

Л. ГУЛЯЕВА

**ОПЫТ КОРРЕЛЯЦИИ НЕФТЕЙ И БИТУМОВ УРАЛО-ПОВОЛЖЬЯ
ПО МИКРОЭЛЕМЕНТАМ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 19 X 1944)

При изучении состава золы нефтей Урало-Поволжья нами уже было отмечено высокое содержание в них ванадия, никеля и меди и характерные для большинства этих нефтей соотношения, в которых находятся эти элементы: $V > Ni > Cu$ (1).

В дальнейшей работе мы попытались уточнить эти соотношения и установить, насколько постоянными они являются для той или иной группы нефтей и природных битумов. Помимо проведенных ранее анализов, мы использовали для этой цели результаты исследования золы нефтей и битумов пермских отложений Татарской АССР, а также некоторых других районов, проведенного в лаборатории геохимии и гидрохимии нефтяных месторождений Института горючих ископаемых Академии Наук СССР.

Таким образом, мы имели возможность рассмотреть соотношения ванадия, никеля и меди в нефтях и некоторых твердых битумах, залегающих на обширной территории Урало-Поволжья в различных стратиграфических горизонтах от нижнего карбона до верхов пермских отложений. Сопоставление материала привело нас к выводу, что соотношение никеля и меди в нефтях и битумах весьма постоянно, и хотя никель всегда преобладает над медью, но отношение Ni/Cu колеблется в широких пределах от 3 до 500, причем колебания эти не связаны с стратиграфическим горизонтом залегания нефти. Отношение же V/Ni оказалось величиной, достаточно постоянной и характерной для целых групп нефтей и битумов.

Содержание ванадия и никеля в нефтях и их соотношения представлены в табл. 1. Данные по содержанию ванадия заимствованы частью из ранее опубликованной нашей работы (1), частью из работы И. И. Ромм (2).

При рассмотрении приведенных в табл. 1 данных легко заметить, что по величине отношения V/Ni исследованные нефти распадаются на две большие группы.

1. Нефти с отношением V/Ni меньше 3 или лишь незначительно превышающим 3; это нефти карбона и нижней перми—артинских и кунгурских отложений. Средняя величина отношения V/Ni в этих нефтях 2,5.

2. Нефти с отношением V/Ni выше 3, колеблющимся от 4 до 7. Это нефти верхне-пермских отложений. Средняя величина отношения V/Ni в этих нефтях около 5.

Величина отношения V/Ni в двух указанных группах нефтей достаточно постоянна. Только легкие нефти Северокамска и Полазны (обр. 7 и 8 табл. 1) выделяются среди первой группы нефтей заметно

