

ГЕОХИМИЯ

С. М. КАТЧЕНКОВ

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ЗОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НЕФТИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 28 XI 1950)

В работе ⁽¹⁾ были сообщены полуколичественные данные о составе 53 проб золы нефтей из ряда районов Советского Союза. В данной статье сообщаются результаты дальнейших исследований зольных элементов.

157 проб нефтей было собрано из различных районов Советского Союза *. В лаборатории была произведена очистка нефти от механической примеси (фильтрованием через бумажные фильтры) и озоление. Зольность нефтей колебалась от 0,001 до 0,05%, но большинство нефтей имело зольность порядка 0,01%.

Изучение состава золы производилось методом спектрального анализа. Съемка спектров производилась на кварцевом спектрографе ИСП-22 в области от 6000 до 2200 Å. Источником света служила дуга постоянного тока с угольными электродами, а в отдельных случаях с медными электродами. Количественные определения производились сравнением с эталонными пробами, приготовленными с основой на спектрально чистом кварцевом порошке. Этalonы имели концентрации 3; 1; 0,5; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001%. В эталоны были введены элементы, обнаруженные качественно в золах нефтей. Количественные определения производились визуально и фотометрированием на микрофотометре МФ-1. Навеска пробы бралась 20 мг. Этalonы снимались на каждой пластинке рядом с пробами.

Результаты определения состава золы нефтей представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены по отдельным районам качественные результаты, под каждым элементом указано число проб, в которых обнаружен данный элемент. Эта таблица показывает, как часто встречаются отдельные элементы в нефтях различных районов месторождения, в зависимости от возраста нефти. В табл. 2 приводятся средние количественные данные отдельно для каждого района, так как поместить все 157 проб не представляется возможным. В конце табл. 2 приведены химические анализы золы нефтей по литературным данным ⁽²⁾.

Концентрация элементов, по нашим данным, в изученных пробах колеблется в следующих пределах: Ca 0,5—>3%; Mg 0,1—3%; Na 0—>3%; Sr 0—1%; Ba 0—1%; Al 0,3—3%; Ni 0—2%; Mn 0—0,1%; Cu 0,001—0,5%; Ti 0—0,1%; Cr 0—0,3%; Co 0—1%; Sn 0—0,05%; Pb 0—0,5%; Mo 0—0,03%; K 0—0,01%; V 0—>3%.

Если сравнить полученные нами результаты с данными, опублико-

* Нефти собраны: по Туркмении — А. В. Дановым, по Фергане — Н. К. Трифоновым, по Эмбе — Н. И. Богородицкой, по Бугурсланскому району — Г. С. Порфириевым.

Таблица 1

Элементы, обнаруженные качественно в золах нефтея

Месторождение	Возраст	Число проб	Элементы																		
			Са	Mg	Na	K	Sr	Ba	Fe	Al	V	Ni	Cu	Mn	Cr	Co	Tl	Sn	Pb	Mo	В
Ухта	Девон	3	3	3	2	—	1	3	3	3	3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	3
ТАССР	Карбон	4	3	4	4	—	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—	—	—	—	—	4
Бугуруслан	Пермь	5	5	5	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—	—	—	5
Эмба	Мел-юра	33	33	33	33	—	33	33	33	33	33	31	27	29	12	—	—	—	—	—	7
Ферганы	Третичн.	10	10	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	10	7	—	—	—	—	—	33
Туркмения	»	93	93	93	93	—	88	74	93	93	93	87	93	93	67	89	58	10	10	10	40
Крым	Грозный	5	5	5	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—	—	93
Дагестан	»	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5
Сахалин	»	2	2	2	2	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Примечание. В, Ве, Zn, Ag, Li, Zr не обнаружены.

