

С. М. КАТЧЕНКОВ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ ЗОЛЫ НЕФТЕЙ

(Представлено академиком С. И. Мионовым 12 VII 1948)

Согласно данным С. С. Наметкина ⁽¹⁾ следующие элементы входят в состав золы нефти: S, O, N, V, P, K, Ni, J, Si, Ca, Fe, Mg, Na, Al, Mn, Pb, Ag, Au, Cu, Ti, U, Sn, As. Некоторые золы нефтей содержат сравнительно большие концентрации металлов. Часть металлов находится в нефти в виде металлоорганических комплексов, т. е. связана с химическими свойствами элементов и теми веществами, из которых образовалась нефть ⁽²⁾.

Изучение химического состава золы нефтей имеет большое значение для генезиса нефти и для корреляционных целей. По определению элементов в золах нефтей имеется очень мало данных, да и то главным образом для отдельных элементов, которые встречаются в значительных концентрациях ⁽³⁾.

В связи с работами, ведущимися во Всесоюзном нефтяном научно-исследовательском геолого-разведочном институте по генезису нефти, нами были спектрально изучены золы нефтей из 54 скважин различных районов Союза: Средней Азии, Эмбы, Ухты, ТАССР, Грозного и Крыма.

Для приготовления золы бралось от 0,5 до 1 л нефти, из которой путем продолжительного отстаивания удалялась вода, затем ряд нефтей промывался дополнительно дистиллированной водой для удаления возможно оставшихся солей от нефтяных вод и разбавленная чистым бензином нефть отфильтровывалась через бумажный фильтр для удаления механических примесей. Часть образцов золы (Эмба) была приготовлена на месте без фильтрования.

Отфильтрованная нефть выпаривалась в фарфоровых чашках на водяной бане и электрической плитке, после чего сжигалась в муфеле при $\sim 700^{\circ}$ С до озоления. Съемка спектрограмм производилась в чистых угольных электродах 6 мм в диаметре, в дуге постоянного тока при 8 А и 110 В, на кварцевом спектрографе ИСП-22.

Угольные электроды проверялись предварительно на присутствие примесей и загрязнений. Было установлено присутствие во всех электродах бора и в некоторых следов Са, Mg и Al, что учитывалось при определении концентрации этих элементов в золе. Для анализа, как правило, бралась навеска золы 20 мг, которая помещалась в нижний электрод, имевший отверстие глубиной 5 мм и диаметром 3 мм. Съемка производилась на пластинках „Изоорта“.

Рядом со спектром золы с помощью диафрагмы снимался спектр железа и спектр смеси, содержащей 21 элемент; на этой же пластинке снимались эталонные образцы, приготовленные на чистом кварцевом песке для полуколичественных и количественных измерений

Таблица 1

Данные спектрального анализа золы нефтей

Месторождение	Возраст	Число проб	As	Ag	Al	Am	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	Sn	Sr, %	Tl	V	Zn	Zr	
Ухта	Девон	4	-	-	⊖	-	■	+?	-	⊕	-	-	-	■	+	-	-	-	-	⊖	○	-	○	⊖	-	-	-	-	0,03	+	⊕	-	-		
ТАССР	Карбон	4	-	-	⊖	-	○	-	-	⊕	-	-	+	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	○	■	-	-	-	-	0,09	■	⊖	-	-		
Сагиз	Мел, юра	15	-	-	⊖	-	○	-	-	⊕	-	-	○	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	⊕	■	-	-	-	0,18	■	○	-	-	-		
Кулсары	То же	15	-	-	⊖	-	○	-	-	⊕	-	-	○	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	⊕	■	-	-	-	0,2	■	○	-	-	-		
Косчыгал	»	8	-	-	-	-	-	-	-	⊕	-	-	○	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	⊕	■	-	-	-	0,18	■	○	-	-	-		
Шор-су	»	2	-	-	○	-	■	-	-	⊕	-	-	-	-	+	-	-	-	-	⊖	■	-	⊕	■	-	-	-	-	-	○	-	-	-		
Анджан	Третич.	4	-	-	⊖	-	○	-	-	⊕	-	-	-	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	⊕	■	-	-	-	-	0,5	-	○	-	-	-	
Палванташ	»	3	-	-	⊖	-	○	-	-	⊕	-	-	○	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	⊕	■	-	-	-	-	0,3	○	○	-	-	-	
Небит-даг	»	1	-	-	+	-	+	-	-	+	+	+	○	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
Крым	»	4	-	-	⊖	-	■	-	-	⊕	-	-	○	○	+	-	-	-	-	⊖	○	-	⊖	○	-	-	-	0,2	+	○	○	-	-	-	-
Грозный	»	1	-	-	+	-	+	+?	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	○	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-
США, проба 12		1	+	-	+	-	○	-	+	⊕	-	-	■	+	⊕	-	-	?	○	⊕	+	?	⊕	⊕	○	+	+	■	+	⊕	⊕	+	+	-	-
США, проба 4		1	-	-	⊕	-	■	-	-	⊕	-	-	○	○	⊕	-	-	?	■	⊕	+	?	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+	+	-	-	-

