0,05	с.-т.	2
Европий (Eu)	–	–	–	0,3	орг. прив.	4
Железо (Fe)	0,3*	0,32	–	0,3	орг.	3
Кадмий (Cd)	–	–	0,24	0,001	с.-т.	2
Кобальт (Co)	0,003	0,0051	–	0,1	с.-т.	2
Литий (Li)	–	–	0,0053	0,03	с.-т.	2

Окончание табл. 3.20

1	2	3	4	5	6	7
Марганец (Mn)	0,5 (0,1*)	0,05[2]	0,05[4]	0,1	орг.	3
Медь (Cu)	2,0 (1,0*)	1,0[2]–1,3[1]	2,0[3]	1,0	орг.	3
Молибден (Mo)	0,07	–	–	0,25	с.-т.	2
Мышьяк (As)	0,01	0,05[1]	0,01[3]	0,05	с.-т.	2
Никель (Ni)	0,02	–	0,02[3]	0,1	с.-т.	3
Ниобий (Nb)	–	–	–	0,01	с.-т.	2
Ртуть (Hg)	0,001	0,002[1]	0,001[3]	0,0005	с.-т.	1
Рубидий (Rb)	–	–	–	0,1	с.-т.	2
Самарий(Sm)	–	–	–	0,024	с.-т.	2
Свинец (Pb)	0,01	0,015[1]	0,01[3]	0,03	с.-т.	2
Селен (Se)	0,01	0,05[1]	0,01[3]	0,01	с.-т.	2
Серебро (Ag)	–	0,1[2]	0,01[5]	0,05	с.-т.	2
Стронций(Sr)	–	–	–	7,0	с.-т.	2
Сурьма (Sb)	0,005	0,006[1]	0,005[3]	0,05	с.-т.	2
Таллий (Tl)	–	0,002[1]	–	0,0001	с.-т.	2
Теллур (Te)	–	–	–	0,01	с.-т.	2
Фосфор (P)	–	–	–	0,0001	с.-т.	1
Фториды (F^-)	1,5	2,0[2]-4,0[1]	1,5[3]	1,5	с.-т.	2
Хлор, в т.ч.: – остаточный свободный – остаточный связанный	0,5–5,0*		–	 0,3–0,5 0,8–1,2	 орг. орг.	 3 3
Хром (Cr^{3+})	–	0,11	–	0,5	с.-т.	3
Хром (Cr^{6+})	0,05	(всего)	0,05[3]	0,05	с.-т.	3
Цинк (Zn)	3,0*	5,0[2]	5,0[6]	5,0	орг.	3

* Предел по органолептике и потребительским качествам воды.

1. Обязательные к соблюдению параметры, установленные основным стандартом США (National Primary Water Drinking Regulations).

2. Данный параметр установлен так называемым «вторичным стандартом» США (National Secondary Water Drinking Regulations), носящий рекомендательный характер.

3. Обязательный для соблюдения параметр согласно «Директивы по качеству питьевой воды...» 98/93/EC от 1998 года.

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

4. Индикаторный параметр согласно «Директивы по качеству питьевой воды...» 98/93/ЕС от 1998 года.

5. Обязательный для соблюдения параметр согласно «Директивы по качеству питьевой воды...» 80/778/ЕС от 1980 года.

6. Рекомендованный уровень согласно EC Drinking Water Directive 80/778/EC от 1980 года (приводятся только для элементов, для которых не установлена предельно допустимая концентрация – MAC (Maximum Admissible Conentration)). Указаны максимальные значения, допустимые в точке пользования.

7. UO (Undetectable Organoleptically) – не должен обнаруживаться органолептически (на вкус и запах), согласно «Директивы по качеству питьевой воды...» 80/778/ЕС от 1980 года.

ПДК микроэлементов в почвах разработаны всего для 15 элементов, которые приведены в табл. 3.21.

Для оценки экологической опасности МЭ нефтей сгруппируем их по классам опасности (табл. 3.22).

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЧНЫЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Таблица 3.21

ПДК микроэлементов в почве

Элемент	ПДК (ОДК) мг/кг
Мышьяк	2,0 (вал.)
Ртуть	2,19 (вал.)
Свинец	32÷130 (вал.) для разных почв 6,0 (подв.)
Хром (VI)	0,05 (вал.)
Хром (III)	6,0 (подв.)
Марганец	1500 (вал.)
Ванадий	150 (вал.)
Сурьма	4,5 (вал.)
Кобальт	5,0 (подв.)
Фтор	10,0 (подв.)
Медь	3,0 (подв.) 33÷132 (вал.) для разных почв
Цинк	23,0 (подв.) 55÷220 (вал.) для разных почв
Кадмий	0,5÷2,0 (вал.) для разных почв
Никель	4,0 (подв.) 20÷80 (вал.) для разных почв

Примечания:

(вал.) – ПДК элемента (валовая форма);

(подв.) – ПДК элемента (подвижная форма).

Таблица 3.22

Группирование МЭ по классам опасности

I класс опасности	II класс опасности	III класс опасности	IV класс опасности	МЭ, для которых не установлены эколого-токсикологические характеристики
Be, Ba, Tl, Pb, Se, Te, V, Cr, Cd, Hg, Th*	Li, Rb, Cs, Sr, Al, P, Jn, Br, I, Mn, Co, Ni, Cu, Ru*, Ag*, U**	Ga, Sn, As, Sb, Bi, Fe, Zn*, Sc, Zr*, Hf, Mo*, Ce*, Lu*, Sm*, Ge,	Ti, Nb*, Ta*, W*	Re, Os, Rh, Ir, Pd, Au, Y, Ka, Pt, Dy, Eu

Примечания:
Zn* и др. со «звездочкой» — класс опасности только для воздуха рабочей зоны;
U** — класс опасности в воде водных объектов рыбохозяйственного значения.

Как видно из табл. 3.22, более половины всех МЭ нефтей относятся I и II классам опасности, соответственно к веществам чрезвычайно опасным и высокоопасным; примерно четвертая часть – к III классу опасности, то есть умеренно опасным веществам и лишь 4 элемента – к IV классу опасности (малоопасные вещества).

Более 10 элементов, содержащихся в нефтях, вообще не имеют токсикологических характеристик, то есть для них не установлены ПДК в компонентах природной среды и классы опасности.

Следует отметить, что большинство часто встречаемых и с наибольшей концентрацией в нефтях МЭ относятся к I и II классам опасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. М.: Экология, 1997.

2. *Минигазимов Н.С.* Нефть и тяжелые металлы (экологические аспекты) // Башкирский экологический вестник. 1999. № 2. С. 24–30.

3. *Минигазимов Н.С.* Тяжелые металлы и радиоактивные элементы в нефтедобыче // Геология и полезные ископаемые РБ: материалы IV Республиканской геологической конференции. Уфа, 1999. С. 221–224.

4. *Минигазимов Н.С.* Риск загрязнения поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами, галогенами и радиоактивными элементами при

добыче и транспорте нефти // Оценка риска загрязнения тяжелыми металлами: материалы международной конференции. М.: МГУ, 2000. С. 20–21.

5. *Майстренко В.Н., Минигазимов Н.С., Гусаков В.Н.* Автотранспорт – источник загрязнения городской среды тяжелыми металлами // Оценка риска загрязнения тяжелыми металлами: материалы международной конференции. М.: МГУ, 2000. С. 43–47.

6. *Минигазимов Н.С.* Охрана и рациональное использование водных ресурсов в нефтяной промышленности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 2000. 45 с.

7. *Минигазимов Н.С.* Загрязнение природной среды тяжелыми металлами и радиоактивными элементами в нефтедобыче // Чистая вода России-99: тезисы докладов международного симпозиума. Екатеринбург, 1999. С. 108–109.

8. *Минигазимов Н.С., Калимуллин А.А., Ахтямова Л.М.* / Тезисы докладов IV конгресса нефтегазопромышленников России. Уфа, 2000. С. 37–38.

9. *Минигазимов Н.С.* Нефть и нефтяные месторождения // Водоснабжение в нефтедобыче / В.Д. Назаров, Л.М. Гурвич, А.А. Русакович. Уфа: ООО «Виртуал», 2003. 508 с.

10. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / Ин-т нефтехимического синтеза им. Топчиева. М., 2012. 214 с.

11. *Якуцени С.П.* Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 372 с.

12. *Озерова Н.А., Пиковский Ю.И.* Ртуть в углеводородных газах // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука, 1982. С. 102–136.

13. *Озерова Н.А., Чернова А.Е., Светникова Г.Б* и др. Геохимия ртути – основы прогноза ртутной опасности за счет природных источников. СПб., 1996. С. 19–20.

14. *Якубов Х.Б.* Нефтеперерабатывающие предприятия и окружающая среда (опыт оценки санитарно-экологической ситуации) // Экология и промышленность России, октябрь. М., 1996. С. 8–10.

15. *Радионова Г.Б., Кудашева А.В., Корнейченко В.Н.* Влияние выбросов газоперерабатывающего завода на содержание тяжелых металлов в почве и растениях Оренбургской области // Проблемы предупреждения и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций на трубопроводах нефтегазового комплекса: тезисы докладов I Всероссийской конференции. Оренбург, 1998. С. 115–116.

Башкирская энциклопедия

16. *Боев В.М., Бархатова Л.А., Карпенко И.Л., Воробьев А.П., Быстрых В.В.* Гигиеническая оценка состояния воздушного бассейна на территории, подверженной влиянию Оренбургского ГПЗ // Эколого-гигиенические проблемы Уральского региона: материалы докладов II Российской научно-практической конференции. Уфа, 1997. С. 237–240.

17. *Калиев А.Ж.* Экологическая оценка влияния выбросов газоперерабатывающего комплекса на окружающую среду: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Курск, 1995. 46 с.

18. *Черняхов В.Б.* Тяжелые металлы на нефтегазоносных площадях Оренбуржья // Оптимизация природопользования и охрана окружающей среды Южно-Уральского региона: тезисы докладов Российской научно-практической конференции. Оренбург, 1998. С. 195–196.

19. *Питьева К.Е.* Гидрогеоэкологические исследования в районах нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1999. 199 с.

20. *Галеев К.А., Галеев А.К.* Тяжелые металлы и среда обитания в районах добычи нефти Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2007. № 2. С. 126–127.

21. *Гареев Р.М., Мингазов М.Н., Иванов А.В.* Об источниках и аккумуляции тяжелых металлов в почвах Республики Татарстан и их этиологической роли в экосистемах // Нефтяное хозяйство. 2009. № 7. С. 74–77.

22. *Меркущина Г.А., Полянский Д.В., Павлов Ю.В., Бородин Ю.Г., Перекупка А.Г.* Оценка экологического состояния почв на территории Уватовского района Тюменской области // Нефтяное хозяйство. 2009. № 3. С. 102–104.

23. *Пирогова А.А., Зараев В.Ф., Хамьянов Д.Н., Бородин Ю.Г., Перекупка А.Г.* Оценка экологического водных объектов на территории Уватовского района Тюменской области // Нефтяное хозяйство. 2009. № 4. С. 108–111.