Таблица 2

Среднее содержание элементов в золах нефтея Советского Союза в вес. %

Месторождение	Возраст	Число проб	Элементы																			
			Са	Mg	Na	Sr	Ba	В	Al	Fe	V	Ni	Mn	Cu	Tl	Cr	Co	Sn	Pb	Mo	К	О
Ухта	Девон	3	>3	1	0,1	0,03	0,04	—	0,4	+2	>3	1	0,020,0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Бугуруслан	Пермь	5	>3	1	1	0,1	0,05	—	1	>3	0,1	0,1	0,020,0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Эмба	Мел-юра	33	>3	1,5	3	0,2	0,1	—	1	>3	0,25	0,3	0,050,0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—	+
Фергана	Третичн.	10	>3	2	3	0,3	0,03	—	1	>3	0,2	0,4	0,080,0,03	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	+
Туркмения	»	93	>3	1,5	3	0,4	0,3	—	1	>3	0,02	0,3	0,50,0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	+
Крым	»	5	>3	2,5	1	0,2	0,01	—	0,4	>3	0,02	0,50,0,08	0,080,0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	+
Дагестан	»	1	>3	3	0,5	—	0,01	—	3	>3	0,3	0,50,0,05	0,050,0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	+
Сахалин	»	2	>3	3	1,5	—	—	—	3	>3	0,3	0,50,0,05	0,050,0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	+
			СаO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SO ₃													
Сызрань (2)	»	1	5,20	2,73	4,11	19,48	26,04	15,79	16,45	89,50												
Ставрополь (2)	»	1	26,03	0,33	4,65	2,04	6,97	21,40	38,42	99,54												

ванными в литературе для других районов Советского Союза и некоторых зарубежных стран, то увидим, что в золах других месторождений встречаются такие же элементы. С. А. Боровик качественно-спектральным анализом обнаружил в золе: чусовской нефти Ni, Na, Ag, Ca, Al, Cu, Zn, Ba, Ti, Fe, Sn, Pb; ишимбаевской нефти Ni, Zn, Al, Ba, Cu, Ti, Ag, Sn, Pb, Mn, Fe, Ca, Co (3). Д. И. Зульфугарлы (4) обнаружил в бакинских нефтях Na, K, Cu, Ag, Mn, Fe, Co, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ga, Ti, Sn, Pb, V, As, Bi, Cr, Mo, N. Спектрально в германской нефти обнаружены элементы Fe, Ca, Mg, Al, Ba, Cu, Na, Si, Sn, Co, Cr, Ge, Mn, Pb, Ti, V, Zn, Be, Cd; в мексиканской нефти Si, V, Ni, Sn, Pb, Ca, Mg, Fe, Al, Na, Ti, Au (2).

Химические анализы золы нефтей различных стран показывают следующие концентрации элементов: SiO_2 0,75 — 60,49%; Fe_2O_3 6,7 — 48,87%; Al_2O_3 4,11 — 38,82%; MgO 0,24 — 4,26%; CaO 0,68 — 26,03%; Na_2O 0 — 30,8%; V 0 — 36,6%; Ni 0 — 15,8%; MnO 0,04 — 0,47%; K_2O 0 — 1,83%; Li_2O 0 — 0,16%; P_2O_5 0 — 5,53%; SO_3 0,87 — 38,12%; Cl 0 — 4,64%; элементы P, K, Li, Cl встречаются очень редко только в единичных пробах.

На основании всех имеющихся данных о составе золы нефтей можно расположить ряд элементов по степени концентрации и встречаемости: C, H, S, O, N, Fe, (V), Ca, Mg, (Si), Al, V, Ni, Cu, Mn, Sr, Ba, B, Co, Zn, Mo, Pb, Sn, (Na), K, P, Li, Cl, Be, Bi, Ge, Ag, As, Ga, Au. Мы включили в этот ряд также элементы органической части нефти C, H, N. Элементы, поставленные в скобки (V, Si, Na), содержатся в значительных концентрациях, но не во всех нефтях. Последние 8 — 10 элементов встречаются редко. Первые 25 элементов являются почти постоянными компонентами всех нефтей.