Отношение V/Ni в нефтях

Таблица 1

| № образца | Р а й о н | Горизонт | Уд. вес | V мг на 100 г нефти | Ni мг на 100 г нефти | V/Ni |
|-----------|--|---|---------|---------------------|----------------------|------|
| 1 | Туймазы, скв. 30 | C ₁ ^{tur} | 0,8998 | 8,39 | 3,7 | 2,27 |
| 2 | » скв. 36 | C ₁ ^h | 0,9100 | 12,7 | 4,3 | 2,95 |
| 3 | Сызрань, скв. 27 | C ₁ ^h | 0,900 | 7,15 | 2,59 | 2,76 |
| 4 | Яблоновый овраг, скв. 1 | C ₁ ^h | 0,8890 | 5,9 | 1,85 | 3,18 |
| 5 | Краснокамск, скв. 1 | C ₁ ^h | 0,8620 | 1,18 | 0,71 | 1,66 |
| 6 | » скв. 36/5 | C ₂ ¹ (мартьян) | — | 1,94 | 0,75 | 2,58 |
| 7 | Северокамск, скв. 3 | C'' | 0,8500 | 0,87 | 0,67 | 1,29 |
| 8 | Полазна, скв. 1 | C'' | 0,8400 | 0,06 | 0,25 | 0,24 |
| 9 | Сызрань, скв. 15 | C ₂ ¹ | — | 5,6 | 1,85 | 3,02 |
| 10 | Краснокамск, скв. 13 | P ₁ ^k _g | 0,9500 | 4,16 | 1,58 | 2,62 |
| 11 | Ишимбай, нефть сборная из резервуара | P ₁ ^{art} | — | 4,43 | 1,49 | 2,95 |
| 12 | Ишимбай, скв. 6/2 | P ₁ ^{art} | — | 3,18 | 1,83 | 1,77 |
| 13 | » скв. 729/19 | P ₁ ^{art} | — | 4,69 | 2,0 | 2,34 |
| 14 | Змиево, скв. № 3 бис | P ₂ ^{uf} | < 0,937 | 61,0 | 10,0 | 6,1 |
| 15 | Сарабикулово, скв. 5 | P ₂ ^{uf} | — | 19,8 | 4,8 | 4,1 |
| 16 | » скв. 1 бис | P ₂ ^{kaz₁} | — | 15,87 | 2,6 | 6,06 |
| 17 | Бугуруслан, скв. 23 | P ₂ ^{kaz₁} | 0,9000 | 10,8 | 2,33 | 4,63 |
| 18 | Ново-Степановка, скв. 150 | P ₂ ^{kaz₁} | 0,8790 | 6,59 | 1,27 | 5,78 |
| 19 | » скв. 350 | P ₂ ^{kaz₁} | 0,8800 | 7,81 | 1,07 | 7,30 |

пониженным содержанием ванадия, никеля и падением отношения V/Ni ниже 1.

Мы проанализировали также несколько образцов асфальтитов из месторождений близ д. Садки и с р. Сызранки (Самарская Лука). Первый асфальтит залегает в виде мощной жилы, выполняющей огромную трещину в татарских отложениях; второй — в доломитах верхнего карбона по р. Сызранке близ г. Сызрани, выполняющая трещины и каверны и в виде пропластков по плоскостям напластования. Результаты исследования даны в табл. 2.

Таблица 2

| Наименование образца | Горизонт залегания | Зола, % | V мг на 100 г асфальтита | Ni мг на 100 г асфальтита | V/Ni |
|----------------------------------|-------------------------------|---------|--------------------------|---------------------------|------|
| Асфальтит, дер. Садки, обр. № 2 | P ₂ ^{tat} | 1,36 | 250,0 | 39,0 | 6,41 |
| То же, обр. № 1 | » | 1,08 | 341,0 | 65,8 | 5,19 |
| Асфальтит, р. Сызранка, обр. № 1 | C ₃ | 1,61 | 72,0 | 18,9 | 3,81 |
| То же, обр. № 2 | » | 4,2 | 52,4 | 17,2 | 3,04 |
| То же, обр. № 3 | » | 1,69 | 54,0 | 21,0 | 2,57 |

Из табл. 2 видно, что оба асфальтита характеризуются высокими содержаниями ванадия и никеля, в особенности садкинский асфальтит, в котором содержание ванадия достигает 341, а никеля 65 мг на 100 г асфальтита. При столь высоких содержаниях отношение V/Ni в садкинском асфальтите равно величине этого отношения в верхне-пермских нефтях (Ново-Степановка, табл. 1, обр. 18—19), а отношение V/Ni в сызранском асфальтите близко к таковому в нефтях карбона (Сызрань, табл. 1, обр. № 3 и 9).