24. *Беккер А.А.* Оценка состояния и перспектив изменения загрязнения атмосферного воздуха выбросами вредных веществ автомобильными и другими видами транспорта // Науч. и техн. аспекты охраны окружающей среды. Обз. инф. № 4. М.: ВИНИТИ, 1995. С. 44–67.

25. *Кульчицкий А.Р.* Токсичность поршневых ДВС. Образование вредных веществ при горении топлив: Учебное пособие. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. 80 с.

26. *Третьяк Л.Н., Вольнов А.С., Косых Д.А.* Состав и концентрация твердых частиц в отработавших газах как критерий технического состояния двигателей внутреннего сгорания // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 4625–4634.

27. *Минигазимов Н.С., Абдрахманов Р.Ф.* Состояние подземных вод в нефтедобывающих районах Республики Башкортостан: тезисы докладов конгресса нефтегазопромышленников России. Уфа, 1998. С. 11–23.

28. *Минигазимов Н.С.* Тяжелые металлы и радиоактивные элементы в нефтедобыче (проблемы экологического мониторинга): материалы III Республиканской геологической конференции. Уфа, 1999. С. 225–227.

29. *Минигазимов Н.С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.Н.* Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. Уфа: Экология, 1999. 299 с.

30. Техника и технология утилизации нефтяных отходов / Н.С. Минигазимов, В.А. Расветалов, И.Н. Минигазимов, А. Тарраф. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 316 с.

31. *Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.П.* Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985. 230 с.

32. Справочник ВМР нефтеперерабатывающей и нехтехимической промышленности. М.: Экономика, 1984. 116 с.

33. *Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А.* Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. М.: Химия, 1991. 120 с.

34. Справочные материалы по удельным показателям образования важнейших видов отходов производства и потребления. М.: НИЦПУРО, 1996. С. 17.

35. *Расветалов В.А., Брондз Б.И., Тяжкороб Л.А.* Физико-химические свойства нефтешламов, активных илов и их смесей // Разработки в области защиты окружающей среды: Сб. науч. тр. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. С. 83–79.

36. *Зайнуллин Х.Н., Расветалов В.А., Минигазимов Н.С.* Опыт утилизации нефтешлама в Республике Башкортостан // Проблемы защиты окружающей среды на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии: материалы научно-технической конференции. Уфа, 1997. С. 140–143.

37. *Хайдаров Ф.Р., Хисаев Р.Н., Шайдаков В.В.* и др. Экологические проблемы нефтяной промышленности. Уфа, 2005. 190 с.

38. *Танатаров М.А., Зайнуллин Х.Н., Расветалов В.А., Минигазимов Н.С.* и др. Опыт утилизации нефтешлама ЛПДС «Черкассы» // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: материалы научно-технической конференции. Ч.1. Уфа, 1996. С. 121–126.

39. *Пауков А.Н.* Разработка технологии переработки нефтяных шламов, промышленных и бытовых отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2010. 25 с.

40. РД 39-3-819-82. Методическое руководство по определению объемов отработанных буровых растворов и выбуренной породы при строительстве скважин.

41. *Шеметов В.Ю.* Научно-методические и инженерные основы охраны окружающей среды при строительстве скважин: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Краснодар, 1990. 47 с.

42. *Дзетль Д.Г., Антониади А.Т., Кошелев А.Т.* и др. Полигоны для обезвреживания и утилизации нефтешламов и отходов бурения // Нефтяное хозяйство. 2004. № 12. С. 124–127.

43. *Минигазимов И.Н., Маннанова С.А., Сулейманов Р.А.* и др. Экологотоксическая оценка отходов, образующихся при строительстве подводных переходов способом горизонтального бурения // Башкирский экологический вестник. 2006. № 2. С. 32–35.

44. *Минигазимов Н.С.* Нефть и тяжелые металлы (экологические аспекты) // Башкирский экологический вестник. 1999. № 2. С. 24–30.

45. *Маннанова С.Л., Минигазимов Н.С., Зайнуллин Х.Н.* // Проблемы, способы и средства защиты окружающей среды от загрязнителей нефтью и нефтепродуктов: тезисы докладов. М, 1999. С. 78–80.

46. *Минигазимов Н.С.* Нефтешламы – источник загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами // Чистая вода России-99: тезисы докладов. Екатеринбург, 1999. С. 109–110.

47. *Минигазимов Н.С.* Риск загрязнения поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами, галогенами и радиоактивными элементами при добыче и транспорте нефти // Оценка риска загрязнения тяжелыми металлами: материалы конференции. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 20–21.

48. *Минигазимов И.Н., Минигазимов Р.Н.* Экогеохимия микроэлементов нефтей, газов и пластовых вод // Экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты современных мелиоративных технологий: Сб. науч. тр. / Мещерский филиал ВНИИГиМ. Рязань, 2004. С. 463–466.

49. *Мазлова Е.А.* Разработка комплекса природоохранных технологий обезвреживания отходов предприятий нефтеперерабатывающей отрасли: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2003. 43 с.

50. *Балаба В.И.* Обеспечение экологической бесопасности строительства скважин на море // Бурение и нефть. 2004. № 1. С. 18–21.

51. *Патин С.А.* Нефть и экология континентального шельфа. М.: ВНИРО, 2001.

52. *Балаба В.И., Колесов А.И., Коновалов Е.А.* Проблемы экологической безопасности использования веществ и материалов в бурении. М.: ИРЦ Газпром, 2001.

53. *Минигазимов Н.С., Минигазимов Р.Ш.* Новая информация о токсичности нефтесодержащих отходов // Уральский экологический вестник. 2014. № 2. С. 31–37.

54. *Фердман В.М.* Комплексная технология утилизации промысловых нефтешламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2002. 24 с.

55. *Баширов В.В., Бриль Д.М., Фердман В.М.* и др. Характеристика нефтешламовых амбаров и их влияние на окружающую среду // Экспресс-информация. Серия 12. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. Вып. 10. М., 1992. С. 16–28.

56. ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

57. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

58. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения. (от 18 января 2010 г.)

59. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

60. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве, утв. 19 января 2006 г.

61. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве.

РЕСПУБЛИКА БАШКОРТОСТАН ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

ГЛАВА 4

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

4.1. Радиоактивные элементы в нефтях, газах и пластовых водах нефтяных месторождений

К наиболее опасным для живой природы и человека супертоксикантам относятся радиоактивные элементы (РЭ). О наличии в нефтяных пластах этих элементов известно давно, однако опубликованных сведений о содержании их в добываемых нефтях и пластовых водах, загрязнении ими природной среды в районах добычи и переработки нефти мало. По-видимому, данная проблема сознательно или несознательно замалчивается нефтепромышленниками, так как затраты на ликвидацию экологических последствий радиоактивного и нефтяного загрязнений несопоставимы [1–4].

По мнению Д.Л. Шрамченко [1, 2], наибольшую трудность в организации радиационной безопасности при обращении с продуктами нефтедобычи, содержащими природные нуклиды, создает то обстоятельство, что до сих пор считается, что добываемые нефть и газ не содержат в своем составе природные радионуклиды в количествах, требующих принятия мер радиационной защиты. Понятие «радиационное качество нефти и газа» отсутствует, и поэтому содержание природных радионуклидов в органическом топливе у нас и во всем мире не нормируется [1–3].

Проблему радиоактивного загрязнения окружающей среды в нефтегазовом комплексе можно условно разделить на две части:

1) выщелачивание и вынос радионуклидов из нефтегазовых коллекторов в составе пластовых флюидов. Они обычно накапливаются на поверхности труб, оборудования в виде отложений солей и в различных амбарах, накопителях в составе осадков, отходов;

2) результат применения ядерных взрывов для интенсификации добычи углеводородов и для сооружения подземных хранилищ газа [1–4].

Присутствие в нефтях группы РЭ косвенно было показано еще в начале XX века, поскольку было обнаружено, что некоторые нефти обладают заметной радиоактивностью [5].

Значительная роль органического вещества в переносе и концентрировании урана отмечалась еще В.И. Вернадским. В определенной степени это относится и к нефти. На связь урана с органическими компонентами сырой нефти указывает обратная зависимость между зольностью нефти и содержанием урана [5–7]. Отмечают, что уран связан в основном с асфальтосмолистыми компонентами нефти. Из нефтей и мальт с повышенным содержанием урана удалось выделить асфальтены, сильно обогащенные ураном [5, 6]. На тесную связь урана с асфальтосмолистыми компонентами косвенно указывает обогащенность ураном асфальтов и нефтей, экстрагированных из асфальтосодержащих пород, по сравнению с сырыми нефтями. Отмечается также связь между степенью окисленности нефтей и содержанием в них урана. Возможно, что это парагенетическая связь, то есть параллельно происходит накопление урана в нефти за счет захвата его из пластовых вод асфальтосмолистыми компонентами и окисление нефтей при контакте с пластовыми водами [5–8].

Некоторыми авторами предполагается существование нафтенатов уранила; возможность легкого образоваия этих соединений была продемонстрирована экспериментально. Предположение о существовании нафтенатов уранила согласуется с повышенной урановостью окисленных нефтей, но находится в явном противоречии с приуроченностью урана к асфальтосмолистой части нефтей. Других сведений о формах существования урана в нефтях в литературе не содержится [5].

В литературе имеются в основном сведения о содержании в нефтях урана, гораздо меньше – тория и радия. Концентрация урана достигает 10^{-8}–10^{-7} %, тория – 10^{-8}–10^{-7} %, радия – 10^{-8}–10^{-7} % [5, 6]. Уран является составной частью золы почти всех исследованных нефтей, и содержание его колеблется от 0,0001 до 0,05 % в золе. Имеются данные, что концентрация урана в нефти и золе прямо зависит от плотности и смолистости нефти. По-видимому, соединения этого металла концентрируются в основном в асфальтосмолистой части нефти. Концентрация урана в золе нефтей Азербайджана уменьшается с ростом их зольности [7]. Есть данные о содержании в нефти урана до 10^{-4} % [6].

Обнаружено наличие U в нефтях – (от 0,1 до 114)$\cdot 10^{-6}$ г/л (в нефтях Азербайджана до $5\cdot 10^{-5}$ г/л) [20]. Установлена четкая связь содержания

нефти с величиной ее плотности (окисленности). Из табл. 4.1 видно, что при возрастании плотности от 0,820 до 0,964 концентрация U резко увеличивается – от величин, которые равны или меньше $6•10^{-7}$, до $1,5•10^{-3}$ г/кг. С ростом плотности нефтей концентрация U возрастает в золе [8].

По М.В. Ториковой с соавторами [11], значительное количество U (7,2 г/т) содержится в нерастворимом осадке (углеродистом веществе) из хлопьевидной взвеси вместе с Si, Al, Fe (>10 %), Ca, Na, K (>5 %), Ba (~2 %) и редкими металлами – Sr, РЗЭ и др.

Тенденция к возрастанию концентрации U в нефти, но менее выраженная, заметна и с ростом зольности. Эта зависимость, а также рост концентрации в золе при увеличении плотности нефти свидетельствуют о более интенсивном накоплении U в нефти в процессе окисления по сравнению с ее основными неорганическими компонентами [7, 9].