Обозначения: ⊕ — 3% и больше; ⊖ — 1—3%; ⊙ — 0,1—1%; ○ — 0,01—0,1%; ■ — 0,01—0,1%; □ — 0,01—0,001% и меньше; + присутствует; — отсутствует.

с концентрацией элементов 3; 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003 и 0,001%.

Качественные определения производились по последним линиям соответствующих элементов сравнением с эталонными спектрограммами или измерением по спектру железа на измерительном микроскопе МИР-II. Количественные измерения на ряд элементов производились на фотоэлектрическом микрофотометре МФ-I, с учетом фона и визуальным сравнением с эталонными образцами с помощью лупы.

Качественный анализ был произведен на 32 элемента.

Результаты спектрального анализа приведены в табл. 1.

В тех случаях, когда имелась не одна проба, а несколько, в таблице даются средние результаты по всем пробам. Количество золы из месторождений Небит-дага и Грозного было меньше 20 мг, поэтому для них приводятся только качественные результаты. В конце таблицы помещены спектральные определения из двух скважин для золы нефтей США (5).

Как видно из таблицы, золы всех нефтей, независимо от месторождения и возраста, состоят в основном из одних и тех же элементов: Ca, Mg, Na, Al, V, Fe, Ni, Cu, Sr, Mn, Ba, Si, не считая элементов S, O, N, J, которые не могут быть определены нашим методом. Из остальных элементов наиболее часто присутствуют Sr и Ti, а в отдельных нефтях Sn, Pb, Mo, Co и, вероятно, Be и Bi. Элементы K, P и Li, возможно, и присутствуют, но ввиду малой чувствительности линий этих элементов в ультрафиолетовой области нами не были обнаружены. Что касается элементов Ag, Au, As, Cd и Zn, на присутствие которых есть указание в литературе, то они нами не обнаружены ни в одной из исследованных зол.

Рассматривая данные, полученные нами, в зависимости от возраста нефти, можно подметить по отдельным элементам определенные закономерности в изменении концентрации. Так, с увеличением возраста нефти увеличивается концентрация V и Ni и уменьшается концентрация Sr, причем не исключены незначительные колебания в зависимости от района. Изменения концентрации для V от возраста были установлены ранее (2,4), наши данные их подтверждают.

Мы считаем необходимым отметить еще элемент Sr, для которого наблюдается характерное изменение с возрастом нефти. Для Sr концентрация увеличивается от более древних нефтей к более молодым. По нашим количественным определениям для девона, карбона, мелаяуры и третичных отложений, наблюдается соотношение приблизительно, как 1:3:6:9. Поэтому мы считаем, что Sr, наряду с V, может служить для корреляционных целей при суждении о возрасте нефти.

Для отдельных нефтей характерными могут быть элементы Sr, Mn, Fe, Mo, Sn, Pb, Be, Bi и др.

Более детальные качественные и количественные исследования элементов различных нефтей спектральным анализом, как видно из наших данных, могут служить критерием происхождения нефти, что имеет большое практическое значение для нефтяной геологии.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт
Ленинград

Поступило
6 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Наметкин, Химия нефти, 1939. ² А. П. Виноградов, Сборн., посвящ. акад. В. И. Вернадскому, 1, 145 1936. ³ Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина и И. И. Ромм, ДАН, 32, № 6 (1941). ⁴ Л. А. Гуляева, ДАН, 48, № 1 (1945). ⁵ J. E. Nockford, Chem. News, 144, Nos. 3745-50 (1932).