Постоянство отношения V/Ni в верхне-пермских нефтях и битумах особенно интересно. Среди этих каустобиолитов имеются и жидкие и подвижные нефти (Бугуруслан, Ново-Степановка), и нефти тяжелые, почти лишенные низкокипящих фракций (Змиево), и, наконец, твердые асфальтиты. Помимо различия в физических свойствах, они характеризуются также и различными условиями залегания. Нефти Бугуруслана и ново-степановские залегают в нижне-казанских отложениях на глубине около 270 м, очень хорошо изолированы от дневной поверхности непроницаемой крышкой, сложенной мощными ангидритами, и окружены водами, чрезвычайно богатыми сероводородами. Змиевская нефть залегают в песчаниках среди красных уфимских глин, на глубине около 87 м; наконец, асфальтит из д. Садки непосредственно выходит на поверхность. При всем разнообразии геологической обстановки все эти каустобиолиты сохранили общий всем им признак — величину отношения V/Ni . Очевидно, этот признак не случаен и характеризует специфическое химическое строение органического вещества верхне-пермских битумов, обуславливающее вхождение в его состав ванадия и никеля в определенных соотношениях. Отношение V/Ni является, таким образом, генетическим признаком, позволяющим производить на основании его величины генетические сопоставления между различными каустобиолитами.

При использовании величины отношения V/Ni как корреляционного признака очень важно знать, какие природные процессы могут изменять его в ту или другую сторону. Такими процессами являются процессы адсорбции при движении нефти по породе и процессы глубокого окисления, протекающие при участии воды и кислорода.

При процессах адсорбции, протекающих, например, при движении нефти по пласту, породой в первую очередь адсорбируются асфальтены и смолы, а вместе с ними ванадий и никель, приуроченные, как известно, к этим фракциям нефти. Но так как никель связан с более широкой фракцией, а ванадий приурочен к наиболее высокомолекулярной части нефти (³⁻⁵), то ванадий будет удаляться из нефти быстрее никеля в силу преимущественного адсорбирования породой наиболее тяжелых фракций нефти. При этом произойдет обеднение нефти ванадием и никелем, но по преимуществу ванадием, и отношение V/Ni сдвинется в сторону понижения. Такого рода процессом можно объяснить понижение отношения V/Ni в нефтях Северокамска и Полазны, если допустить, что здесь имело место передвижение нефти по пласту в направлении от Краснокамска к Полазне.

Процесс глубокого окисления битума, протекающий при участии воды и кислорода, ведет к удалению из битума легких фракций и к образованию гуминоподобных веществ (⁶), что характерно для так называемых «гарей».

С. П. Успенским экспериментально установлено, что при этом из битума вымывается и ванадий, и никель, но по преимуществу никель, вплоть до полного его удаления. Таким образом, этот процесс ведет к сдвигу отношения V/Ni в сторону повышения, в противоположность адсорбционному процессу.

Столь далеко зашедшие процессы окисления, очевидно, не наблюдаются в нефтях, но могут протекать в твердых битумах. Можно констатировать, что в твердых битумах, исследованных нами, процессы столь глубокого окисления не имели места, так как никель присутствует в них в значительных количествах. В садкинском асфальтите не заметно никакого сдвига в величине отношения V/Ni по сравнению с верхне-пермскими нефтями.

Таким образом, величина отношения V/Ni в нефтях и битумах Урало-Поволжья позволяет:

- 1) выделить среди каустобиолитов две генетические группы;

2) констатировать отсутствие далеко зашедших процессов окисления в асфальтитах Садков и р. Сызранки и установить генетические различия между этими каустобиолитами;

3) получить указания по передвижению нефти по пласту в районе прикамских месторождений среднего карбона.

В заключение отметим, что исследование состава золы нефтей в полном объеме (а не ограниченное только узкой группой элементов) представляет большой интерес и может оказаться весьма полезным при изучении генезиса природных каустобиолитов.

Институт горючих ископаемых
Академии Наук СССР

Поступило
19 X 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина, И. И. Ромм, ДАН, XXXII, № 6 (1941).
² И. Ромм, Диссертация, Фонды ИГИ АН СССР, 1944. ³ W. Ramsay, J. Inst. Petr. Technol., 10, No. 41 (1924). ⁴ W. B. Shier, Ind. Eng. Chem., 23, No. 10 (1931). ⁵ А. П. Виноградов, Сб. «Академику Вернадскому», т. 1, 1935. ⁶ Н. А. Орлов и В. А. Успенский, Минералогия каустобиолитов, 1936.