Наиболее вероятным внешним источником U для нефтей являются подземные воды. Ориентировочная оценка способности нефтей извлекать U из подземных вод проведена опытным путем.

Таблица 4.1

Плотность, зольность и содержание U в нефтях из палеогеновых отложений бывшего СССР [9]

Место отбора пробы	Плотность при 20 °С	Зольность, г/кг	Содержании U	
			в золе, %	в нефти, г/кг
Промышленные нефти из скважин				
Палванташ, V пласт	0,848	0,1696	$4·10^{-4}$	$6·10^{-7}$
Ходжаабад, VIII пласт	0,563	1,789	$2,2·10^{-4}$	$3·10^{-6}$
Южный Аламшик, VIII пласт	0,528	0,0135	$6·10^{-3}$	$8·10^{-7}$
Избаскент, IX пласт	–	0,193	$2,7·10^{-4}$	$5,2·10^{-6}$
Кок-Таш, V пласт	–	–	–	$1,1·10^{-6}$
Там же, V пласт	0,880	0,0379	$5,5·10^{-3}$	$2,2·10^{-6}$
Яркутан, IV–V пласты	0,876	0,0044	$7,3·10^{-2}$	$3,2·10^{-6}$
Промысел им. КИМ, I пласт	0,845	0,0944	$2,5·10^{-3}$	$2,4·10^{-6}$
Нефти из естественных источников (рек)				
Карадарья, V пласт	0,930	0,1190	$9,8·10^{-2}$	$1,1·10^{-4}$
Майли-су, V пласт	0,93	1,005	$2,5·10^{-3}$	$2,5·10^{-5}$
Нарын, V пласт	0,931	0,0184	$2,2·10^{-2}$	$5·10^{-6}$
Майли-сай, V пласт	0,953	0,5832	$5·10^{-2}$	$3·10^{-4}$

Экстрагирование его нефтями проводилось из водных растворов с соотношением объемов нефти к воде 1:2. Результаты этих экспериментов показали, что при повышенной концентрации U в водах (10^{-2}–10^{-5} г/л) нефти извлекают до 90 % его за короткий срок (такой способностью обладают только окисленные тяжелые нефти с повышенными концентрациями смолисто-асфальтеновых компонентов, особенно в плотных и сернистых разностях) [9, 12].

Перешедший в раствор уран может мигрировать только при благоприятных условиях, определяющихся многими факторами, основными из которых являются химический состав и pH воды. В условиях гипергенеза наиболее широко распространенной формой миграции урана в природных водах гидрокарбонатного состава являются уранилкарбонатные комплексы $UO_2(CO_3)_2 \cdot H_20$ в кислых водах (pH=4,5– 6,5) или $UO_2(CO_3)_3$ – в более щелочных [9, 12].

Большое значение в осаждении урана имеет органическое вещество. При взаимодействии с ним происходит образование ураноорганических малоподвижных соединений, адсорбция урана разложившейся органикой, осаждение урана вследствие восстановительных свойств органического вещества. При взаимодействии урана с твердыми битумами и асфальтитами происходит интенсивное извлечение урана из раствора. Легкие нефти уран из раствора не выводят [9].

Д.Г. Тараборимым систематизированы и обобщены данные о фоновой радиоактивности разреза осадочного чехла нефтегазоносных районов Западного Оренбуржья [14–16]. Им установлено закономерное возрастание ее в ряду пород: каменные соли–ангидриты–гипсы–известняки–песчаники–алевролиты–глины–калийные соли. Среди пород кристаллического фундамента максимальной радиоактивностью обладают граниты-гнейсы (30–40 мкР/ч). Несколько повышена радиоактивность терригенных образований верхнего протерозея (12–23 мкР/ч). Породы осадочного чехла имеют относительно равномерную фоновую радиоактивность при монотонном литолого-генетическом облике осадков и изменчивую при патологической неоднородности комплексов пород. В целом разрез осадочного чехла по фоновой радиоактивности дифференцирован. В нем имеются горизонты, прослои пород, обладающие относительно повышенной радиоактивностью. Это отложения нижнего девона, верхнефранского подъяруса верхнего девона, верхнего карбона кунгурского яруса нижней перми, калиновской, сосновской свит

казанского яруса верхней перми, верхнего юры, нижнего мела, акчагыльского яруса неогена.

На исследованной территории установлено 295 участков аномальной радиоактивности, превышающей фон в 3–10 и более раз. Установлены неравномерность ее распределения в разрезе, различия в интенсивности излучения и глубинах локализации. Большинство участков аномального скопления радионуклидов локализовано на глубинах от 25 до 4612 м, максимальное число аномальных интервалов установлено в отложениях верхнего карбона и нижней перми, несколько меньшее в отложениях нижнего карбона и акчагыльского яруса неогена [14, 15].

Концентрации естественных радионуклидов, превышающие допустимые, были установлены в пробах нефти и воды головной лабораторией радиационного контроля Минтопэнерго РФ при радиометрическом обследовании нефтепромыслов Оренбургской области [16]. При этом определялась удельная активность ^{226}Ra, ^{232}Th (табл. 4.2). Наиболее высокая степень опасности по содержанию радионуклидов установлена у нефти Росташинского и Долговского месторождений, где удельные активности ^{226}Ra и ^{232}Th превышают допустимые (НРБ-99; приложение II-2): Ra – в 41,8 раз (Росташинское) и в 51,3 раза (Долговское), ^{232}Th – в 17 раз (Росташинское) и 24,3 раза (Долговское). Пластовые и дренажные воды обследованных месторождений этими радионуклидами загрязнены в разной степени. Их удельная активность в Бк/кг по ^{232}Th превышает предельно допустимые значения в пластовых водах Росташинского месторождения в 9 раз, в дренажной воде Заглядино – в 2,8 раза, а ^{226}Ra в пластовой воде Росташинского месторождения и в дренажной воде Заглядино – в 10,6 и 21,8 раза соответственно. Одновременно нефтепродуктивные пласты включают незначительное количество породных аномалий радионуклидов.

Имеются сведения о концентрации естественных радионуклидов (ЕРН) в сырье и пластовых водах месторождений углеводородов.

Бессульфатные Cl-Na-Ca-рассолы с минерализацией более 100 г/л из скважин, работавших в течение 25 лет до 1956 года на радиевом заводе на нефтяном месторождении Среднего Тимана, содержат ^{226}Ra в концентрациях, превышающих фон поверхностных вод в 1000...10000 раз; характерны и повышенные концентрации Sr, Ba, Br, I, H_2S, Ra и др. [17, 18]. Рассолам свойственны низкие, порядка

Таблица 4.2

Результаты измерений удельной активности радионуклидов в нефтях, пластовых, дренажных водах нефтяных месторождений Оренбуржья

Месторождение	Компонент флюидной системы	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг					
		Радий-226			Торий-232		
		Активность, Бк/кг	Допустимая по НРБ-99	Коэфф. превышения	Активность, Бк/кг	Допустимая по НРБ-99	Коэфф. превышения
Герасимовское	нефть	11,8	0,5	23,6	0,8	0,6	1,3
Долговское	нефть	26,7	0,5	51,3	14,6	0,6	24,3
Ростакшинское	нефть	20,9	0,5	41,8	10,2	0,6	17
Ростакшинское	вода пластовая	5,3	0,5	10,6	5,4	0,6	9
Заглядино	вода дренажная	10,9	0,5	21,8	1,7	0,6	2,8
Покровка	вода, нагнетаемая в пласт	5,1	0,5	10,2	–	0,6	–
ЦДНГ-3	соленая вода	6,3	0,5	12,6	1,8	0,6	3

10^{-7} г/л содержания ^{238}U, соответствующие фоновым значениям для поверхностных вод района. При фоновых значениях для почв $2{,}2 \cdot 10^{-12}$ г/г содержание ^{226}Ra на аномальных участках загрязнения достигает $2 \cdot 10^{-9}$ г/г. Обнаружены все три, принадлежащие ряду тория, изотопа радия – ^{226}Ra (основной), ^{224}Ra и ^{228}Ra. Гамма-активность на поверхности загрязненных почв превышает 100 мкР/ч, а иногда и $n \cdot 100$ мкР/ч, резко снижаясь по разрезу на глубине 20–30 см; при этом содержание ^{238}U и ^{232}Th здесь не превышает фоновых для Среднего Тимана значений, соответственно $0{,}8 \cdot 10^{-6}$...$24 \cdot 10^{-6}$ г/г и $10 \cdot 10^{-6}$...$28 \cdot 10^{-6}$ г/г. Обогащение рассолов продуктами распада (атомами отдачи) при отсутствии соответствующих концентраций материнских радионуклидов объясняется поступлением последних из водовмещающих

БАШКОРТОСТАН ЭНЦИКЛОПЕДИЯСЫ · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

пород, поскольку естественным механизмом разделения естественных радионуклидов (ЕРН) является процесс взаимодействия твердой и жидкой фаз геологической среды [17, 18].

Исследовано содержание ЕРН в нефтях различных месторождений углеводородов Ханты-Мансийского автономного округа: «ХМАО-Алехинском», «Лянторском», «Приразломном», «Приобском», «Красноленинском», «Трехозерном». В нефтях установлены ЕРН уранового (^{214}Bi, ^{214}Pb) и ториевого (^{208}Bi, ^{212}Bi, ^{212}Pb, ^{228}Ac) рядов, а в грунте Алехинского месторождения также и ^{40}K [98, 325, 333]. В результате были выделены три группы нефтей: с высоким (более 40 мг/кг содержанием ЕРН («Алехинское», «Лянторское», «Приобское»), средним – 10...40 мг/кг («Трехозерное», «Приразломное», «Петелинское») и малым менее 10 мг/кг («Красноленинское»). Установлено, что спектр примесей, состоящий из ЕРН уранового и ториевого рядов в нефти каждого из изученных месторождений ХМАО специфичен и может использоваться для их идентификации как «отпечатки пальцев» источника нефтезагрязнения окружающей среды [17, 18].

Особенности распространения Th в нефтях не изучены. В неглубоко залегающих рассолах девона, подстилающих легкие нефти Самарской области, содержания тория 1 мкг/л (отношение Th/U~ 1,2) [9, 11].

Некоторое количество тория попадает в окружающую среду с хлоридно-кальциевыми рассолами, сопровождающими нефтяные и газовые скопления в процессе их добычи. Радиационные аномалии, образующиеся при их сбросе, являются относительно долгоживущими аномалиями ^{238}Th, полный обмен которых происходит за 20 лет [9].

Нефти из палеогеновых коллекторов Ферганского НГБ характеризуются повышенными концентрациями U (г/кг): Ходжаабад – $3 \cdot 10^{-6}$, Палванташ – $6 \cdot 10^{-7}$ (Узбекистан); Майли-Сай – $3 \cdot 10^{-4}$ (Кыргызстан). Ряд исследователей считает, что вероятным внешним источником U в нефтях является подземная вода; резкое обогащение происходит при окислении. Максимальная концентрация U, предположительно в виде металлоорганического комплекса, свойственна смолисто-асфальтеновым компонентам нефти [9].

Нефтям различных месторождений Балтийской нефтегазоносной области присущи низкие содержания U и Th ($\times 10^{-8}$ %):

«Северо-Красноборское» – 3,5 и 11,7; «Красноборское» – 6,2 и 4,0; «Западно-Красноборское» – 2,1 и 4,2; «Ушаковское» – 2,3 и 3,6; «Алешкинское» – 4,4 и 77,4 [9].

Естественная радиоактивность (ЕРН) при добыче нефти и газа впервые была обнаружена в начале 1980-х годов на месторождениях Северного моря [3]. В 1986 году ЕРН была обнаружена в буровом оборудовании на месторождениях штата Миссисипи, после чего в США обратили внимание на проблему ЕРН объектов добычи углеводородов. Максимальные концентрации ^{226}Ra (29000 n·Ku/л) установлены в пластовых водах (рассолах) месторождений углеводородов штата Мичиган. Растворенный Ra может осаждаться или переходить в раствор при изменении солености, температуры и давления. Ra обычно соосаждается с Ba, Sr, Ca в виде сульфатов, карбонатов и силикатов внутри технологического оборудования. Находящийся в растворе Ba сбрасывается с промысловыми водами, 91% которых закачивается в залежи углеводородов для повышения нефтеотдачи или в специальные скважины для захоронения, оставшиеся 9 % сбрасываются на поверхность. На внутренних поверхностях производственного оборудования газовой отрасли, как правило, образуются тонкие пленки ^{210}Pb, долгоживущего дочернего продукта ^{222}Rn, который иногда образуется в природном газе. При длительном времени накопления ^{210}Pb распадается, образуя ^{210}Bi и ^{210}Po – короткоживущие изотопы, которые переходят в стабильный ^{206}Pb [3].

Источниками радиоактивности в отходах нефтедобычи являются продукты деления ^{238}U и ^{232}Th, которые присутствуют в нефтеносных геологических формациях. Источником ЕРН является уран углеродосодержащих материалов (битум, пиробитум и др.). ^{238}U и ^{232}Tb практически нерастворимы и прочно удерживаются в геологических породах, продукты их деления растворимы и переходят в жидкую фазу [3].

Как показано в работах [18–22], основная причина появления радия в пластовых флюидах нефтяных месторождений – выщелачивание и ионный изотопный обмен. В результате на Ромашкинском месторождении Татарстана происходит вынос радиоактивного радия, причем максимум наблюдается в первые 2–3 года эксплуатации. При увеличении обводненности добываемой нефти до 60 % и более поступление радионуклидов резко снижается (на 2 порядка).

Процесс выщелачивания протекает тремя стадиями: 1) радий благодаря радиоактивной отдаче скапливается в капиллярах и пустотах

породы; 2) устанавливается подвижное равновесие между радием в породе и радием в капиллярной воде; 3) за счет диффузии образуется равновесие между радием в капиллярной и гравитационной воде. Диффузия протекает очень медленно [12, 13].

На переход радия из пород в воду большое влияние оказывает агрегатное состояние пород. Из более дисперсных пород радий легче выщелачивается водами. Из пород в воду радий может переходить за счет катионного обмена. В связи с этим большое влияние на процесс выщелачивания радия оказывает катионный состав воды. Чем больше химическое сродство элемента с радием, тем сильнее он вытесняет радий из пород и минералов. По силе воздействия на выщелачиваемость радия катионы располагаются в следующий ряд: $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > K^{2+} > Na^{2+}$. Следовательно, наиболее легко радий из пород обменивается на катион бария, находящийся в воде. Но если в воде присутствует ион SO_4^{2-}, образуется труднорастворимая соль $BaSO_4$, которая выпадает в осадок, увлекая с собой радий, и обогащение не происходит [12, 13].

Повышение минерализации воды увеличивает возможность катионного обмена. Низкое содержание в воде сульфатов и бикарбонатов уменьшает адсорбционные процессы.

Среди газов, растворенных в воде, наибольшее влияние на выщелачивание радия оказывает углекислота. Последнее, вероятно, можно объяснить тем, что при этом происходит разрушение минералов и освободившийся радий легко переходит в раствор. При дегазации углекислых вод происходит нарушение карбонатного равновесия и выпадение карбонатов кальция – образование травертинов. Это приводит к соосаждению радия и образованию мощных эманирующих коллекторов. Уран в таких условиях не выпадает и мигрирует дальше [9–13].

Найдена хорошая корреляция между содержанием тория, смол и серы.

Слабо выражена связь тория с асфальтенами, нет связи с парафинами.

Обнаружена также симбатная связь между содержанием тория и конденсированными бициклоароматическими соединениями в остатке [10].

В высокоминерализованных хлоридно-кальциевых водах в глубоких платформенных отложениях обнаружен радий в пределах $10^{-10} – 10^{-9}$ г/дм^3 [12]. Радий образуется из урана в нефти при его рас-

паде и легко захватывается из нефти пластовыми водами. С этим, по-видимому, и связано его низкое содержание в нефти [5].

Радиоактивные воды подразделяются на радоновые, радиевые, радонорадиевые и урановые. Воды нефтяных месторождений характеризуются повышенным содержанием радия, что используется для нефтепоисковых целей (радиохимический метод). Пластовые воды в Грозном, Дагестане, Ухте содержат радий в количествах $(3–8)•10^{-10}$ г/дм^3, при максимальных концентрациях до $1{,}46•10^{-7}$ г/дм^3. В водах Припятской впадины определено до 10^{-9} г/дм^3 радия. В подошвенных водах вокруг залежей существуют ореолы рассеяния радия на расстояниях 1,7–3 км [24].

В результате радиоактивного распада урана в горных породах и рудах всегда находится радий в соотношении $Ra/U = 3{,}4 \cdot 10^{-7}$. Радий является аналогом щелочных элементов с резко выраженными основными свойствами и в свободном состоянии не встречается, в природе находится в рассеянном состоянии и минералы образует редко [9].

Радон – радиоактивный газ, образующийся при радиоактивном распаде элементов уранового ряда. Продолжительность его жизни 3,825 дня. Наряду с другими факторами это влияет на дальность его миграции. Обогащение вод радоном происходит в результате планирования горных пород. Эманирование – процесс миграции радона из пород в капилляры, заполненные водой или воздухом. Эта миграция происходит путем диффузии и не зависит от химического состава воды. Не исключено, что основная масса радона мигрирует в подземных водах в сорбированном состоянии на кластерах воды [9].

Воды с невысокой концентрацией радона (до 5 нкюри/л) имеют очень широкое распространение и приурочены главным образом к коре выветривания и неглубоким тектоническим трещинам в кислых магматических породах. Воды с высокой концентрацией радона связаны с месторождениями радиоактивных руд, эманирующими коллекторами и глубокими тектоническими трещинами [13, 18, 19].

Миграция радона в воде определяется ее физическими свойствами – парциальным давлением, температурой воды, и, вероятно, ее кластерным состоянием. При падении давления происходит дегазация вод – выделение радона в окружающую атмосферу. С повышением температуры воды также происходит понижение концентрации радона в воде. С увеличением количества кластеров способность воды переносить радон повышается [13, 18, 19].

4.2. Радиационная обстановка на нефтяных месторождениях

Радиационная обстановка на ряде нефтяных месторождений как в России, так и за рубежом формируется за счет выноса пластовой водой нефтяных месторождений растворенных солей естественных радионуклидов – радий-226, радий-228 и продуктов их распада. На месторождениях, связанных с подземными ядерными взрывами, дополнительно появляются уран-235, цезий-137, стронций-90. По мере обводнения пластов концентрация в пластовой воде радионуклидов за счет процессов вымывания радиоактивных солей становится прогрессирующей и проблема радиационной безопасности становится все более актуальной. Процесс прогрессирования выноса радиоактивных солей связан с повышением объемов извлечения пластовой воды за счет повышения обводненности нефти, опреснением пластовых вод, применением методов повышения нефтеотдачи и другими технологическими процессами эксплуатации нефтяных месторождений. Содержание радионуклидов в пластовой воде обычно находится в пределах санитарных норм и не представляет какой-либо серьезной опасности, однако выпадение их в осадок в виде труднорастворимых радиобаритов и накопление в нефтепромысловом оборудовании создает радиационно-опасный фактор. Нередко интенсивность радиационного излучения загрязненного радиоактивными осадками нефтепромыслового оборудования превышает 1000 мкР/ч. В этой связи информация о степени радиоактивной загрязненности оборудования имеет определяющее значение при планировании работ по защите окружающей среды и обслуживающего персонала, организации учета и временного хранения радиоактивных отходов (РАО) [1–3].

Образующиеся при чистке нефтепромыслового оборудования от отложений отходы, содержащие нефтяные фракции, формируют нефтешламы, которые при наличие в них радиоактивных солей относятся к радиоактивным отходам.

Естественно, что наличие осадков с подобной активностью создает реальную угрозу облучения персонала сверх уровней, установленных санитарным законодательством для населения. Годовая доза для персонала, обслуживающего оборудование скважин и других объектов, может составить около 1 Р/год , что в 2 раза выше уста-

новленных норм. Поступление в окружающую среду изотопов радия составляет 57 кБк на тонну добытой нефти, и общее радиоэкологическое воздействие нефтепромыслов на окружающую среду в тысячи раз превышает воздействие АЭС [19–23].

В настоящее время проблема отложения радиоактивных солей на технологическом оборудовании при добыче, сборе, транспортировании и подготовке нефти имеет глобальный характер. По данным [3], до 30 % добывающих скважин в США загрязнены радиоактивными веществами.

В США (Луизиана) нефтеводяная смесь из скважин в 5–30 раз более радиоактивна, чем дезактивированные воды атомных электростанций, однако никто не контролирует радиоактивность подобных вод, так как на это потребуются миллиарды долларов. Районы слива нефтяных вод оказываются биологически мертвыми. Наибольшая угроза для людей исходит от разносимой ветром Ra-содержащей пыли, а также от радиоактивного газа – Rn. Считается, что даже после дезактивации люди будут подвергаться воздействию Rn. В Луизиане 70 тыс. действующих и 120 тыс. недействующих скважин, и неизвестно, какие из них наиболее заражены. В Калифорнии, Пенсильвании, на Аляске слив нефтяных вод запрещен давно, и идет их закачка обратно в пласт. В Луизиане этот вопрос не решен [3]. Ежегодно в нефтедобывающей промышленности США образуется порядка 450 тыс. т радиоактивных отходов, и за последние десятилетия их скопилось более 8 млн т [3, 32].

Еще в 50–60-х годах прошлого столетия в ряде нефтедобывающих районов (Азербайджан, Татарстан) на оборудовании скважин были обнаружены отложения радиоактивных солей. В 70-х годах на месторождениях нефти в Татарстане стали известны факты наличия радиоактивных отложений на технологическом оборудовании товарных парков (ТП) и установок подготовки нефти (УПН). Техногенные радиоактивные загрязнения, связанные с нефтедобычей, проявляются и в других регионах России [1, 2, 14, 27].

Значительные территории оказываются зонами радиоактивного загрязнения в результате сброса пластовых вод на поля испарения и фильтрации. При этом на площадях в десятки и сотни гектаров мощность дозы гамма-излучения составляет от 100 до 1000 мкР/ч, достигая 3 мР/ч в местах очистки технологического оборудования. Радиоактивное загрязнение образуется также при многочисленных

прорывах нефтепроводов и водоводов (до тысяч в год). Прогнозируется, что при сохранении существующего положения районы нефтедобычи могут стать зонами экологического бедствия [3, 25]. Серьезная обеспокоенность в связи с радиоактивным загрязнением окружающей среды при нефтегазодобыче выражается и в других странах. Природа радиоактивности осадков связана с наличием в них радионуклидов Ra-226, Ra-228 и продуктов их распада. Удельная активность осадков достигает иногда $4 \cdot 10^8$ Бк/кг [25].

В 1991–1992 годах было проведено радиометрическое обследование оборудования и территории всех ТП и УПН Татарстана и установлено, что до 30 % оборудования загрязнено отложениями радиоактивных солей. Мощность дозы гамма-излучения на наружной поверхности оборудования достигает 5–6 мР/ч, что практически в 2 раза превышает допустимый уровень для персонала. На территории ТП и УКПН, в местах захоронения отходов, образовавшихся при очистке технологического оборудования, мощность дозы гамма-излучения на поверхности грунта достигает 4–6 мР/ч. Площади загрязненных участков достигают тысяч квадратных метров [19–25].

Осадки на технологическом оборудовании ТП и УКПН имеют сложные физико-химические характеристики. До 50 % общей массы составляют углеводороды (тяжелые фракции нефти, асфальтосмолистые вещества, парафины). Содержание радиобарита ($Ba(Ra)SO_4$) в минеральной составляющей отложений для месторождений Татарстана изменяется от 0,3 до 1,7 % весовых при среднем значении порядка 1%. Основная часть минеральной составляющей представлена окислами железа, кремния, алюминия, карбонатом кальция и другими соединениями. По данным [19–23], содержание радиобарита в осадках для условий других нефтедобывающих регионов может достигать 80–90 %. Факты радиоактивного загрязнения отмечены на Туймазинском месторождении в Башкортостане [26].

Механизм образования нерастворимых солей природных радионуклидов при добыче и подготовке нефти достаточно хорошо изучен. Отметим, что в будущем данный процесс практически неизбежен для многих месторождений. Основные физико-химические характеристики осадков (нефтешламов) и их радионуклидный состав схожи для большинства нефтяных месторождений России. Установлено, что радиоактивность нефтешламов обусловлена нали-

чием нуклидов радий-226, радий-228 в виде практически нерастворимого в пресной воде соединения – радиобарита $Ba(Ra)SO_4$, а также продуктов их распада. Уран-238 и торий-252 в твердых осадках и нефтешламах присутствуют крайне редко, в основном в частицах горных пород. Проведенные измерения показывают, что удельная активность нуклида уран-238 в нефтешламах не превышает 11 Бк/кг (в среднем 5,7 Бк/кг), что соответствует его удельной активности в обычных грунтах [19–23].

Все виды осадков условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся твердые отложения, образующиеся на оборудовании скважин: насосно-компрессорных трубах (НКТ), деталях погружных электроцентробежных насосов (ЭЦН). Состав этих осадков на месторождениях Татарстана, Башкортостана, Ставропольского края представлен в табл. 4.3.

На месторождениях Северного моря помимо сульфатов бария (20,7–23,1 %) в осадках в значительных количествах присутствуют сульфаты стронция (13,8–15,1 %), карбонаты кальция (46,5–48,0 %) [3].

Ко второй группе относятся нефтешламы, образующиеся в ходе технологических процессов подготовки нефти. В них содержится значительное количество углеводородов (тяжелые фракции нефти, асфальтосмолистые вещества, парафины). Состав осадков, образующихся в технологическом оборудовании объектов подготовки нефти, на месторождениях Татарстана и Башкортостана практически идентичен [19–20].

Большая удельная активность твердых осадков отмечается на месторождениях юга России. Удельная активность нуклидов радий-226 и радий-228 в осадках, образующихся на оборудовании скважин ОАО «Ставропольнефтегаз», достигает соответственно

Таблица 4.3

Состав отложений [19–20]

Соединение	Массовое содержание, %
$BaSO_4$	25,7–96,4
SiO_2	0–17,3
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0–66,3
$CaSO_3$	0–4,9
Fe_2O_3	0,2–18,1
Al_2O_3	0–6,1
FeS	0–2,0

$11{,}5 \cdot 10^5$ и $8{,}2 \cdot 10^5$ Бк/кг. Суммарная удельная активность нуклидов радия в нефтешламах этого региона может превышать $1 \cdot 10^5$ Бк/кг [19–20]. Для нефтяных месторождений Татарстана распределение эффективной удельной активности радионуклидов в 256 образцах нефтешламов, отобранных при очистке технологического оборудования трубопроводов и установок комплексной подготовки нефти всех НГДУ ОАО «Татнефть», приведено на рис. 4.1.

Из полученных данных следует, что эффективная удельная активность ПРН 45 % нефтешламов не превышает 1,5 кБк/кг. Действующие нормы и правила ограничений на их использование не накладывают. Нефтешламы с удельной активностью 1,5–10 кБк/кг (около 41%) можно использовать с соблюдением требований разделов III СанПиН 2.6.1.1169-02 и IV СанПиН 2.6.1.1291-03. Лишь для использования примерно 13 % нефтешламов необходимо разрабатывать специальные технологии.

Результаты радиометрического обследования объектов подготовки нефти показывают, что мощность экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излучения на поверхности оборудования изменяется в широких пределах. В большинстве случаев МЭД на поверхности оборудования не превышает 2,5 мкЗв/ч, однако может достигать 20 мкЗв/ч.

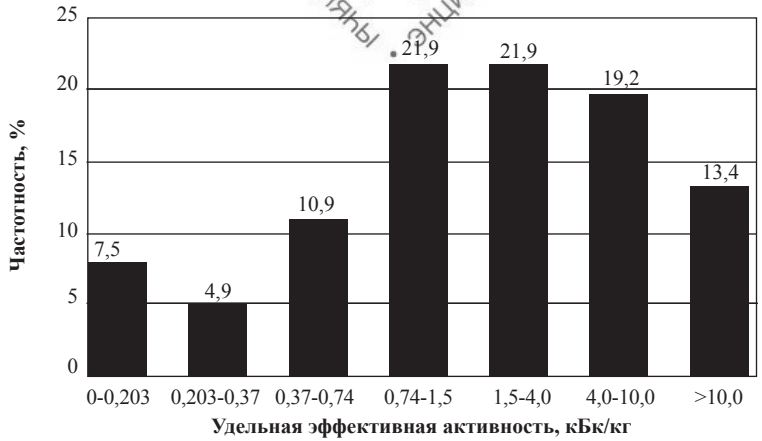

Рис. 4.1. Распределение удельной эффективной активности ПРН в образцах нефтешламов [19]

В ООО «Лукойл-Нижневолжскнефть» загрязнение окружающей среды радионуклидами происходит в трех НГДУ (нефтегазодобывающие управления), причем наиболее остро проблема стоит в Коробковском НГДУ. В табл. 4.4. приведены данные о содержании радионуклидов в пробах продукции скважин [29].

Таблица 4.4

Содержание радионуклидов в пластовых флюидах Коробковского НГДУ

№ скважины	% обводнения	Содержание радионуклидов, Бк/кг			
		^{122}Cs	^{20}K	^{232}Th	^{226}K
1	2	3	4	5	6
31 Котовская	92	1	35	1,9	17,0
61 Котовская	90	2,4	10	7,0	20,9
69 Котовская	84	1,6	15	9,4	30,57
114 Котовская	99	2,4	4,1	7,8	23,2
91 Котовская	98	4	28	10,0	14,3
72 Котовская	86	4	32	7,5	15,3
82 Котовская	99	4	17	10,0	16,2
92 Котовская	99	1,2	14,5	5,5	9,97
62 Котовская	95	1,3	10	3,6	20,9
110 Котовская	99	2,7	1 1,5	2,4	37,9
97 Котовская	98	1,5	10	5,3	30,4
81 Котовская	99	2	43	10,0	30,0
86 Котовская	94	4	28	10,0	22,6
93 Котовская	99	2,4	45	5,4	31,52
53 Котовская	90	2,2	41	5,2	11,32
105 Котовская	99	2,5	31	5,6	34,9
28 Котовская	80	2,3	61	5	33,16

БАШКОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ • БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Окончание табл. 4.4

1	2	3	4	5	6
37 Котовская	98	3,3	56	5,1	33,59
95 Котовская	41	4,9	57	8,0	15,0
СП «Мирошники»	–	10	290,2	29,2	110,9
СП «Антиповка»	–	10	256,5	28,1	108,4
ВРБ-6	–	7	243,8	25,7	120,9
ВРБ-2	–	1	243,7	26,7	121,6
ВРБ-8	–	1	218,6	25,7	113,7
СП «В-Умет»	–	6	277,1	27,9	138,7

Как было показано выше, в конечном итоге основная масса радиоактивных элементов в виде производственных отходов накапливается в амбарах-накопителях. В работе [22] приведены данные о содержании природных радионуклидов в накопителе технологических отходов Коробковского НГДУ. Во всех картах и контрольных точках отбора проб наблюдается тенденция роста удельной активности отходов с увеличением глубины карты (до 2 м). Это относится в первую очередь к радию и торию; удельная активность радиоактивного калия незначительна и не меняется по глубине карты. Отмечается, что удельная активность отходов на разных участках карты даже на одной глубине может существенно отличаться.

По результатам обследования ОАО «Ставропольнефтегаз» выделено десять радиационно опасных объектов, куда вошли четыре цеха по добыче нефти и газа, цех поддержания пластового давления, база производственного обеспечения, Нефтекумское управление по переработке нефти и газа, цех промысловых работ и контроля за разработкой, Нефтекумское строительно-монтажное управление и Затереченское управление повышения нефтеотдачи пластов и капитального ремонта скважин [31].

По результатам инвентаризации в ОАО в 2001 году имеется 246 единиц действующего укрупненного оборудования (насосы, емкости, сепараторы и др.) со средним значением мощности экспози-

ционной дозы (МЭД) гамма-излучения 4 и максимальным 21 мкЗв/ч. С целью исключения необоснованного облучения персонала от вспомогательного оборудования и конструкций было изъято и передано на хранение на специализированную площадку более 100 т различного оборудования и фрагментов обвязки.

Указанная площадка имеет размеры 120×132 м, асфальтовое покрытие, ограждена железобетонным забором с охраняемым въездом и выездом, оборудована системой сбора и утилизации дождевых вод. На площадке имеются стеллажи для размещения 100 тыс. труб и три закрытых большегрузных контейнера для хранения нестандартного оборудования. В процессе ремонта скважин извлекаемые насосно-компрессорные трубы (НКТ) отбраковываются по физическому износу и диаметру проходного сечения. Пригодные трубы с любым значением МЭД гамма-излучения остаются для повторного спуска в скважину, а непригодные, после установки торцевых заглушек, направляются на сортировочную площадку. Здесь происходит вторичный осмотр, и окончательно забракованные трубы с МЭД излучения более 0,2 мкЗв/ч над фоном после маркировки отправляются на площадку для временного хранения. Перевозка труб осуществляется транспортом, на который имеется санитарно-эпидемиологическое заключение [31].

Увеличение объемов капитального ремонта скважин привело к заметному увеличению поступления загрязненных труб на площадку. По состоянию на 2001 год на площадке находится 75 тыс. труб и более 2 тыс. различных патрубков и муфт. Ограниченная вместимость площадки создает серьезную проблему ее дальнейшей эксплуатации. Эта проблема может быть решена двумя способами: очисткой труб от солей ЕРН (естественных радионуклидов) и переплавкой металлического лома. В обоих случаях требуется захоронение образующихся радиоактивных отходов [31].

С целью очистки труб от солей ЕРН были опробованы два метода: электроимпульсный и гидрокавитационный. С учетом технической сложности использования обоих методов в промышленном масштабе и результатов пробных работ к внедрению был принят гидрокавитационный метод. Монтаж установки был осуществлен на действующей площадке для хранения труб по проекту, выполненному институтом ВНИПИЭТ. Это позволило использовать уже существующую инфраструктуру площадки по обеспечению радиационной

безопасности. Проект прошел Государственную экологическую экспертизу. Суть процесса очистки заключается в разрушении осадков сульфата бария с солями ЕРН струей воды высокого давления (до 60 МПа). Сбор выносимых солей осуществляется в мешки-фильтры. За период с апреля 2000 года по сентябрь 2001 года очищено 2728 труб и получено 13353 кг солей. После очистки МЭД излучения равна 0,2–0,4 мкЗв/ч. За это же время через специализированные организации четырьмя партиями было захоронено 11984 кг радиоактивных отходов. При средней эффективной удельной активности солей 130 Бк/г суммарная активность захороненных солей составила 1,6·10 Бк или 1,6 МБк [31].

Другая проблема, которая требует своего решения – это промысловые сточные воды, которые сбрасываются на поля испарения. В 2000 году, в частности, было сброшено на поля испарения НУПНГ после процесса обезвоживания и обессоливания нефти 900 тыс. м^3 сточных вод. В сбрасываемой воде содержание радия-226 (0,8 Бк/л) превышает уровни для воды по НРБ-99 (0,5 Бк), что делает ее радиоактивно загрязненной. Имеющиеся в воде радионуклиды, естественно, оседают на полях испарения, что приводит к их радиоактивному загрязнению. Увеличение объемов закачки воды в пласт привело к сокращению площадей полей испарения и высыханию отдельных карт, которые являются источником повышенной радиационной опасности [31].

Авторы приводят также данные об уровне радиоактивного загрязнения природной среды. Ведется постоянный контроль за содержанием ЕРН в сточных водах, в грунтовых водах из наблюдательных скважин вблизи полей испарения (8 скважин) и на площадке для хранения труб (3 скважины), в воде рек, каналов, прудов. В грунтовых водах наблюдательных скважин содержание радия-226 (<0,04–0,3 Бк/л) и тория-232 (<0,01 Бк/л) заметно ниже уровней вмешательства для питьевой воды, равные соответственно 0,5 и 0,6 Бк/л. Еще меньше содержание этих радионуклидов в воде рек Кума, Горькая Балка, каналов Нефтекумский и Левокумский, а также прудах и артезианах.

Содержание радона в воздухе на открытой местности на территории деятельности ОАО равно 7–8 Бк/м^3, на площадке для хранения труб – 24 Бк/м^3, в закрытых помещениях – операторской и санпропускнике на этой же площадке 8–16 Бк/м^3. Содержание радона в сточных водах изменяется от 3,8 до 6,1 Бк/л. Все приведенные

значения характерны для районов с нормальным радиационным фоном и существенно ниже допустимых норм. Отмечена повышенная скорость планирования радона (выход из почвы) в отдельных точках на сухих картах полей испарения, которая достигает 0,167 Бк/м^2 при норме 0,08 Бк/м^2, в то же время суммарный выброс радона в атмосферу с этих участков равен 6,3 • 1012 Бк, а фоновый выброс со всей территории ОАО − 6 • 10^{12} Бк [31]. При достаточном удалении от населенных пунктов выделяемый радон не оказывает заметного влияния на радиоактивную загрязненность атмосферы в целом.

Практически на всей территории деятельности ОАО мощность дозы гамма-излучения на поверхности почвы не превышает 0,10–0,15 мкЗв/ч, то есть равна фоновой. Исключение составляют отдельные участки сухих полей испарения и небольшие загрязненные участки почвы вокруг устьев скважин. Из 320 га сухих полей испарения порядка 20 % являются загрязненными. Мощность дозы гамма-излучения здесь равна 0–1,5 мкЗв/ч, и только в отдельных точках достигает 4–6 мкЗв/ч, когда грунт относится к категории радиоактивных отходов. Удельная эффективная активность грунта при границе РАО 3,7 Бк/г может доходить до 5–10 Бк/г; общая площадь всех загрязненных участков вокруг устьев скважин составляет порядка 0,15 га [31].

В работах [1,2] показано, что происходит техногенное концентрирование природных радионуклидов внутри технологического оборудования предприятий нефтегазового комплекса, и по мере их накопления образование производственных отходов, содержащих повышенные концентрации природных радионуклидов. Эти отходы представляют собой:

– трубы, насосы и другое оборудование, загрязненные радиоактивными отложениями и осадками, неподдающиеся активации и непригодные к дальнейшему использованию;

– нефтешламы в вязком агрегатном состоянии, извлекаемые при очистке из резервуаров и другого оборудования и не подлежащие дальнейшему использованию;

– твердые (сыпучие) отходы, образующиеся при механической очистке загрязненных труб, насосов и другого промыслового оборудования;

– жидкие отходы, образующиеся при жидкостной очистке (отмывке) загрязненных труб и другого оборудования.

Производственные отходы, содержащие природные радионуклиды, могут иметь широкий диапазон значений эффективной активности от единиц до нескольких сотен кБк/кг. Их объемные и весовые количества также могут достигать для жидких, вязких и сыпучих отходов десятков тысяч кубических метров и/или нескольких тысяч тонн для твердых отходов в виде загрязненных труб и оборудования.

Для сравнения рассмотрим данные по уровням излучения от производственного оборудования, связанные с ПРН, на месторождениях США, которые приведены в табл. 4.5 [3].

Таблица 4.5

Уровни излучения от производственного оборудования, связанные с ПРН (данные по месторождениям в штатах Аризона и Мичиган США)

Оборудование	% случаев превышения над фоном	Превышение над фоном, мкбэр/ч		
		миним.	среднее	максим.
1	2	3	4	5
Нефтяное				
Проводящие линии, включая клапана и колена	24	0,1	42,0	2991
Подогреватели, обработчики	50	0,1	8,0	34902
Клапана, заглушки, арматура	35	0,1	6,0	2995
Все другие измерители на вспомогательном оборудовании	42	1,0	4,0	3785
Все сепараторы	48	0,1	7,8	1491
Резервуары	38	0,1	4,0	2475
Водяные линии	52	0,2	34,6	2790
Водяные резервуары	62	0,1	8,0	3786
Газовое				
Донные насосы для откачки жидкостей из башен	75	0,5	17,0	220
Компрессоры	18	0,3	2,0	490
Криогенное оборудование	40	1,0	6,0	2985
Осушители	30	0,3	3,0	529
Все продуктовые башни и колонны	45	0,2	9,5	393
Сепараторы, скрубберы и др.	26	0,1	5,0	701

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

Окончание табл. 4.5

1	2	3	4	5
Пропановые насосы	75	0,1	31,0	1041
Пропановые резервуары	73	0,5	25,0	600
Все другие насосы	49	0,4	27,8	1391
Все другие резервуары	33	0,1	6,0	383
Возвратные насосы	86	0,2	76,0	189
Пропановое холодильное оборудование	39	0,1	16,0	299
Уровнемеры, расходомеры, измерители скорости и др. измерители	32	0,3	5,5	636
Раскислители газа	13	0,2	3,3	221
Все продуктопроводы	56	0,1	35,0	1020
Все другое газовое оборудование	38	0,3	7,0	994

По составу радиоактивного загрязнения оборудования можно сделать заключение об аналогичном характере производственных отходов с ПРН на Российских нефтепромыслах [3].

Очевидно, что присутствие изотопов радия в отложениях солей различных нефтедобывающих регионов определяется особенностями химического состава вод, пород и другими факторами. Так, в США около 5 % общего количества осадков содержат изотопы радия (более 2 мкКu/кг), а максимальные концентрации его превышают 100 мкКu/кг (штат Мичиган). На месторождениях Апшерона и Ставропольского края изотопы радия в осадках также составляют порядка 1 мкКu/кг [19, 25].

Естественно, что наличие отложений с подобной активностью создает реальную угрозу облучения персонала сверх уровней, установленных санитарным законодательством для населения. Годовая доза для персонала, обслуживающего оборудование скважин и других объектов, может составить около 1 Р/год, что в 2 раза выше установленных норм. Поступление в окружающую среду изотопов радия составляет 57 кБк на тонну добытой нефти, и общее радиоэкологическое воздействие нефтепромыслов на окружающую среду в тысячи раз превышает воздействие АЭС [19, 32].

Радиоактивному заражению нефтяных месторождений способствовало и использование ядерных взрывов для повышения нефтеотдачи пластов, создания подземных хранилищ для утилизации токсичных промышленных отходов. Например, в Башкортостане в разные годы было произведено 7 подземных ядерных взрывов [32], а на территории Пермской области в период 1969–1987 годов осуществлено 8 подземных ядерных взрывов, в т.ч. на двух нефтяных месторождениях: Осинском (объект «Грифон») – 2 подземных ядерных взрыва на глубине 1208–1212 м; Гежском (объект «Гелий») – 5 подземных ядерных взрывов на глубине 2015–2020 м [1, 33].

Ядерные взрывы были также произведены в 1980–1985 годах на Пальяновском и Средне-Балыкском нефтяных месторождениях Тюменской области, газовом месторождении Тахта-Кугульта в Ставропольском крае, в Якутии (объекты «Ока», «Вятка», «Шексна», «Нева») в 1976–1987 годах [1, 33].

В последние два десятилетия появилось несколько публикаций, посвященных проблемам радиационной безопасности на нефтяных месторождениях, где были проведены ядерные взрывы. Обстоятельный анализ проблемы проведен Б.Н. Голубовым на примере Осинского месторождения Пермской области [37].

Следует отметить, что в 1964–1972 годах подобные работы проводились в США по программе «Плаушер», которые были прекращены в 70-х годах из-за экономической и экологической несостоятельности и вызвали резкую критику как нефтяников, так и экологов. На трех месторождениях, где успели провести ядерные взрывы, для обеспечения радиационной безопасности и на проведение природоохранных мероприятий американцы вынуждены тратить ежегодно до 8 млн долларов [3]. В отечественной научной печати вплоть до 90-х годов прошлого столетия декларировалась безопасность и высокая экономичность ядерных взрывов для интенсификации добычи нефти, и только недавно начали публиковаться данные о радиационной опасности данного метода, в основном по Пермской области.

Основные негативные процессы, которые доказывают опасные последствия для природной среды и обслуживающего персонала нефтепромыслов в зоне, где были проведены ядерные взрывы, следующие:

– многие взрывы сопровождались аварийными выбросами в атмосферу радиоактивных газов;

– на значительном удалении от полости взрыва формируются обширные очаги радиоактивного заражения недр, земной поверхности и технологического оборудования;

– в организме работников нефтепромыслов отмечены существенные негативные сдвиги;

– в зонах взрывов фиксируются признаки повышенной геодинамической активности недр.

По данным многолетних исследований на Осинском месторождении в радиусе 7 км от очагов взрывов сформировался обширный ореол радиоактивного загрязнения недр, ландшафтов, оборудования с охватом нескольких населенных пунктов. В 1989 году было сооружено хранилище загрязненного радионуклидами грунта (~ 5700 м^3). Загрязнены более 250 скважин, мощность дозы гамма-излучения для буллитов в пределах 300÷2000 мкр/ч; резервуаров – 50 мкр/ч; удельная активность радионуклидов в грунте у скважин 1184÷2368 Бк/кг по цезию-137, 1184÷4810 по стронцию-90. Зона радиоактивного загрязнения вплотную подошла к Воткинскому водохранилищу. Хотя есть специальная программа по ликвидации 112 скважин, проблема предотвращения дальнейшего распространения радиоактивного загрязнения на Осинском месторождении далека от разрешения [33–37].

Аналогичные проблемы возникли и на Гежском нефтяном месторождении, где в 1981–1987 годах было проведено 5 подземных ядерных взрывов в карбонатных коллекторах на глубине 2015–2088 м; добываемые нефть и газ содержат тритий, цезий-137 и стронций-90. Авторы считают, что если не принять срочные меры, то по мере коррозии обсадных и эксплуатационных колонн скважин, разрушения цементного камня может возникнуть угроза широкого распространения радиоактивного загрязнения. При этом надо учитывать, что в полости взрыва содержится и непрореагировавшее ядерное топливо (плутоний-239) [1–3].

Гамма-каротаж в 320 гидрогеологических скважинах Пермской области вне зон влияния подземных ядерных взрывов показал, что 54 скважины характеризуются повышенными значениями гамма-активности (более 15 мкр/ч), часть скважин – более 35 мкр/ч. Наибольшие концентрации ЕРН зарегистрированы на Павловском и Шагирском нефтяных месторождениях. Активность шламов достигала 2380 Бк/кг при гамма-фоне в месте отбора проб до 600 мкр/ч [36].

Одна из серьезных проблем обеспечения радиационной безопасности в нефтегазодобывающей промышленности – проблема радона.

Ранее этот вопрос у нас практически не рассматривался, и нет достоверных данных о влиянии радона и продуктов его распада на формирование годовой дозы облучения персонала добывающих предприятий [19, 36]. В последнее время за рубежом появились публикации, в которых показано, что существует реальная опасность облучения персонала и загрязнения технологического оборудования радоном и продуктами его распада, содержащимися в добываемом газе нефтяных и газовых месторождений. Кроме того, в зависимости от скорости (интенсивности) эманации радона изменяются и допустимые уровни содержания радия в отходах. В принятых в штате Колорадо (США) нормах безопасный уровень содержания радия изменяется от 0,005 до 0,03 мкКu/кг в зависимости от эманирующей способности осадка. В связи с этим необходимо проведение специальных исследований, которые позволили бы оценить влияние радона и продуктов его распада на радиационную обстановку при добыче и переработке газа [19, 25].

Радон может выделяться в окружающую среду также при сжигании попутного нефтяного газа на факелах, печах и котельных на установках промысловой подготовки нефти и газа.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать следующие выводы.

Проблема радиоактивного загрязнения природной среды при добыче, сборе, транспортировании и подготовке нефти и газа будет (в той или иной мере) существовать в течение всего периода разработки нефтяных месторождений. Радиоактивные отходы нефтяной промышленности создают реальную угрозу радиационного загрязнения окружающей среды, облучения персонала нефтедобывающих предприятий. Особую остроту данная проблема принимает на нефтяных месторождениях, где в разные годы были произведены ядерные подземные взрывы для интенсификации добычи нефти.

Для решения данной проблемы необходимо организовать комплексные исследования, направленные на предотвращение загрязнения окружающей среды радиоактивными элементами, защиту персонала и населения от облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шрамченко А.М.* Экологические проблемы ТЭК // Ядерное общество. 2001. № 1. С. 36.

2. *Шрамченко А.Д., Чепенко Б.А.* Проблемы обращения с производственными отходами, содержащими природные радионуклиды, в нефтегазовом комплексе России // Оценка воздействия на окружающую среду предприятий нефтегазового комплекса: Сб. докладов конф. М., 2002. С. 105–108.

3. *Шрамченко А.Д., Чепенко Б.А.* Информационно-аналитический обзор зарубежных публикаций по тематике обращения с радиоактивными отходами, содержащими природные (естественные радионуклиды в нефтяной и газовой промышленности). М.: Минтонэнерго РФ, 2000. 206 с.

4. О парламентских слушаниях на тему «О влиянии нефтегазовой промышленности на состояние окружающей среды» 5 декабря 2000 г. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2001. № 1. С. 39.

5. *Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И.* Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 19. 1979. № 5. С. 723–737.

6. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.* Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 218 с.

7. *Эффендиев Г.Х., Алекперов Р.А., Нуриев А.Н.* Вопросы геохимии радиоактивных элементов нефтяных месторождений. Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1964. 151 с.

8. *Лисицын А.К.* Урановость окисляющихся нефтей // Геохимия. 1960. № 7. С. 634–639.

9. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 т. М.: Экология, 1997.

10. *Твердова Р.А., Федина В.В.* Уран в нефтях Нижнего Поволжья // Геохимия. 1974. № 7. С. 1045–1049.

11. *Торикова М.В., Кудинов Ю.А., Тимофеев П.В.* Редкие металлы в нефтях, ископаемых углях // Разведка и охрана недр. 1996. № 8. С. 21–23.

12. *Куликов Г.В., Жевлаков А.В., Бондаренко С.С.* Минеральные лечебные воды СССР: Справочник. М.: Недра, 1991. 339 с.

13. *Бондаренко С.С., Куликов Г.В.* Подземные промышленные воды. М.: Недра, 1984. 358 с.

14. *Тараборин Д.Г.* Оценка и прогноз состояния радиационной обстановки при освоении нефтяных и газовых месторождений (на примере Западного Оренбуржья): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 2001. 25 с.

15. *Тараборин Д.Г., Пантелеев А.С., Гацков В.Г.* и др. Радиоэкология нефтегазодобывающих районов Оренбуржья // Экология и развитие стран Балтийского региона: тезисы докладов V Международной конференции. Кронштадт, 2000. С. 113–114.

БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

16. *Тараборин Д.Г., Гацков В.Г., Демина Т.Я.* Радиология нефтегазоносных районов Западного Оренбуржья. Оренбург: ИПК ОГУ, 2003. 160 с.

17. *Габитов Г.Х., Мустафин С.К.* Микрокомпоненты в углеводородах: генетический и практический аспекты: материалы конференции, посвященной 95-летию академика Ш. Мехтиева. Баку, 2005. С. 67–71.

18. Охрана окружающей среды от нефтяных загрязнений: Учебное пособие / Б.А. Никитин и др.; под ред. В.В. Ерофеева, Р.Г. Шарафиева. – Челябинск; Уфа, 2014. 380 с.

19. *Тахаутдинов Ш.Ф., Сизов Б.А., Дияшев Р.Н., Зайцев В.И.* Проблема радиоактивных осадков на технологическом оборудовании // Безопасность труда в промышленности. 1995. № 2. С. 36–39.

20. *Ибрагимов Н.Г., Сизов Б.А., Зайцев В.И., Хисамутдинов А.Ф., Кубарев П.Н.* Радиационная безопасность персонала и предотвращение загрязнение окружающей среды при добыче и подготовке нефти // Нефтяное хозяйство. 2005. № 3. С. 26–28.

21. *Хуснуллин М.Х.* Геофизические методы контроля разработки нефтяных пластов. М.: Недра, 1989. 320 с.

22. *Diyashev R.H., Takhautdinov Sh.F., Antonov G.P., Diyashev Я., Zaitsev KI., Sattarova F.M.* Disposal of Naturally Occurring Radioactive Materials in Oil Production. Paper SPE-27216 presented the Second SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Jacarta, 1994.

23. *Diyashev R.H., Zaitsev Ki., Antonov G.P.* About Results of Cleaning the Pipe Specimen Contaminated with NORM Scale According to TatNIPlneft Technology. The NORM Report. Winter 1996.

24. Временные рекомендации по обоснованию запасов попутных вод нефтяных месторождений в качестве минерального сырья / Н.В. Ефремочкин, Р.И. Ковчев, А.А. Бездетный. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1987. 70 с.

25. *Захарчук С.А., Крампит И.А., Мильчиков В.И.* Радиоактивное загрязнение окружающей среды при нефтедобыче // АНРИ. 1998. № 4. С. 18–20.

26. *Зараменских Н.М., Григорян Р.С., Падерин М.Г.* Влияние радиоактивных пластовых вод на экологическую обстановку в нефтедобывающих районах // Геоэкология нефтяного Урало-Поволжья: материалы регионального совещания, г. Октябрьский, 17–19 сент., 1992. С. 82–83.

27. *Бродер Ф.Л., Соловьянов А.А., Зимин А.В.* Проблемы радиационной безопасности на предприятиях ТЭК России // Безопасность труда в промышленности. 1993. № 1.

28. *Никифоров Ю.А.* Радиоактивное загрязнение окружающей среды при нефтедобыче на примере Ставропольских месторождений // Российский геофизический журнал. 1994. № 3–4. С. 81–84.

29. *Бочкарев Б.И., Котов А.В., Черкасов С.И.* Результаты полномасштабного обследования накопителя технологических отходов Коробковского НГДУ ООО «Лукойл-Нижневолжскнефть» на содержание природных радионуклидов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2002. №10. С. 14–18.

30. *Чалченко В.П., Котов А.В.* Обеспечение экологической и радиационной безопасности Волгоградской области в процессе эксплуатации месторождений в системе ООО «Лукойл-Нижневолжскнефть» // Оценка воздействия на окружающую среду предприятий нефтегазового комплекса: Сб. докладов конф. М.: НТО им. И.М. Губкина, 2002. С. 94–98.

31. *Черников В.С., Шубин Е.Ф., Мартиросян В.Б.* Обеспечение радиационной безопасности ОАО «Роснефть-Ставропольнефтегаз» // Оценка воздействия на окружающую среду предприятий нефтегазового комплекса: Сб. докладов конф. М.: НТО им. И.М. Губкина, 2002. С. 99–104.

32. *Минигазимов Н.С.* Нефть и тяжелые металлы (экологические аспекты // Башкирский экологический вестник. 1999. № 2. С. 24–30.

33. *Голубов Б.Н., Меньшиков В.Ф.* Экологические последствия подземных ядерных взрывов // Ядерный контроль. 1995. № 10. С. 14–18.

34. *Фусс В., Попова А., Попыванов Е.* Проблема без предела // Нефть России. 2002. № 8. С. 145–146.

35. *Бахарев П., Кирюхина Н., Шахиджанов Ю.* Взорваны и забыты // Нефть России. 2002. № 8. С. 146–149.

36. *Лунев В.В., Басов В.Н.* Радиационная оценка на нефтяных скважинах и лучевая нагрузка на обслуживающий персонал и население Пермской области // Оценка воздействия на окружающую среду предприятий нефтегазового комплекса: тезисы докладов конференции. М., 1997. С. 8.

37. *Голубов Б.Н.* Проблема оценки и устранения опасных последствий подземных ядерных взрывов на нефтяных и газовых месторождениях России (на примере Осинского месторождения) // Оценка воздействия на окружающую среду предприятий нефтегазового комплекса: Сб. докладов конф. М.: НТО им. И.М. Губкина, 2002. С. 62–93.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционно основными загрязнителями природной среды при добыче и транспорте нефти, углеводородных газов, переработке нефти и потреблении нефтепродуктов являются нефть, нефтепродукты, сернистые соединения. В то же время имеется достаточно данных о содержании в нефтях более токсичных элементов, таких как тяжелые металлы, галогены и радиоактивные вещества. В книге обобщены доступные на сегодняшний день опубликованные данные о содержании в составе нефтей около 60 подобных элементов, которые мы далее будем называть микроэлементами (МЭ).

Впервые обобщены разрозненные данные о содержании МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений, добываемых попутно с нефтью, а также в углеводородных газах и конденсатах.

Анализ «жизненного цикла» МЭ, начиная от добычи, промысловой подготовки нефти и газа, транспорта до предприятий нефтепереработки, нефтегазохимии и заканчивая потреблением продуктов переработки нефти и газа, показал, что значительная доля МЭ нефти попадает в природную среду в составе отходов, сточных вод и выбросов в атмосферный воздух.

Особое внимание в книге уделено оценке состава и экологической опасности нефтесодержащих отходов (нефтешламов), которые в значительных объемах образуются на всех этапах «жизненного цикла» нефти. Это отходы процессов промысловой подготовки нефти, очистки пластовых вод, отложения солей в трубопроводах и оборудовании; это отходы процессов нефтепереработки и нефтегазохимии; осадки сточных вод и другие нефтесодержащие отходы, образующиеся также при бурении скважин, при транспорте нефти и нефтепродуктов.

В общей сложности объем нефтесодержащих отходов только в России достигает по различным данным десятков млн т в год. Есть сведения о том, что объем нефтесодержащих отходов может достигать 10 % от объема добываемой и перерабатываемой нефти. Показано, что до сих пор на многих предприятиях, где образуются нефтешламы, класс их опасности, как правило, устанавливается как

четвертый, то есть малоопасный отход, иногда даже как пятый класс опасности, что, конечно, никак не отражает истинную экологическую опасность нефтешламов. Учет в составе нефтешламов многих токсичных МЭ нефтей, в т.ч. радиоактивных элементов, позволяет предположить, что реальный класс опасности нефтешламов должен быть не ниже третьего класса, в некоторых случаях – даже второго класса.

Значительное внимание уделено в книге содержанию радионуклидов в пластовых флюидах (нефть, пластовая вода, углеводородные газы, газовый конденсат) и радиационной обстановке на нефтяных месторождениях. Показано, что на некоторых нефтяных месторождениях как в России, так и в мире создается достаточно опасная радиационная обстановка. Основная часть радионуклидов на нефтяных месторождениях в составе отложений солей (радиобариты) попадает в шламонакопители, нефтешламовые амбары. На некоторых месторождениях нефтешламы и демонтированные трубопроводы системы сбора нефти и воды классифицируются как радиоактивные отходы. Опубликованных данных о радионуклидах на предприятиях нефтепереработки и нефтегазохимии автору найти не удалось. По всей вероятности, львиная доля радионуклидов в составе нефти остается на предприятиях добычи нефти, перейдя в водную фазу.

Обобщены данные различных исследователей о фактах загрязнения компонентов природной среды МЭ нефтей. Показано, что некоторые тяжелые металлы загрязняют грунты и подземные воды на значительных глубинах и расстояниях от нефтеперерабатывающих предприятий. Снежный покров и почвы загрязнены в концентрации до 5 ПДК на расстоянии до 15–20 км от Оренбургского ГПЗ. Загрязняющие вещества от нефтешламовых амбаров распространяются в подземных водах на расстояния в несколько километров и на глубину до 40 м.

На многих нефтяных месторождениях России поверхностные водные объекты загрязнены МЭ нефтей в концентрациях от 3 до 30 ПДК, в т. ч. до 10 ПДК по урану.

Впервые дана оценка содержания МЭ нефтей в выхлопных газах автомобилей. Содержание некоторых ТМ в выхлопных газах автомобилей, работающих на бензине и дизельном топливе, достигает десятков и сотен мкг/м^3. Таким образом, вопреки распространенному мнению о том, что практически весь объем МЭ нефтей в процессах переработки нефти переходит в тяжелые фракции и остатки, какая-то часть МЭ нефтей остается в бензинах и дизельном топливе.

Проведено обобщение опубликованных данных о распределении МЭ нефтей между фракциями нефтей, которое показало, что необходимо провести переоценку экологической опасности топлив, в первую очередь, автомобильных, с учетом наличия в их составе МЭ нефтей.

Появляются данные о том, что при сжигании мазутов, котельных топлив на теплоэнергетических установках в составе дымовых газов выбрасываются в атмосферный воздух не только пятиокись ванадия, но и многие другие ТМ. Значительное количество МЭ накапливается в составе золошлаковых отходов ТЭЦ, работающих на мазуте.

В заключение автор хотел бы привлечь внимание ученых и специалистов к продолжению, расширению исследований по означенной проблеме.

В первую очередь, необходимо организовать детальное исследование МЭ нефтей, углеводородных газов, конденсатов, пластовых вод месторождений углеводородов по единым, современным методикам физико-химических исследований. Дело в том, что данные о составе МЭ в углеводородах, полученные в 60–70-х годах прошлого столетия, часто несопоставимы, даже разноречивы с данными, полученными в последние 20 лет с применением современных, так называемых «прямых методов» исследований состава нефти.

Необходимо также провести тщательные исследования состава МЭ нефтей в выхлопных газах автомобилей, дымовых газов теплоэнергетических установок, работающих на различных видах топлива. В справочных данных о составе топлив, кроме мазутов, нет данных о содержании МЭ нефтей, в первую очередь ТМ. Это касается и природного газа, считающегося «экологически чистым» топливом. Да и состав более «тяжелых» топлив, как мазут, котельное топливо, не содержит сведений о большинстве МЭ нефтей. Скептики могут сказать, что количество МЭ нефтей в топливах очень незначительное – это микрограммы на литр, но если посчитать количество топлива, сжигаемого на планете, получатся десятки и сотни тысяч тонн ежегодно, и все это попадает в природную среду.

То же самое касается и всех видов моторных масел и смазочных материалов. Очень мало информации о содержании в них МЭ нефтей, а учитывая то, что большая доля отработанных масел и смазок попадает в природную среду, необходимо организовать исследования в данном направлении.

Как было показано в одной из глав книги, значительная доля

МЭ нефтей может переходить в попутнодобываемую воду при деэмульсации нефти и при ее обессоливании на нефтяных промыслах. Наверняка, часть летучих МЭ нефтей уйдет в атмосферный воздух при разгазировании нефти или при этом перейдет в состав углеводородных газов, углекислого газа и сероводорода.

Раз уж появились данные о том, что в выхлопных газах автомобилей и других транспортных средствах присутствуют МЭ нефтей, было бы весьма интересно, как они будут взаимодействовать с каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов. Возможно, как и в процессах нефтепереработки, МЭ нефтей будут «отравлять» катализаторы, тем самым снижая их эффективность.

Учитывая то, что некоторые ученые обнаружили в составе нефтей такие высокотоксичные вещества, как бензофураны, было бы целесообразно исследовать возможность образования в процессах нефтепереработки и нефтехимии (в условиях высоких температур и давлений) диоксинов, то есть хлорированных бензофуранов.

Так как в составе нефтей содержатся такие элементы, как бром, хлор, фосфор, фтор, возникает вопрос о возможности образования в процессах нефтепереработки их высокотоксичных органических соединений.

Башкортостан Энциклопедиясы • Башкирская энциклопедия

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

ГЛАВА 1. **ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ, УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ И ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ НЕФТЯНЫХ, ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ** 6

1.1. Содержание микроэлементов в нефтях 7

1.2. Содержание микроэлементов в пластовых флюидах газовых, газоконденсатных и газонефтяных месторождений 36

1.3. Содержание микроэлементов в пластовых водах нефтяных месторождений 42

Литература 51

ГЛАВА 2. **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ФРАКЦИЯМ НЕФТИ** 58

2.1. Распределение микроэлементов в углеводородах, смолах и асфальтенах нефтей 58

2.2. Содержание микроэлементов в топливах и моторных маслах 66

Литература 73

ГЛАВА 3. **ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ НЕФТЕЙ** 75

3.1. Пути поступления микроэлементов нефтей в окружающую среду в процессах добычи, переработки и транспорта нефти и нефтепродуктов 75

3.2. Загрязнение атмосферного воздуха, почв и грунтов, поверхностных и подземных вод микроэлементами нефтей 78

3.3. Оценка содержания микроэлементов в нефтесодержащих отходах и оценка их токсичности 85

РЕСПУБЛИКА БАШКОРТОСТАН · БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

3.3.1. Состав и основные свойства нефтесодержащих отходов (нефтешламов) предприятий нефтепереработки и нефтехимии 87
3.3.2. Состав и свойства нефтешламов предприятий нефтяной промышленности 89
3.3.3. Оценка содержания микроэлементов в нефтесодержащих отходах 94
3.3.4. Состав и свойства буровых отходов (шламов) 97
3.4. Эколого-токсикологическая характеристика микроэлементов нефтей 106
Литература 112
ГЛАВА 4. **РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В НЕФТЕДОБЫЧЕ** 118
4.1. Радиоактивные элементы в нефтях, газах и пластовых водах нефтяных месторождений 118
4.2. Радиационная обстановка на нефтяных месторождениях 128
Литература 142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 146

АКАДЕМИЯ НАУК РБ
БАШКИРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ
БАШҠОРТ ЭНЦИКЛОПЕДИЯҺЫ

Научное издание

Минигазимов Наил Султанович

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НЕФТЕЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Редактор *С. С. Муртазина*
Технический редактор *Д. Н. Махмутова*
Компьютерная верстка *Е. Т. Хомяковой*

Подписано в печать 25.12.2017. Формат 60×84 $^{1}/_{16}$.
Бумага офисная «Снегурочка». Гарнитура «TimesNewRoman».
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 8,83. Уч.-изд. л. 8,39.
Тираж 500 экз. Заказ № 8.

ГАУН РБ «Башкирская энциклопедия».
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55. Тел.: (347) 250-06-72.
http://www.bashenc.ru
E-mail: gilem@bashenc.ru

Отпечатано в типографии ГАУН РБ «Башкирская энциклопедия».
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55