Распределение элементов в приведенном ряду отвечает фактическому составу и может быть объяснено только на основе биогенной гипотезы о происхождении нефти и золы. Нельзя объяснить этот ряд, исходя из гипотезы Энглера, который считает, что зольные элементы попадают в нефть в процессе взаимодействия нефти с породами. Если бы состав золы зависел от вмещающих пород, то в одних нефтях мы находили бы одни элементы, характерные для данных пород, а в других их не находили бы, но этого не наблюдается. Во всех нефтях мы наблюдаем общую закономерность, выражющуюся в присутствии в них всех биогенных элементов, на которые указал акад. В. И. Вернадский (5). Составленный мною ряд для нефти и золы отличается от ряда В. И. Вернадского для среднего содержания живого вещества по распределению элементов, но это вполне закономерно, так как при образовании нефти из захороненного органического материала могут легко удаляться с водой (вода в живом веществе составляет 60 — 95%) некоторые элементы, находящиеся в виде легко растворимых солей. Эти элементы уже не войдут в состав нефти в тех соотношениях, в которых они находились в живом веществе. В нефть войдут элементы, соединения которых наиболее устойчивы; при этом образуется качественно новое вещество — нефть, поэтому и количественные соотношения будут другие. Углерод в нефти составляет 85 — 87%, водород 11 — 13%, сера до 3%, кислород до 0,5%, зольные элементы до 0,001 — 0,05%.

Значительные количественные колебания зольных элементов зависят от минеральной части растительного и животного мира, послужившего материалом для нефти. Эти колебания особенно резки для элементов группы металлов. Известно, что некоторые живые организмы и растения концентрируют отдельные элементы из мертвой природы в 100 — 1000 раз и более. В. И. Вернадский указывает, что в некоторых организмах может содержаться больше 10 вес. %: C, Ca, Al, Fe, Si, Mg, Ba, S, Sr, P, Mn?; от 1 до 10%: Si, Al, Fe, Mn, Mg, K, Na, Cl, Zn, P, Br, J и, вероятно, Cu и V. Известно, что зола каменных углей обогащена Ge

до 2800 раз, В до 1000, Мо до 40. Элементы Mg, Na, Cl живыми организмами концентрируются в малой степени ⁽²⁾. Этими фактами объясняется, что одни элементы концентрируются нефтями (группы биогенных металлов), содержание их колеблется в зависимости от возраста нефти, территории; другие не концентрируются, поэтому они остаются постоянными во всех золах (магний). Если бы этого не было, то в золах нефей мы находили бы элементы, наиболее распространенные в осадочных породах и водах (Na, Co, Mg, K), но этого не наблюдается.

Все вышеизложенное подтверждает слова В. И. Вернадского, что «нефть, каменный уголь, торф, битуминозные сланцы, зарождаются в своих соединениях еще в организмах» ⁽⁵⁾. Действительно, в состав каменных углей и золы входят те же элементы, что и в воды нефти, только в несколько иных соотношениях ⁽⁶⁾. Изучение спектров поглощения нефти показало, что некоторые элементы группы металлов находятся в нефти в виде ванадиевого, никелевого комплексов, а возможно, также и железного ⁽⁷⁾. Не исключено, что ванадий и другие элементы попали в нефть в момент ее зарождения из органического материала.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что зольные элементы нефти не являются случайной примесью, а попали из того органического материала, из которого образовалась нефть, т. е. большинство из них имеет первичное происхождение. Они отражают как в нефти, так и в угле химический состав минеральной части растительного и животного мира той эпохи и территории, где образовалась нефть. Это не исключает, что некоторые элементы, легко растворимые и подвижные, могли при образовании нефти не попасть в ее состав, а в дальнейшем могли быть сорбционно извлечены из окружающих пород и вод.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт

Поступило
18 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Катченков, ДАН, 62, № 3 (1948). ² М. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, 1948. ³ И. Я. Постовский, Химия тверд. топлива, 6, № 5 (1935). ⁴ Д. И. Зульфугарлы, Доклады АН АзербССР, 6, № 3 (1950). ⁵ В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1937. ⁶ В. А. Зильберманн, А. К. Русанов и В. М. Кострыкин, Сборник, 50-летия научной и педагог. деятельности акад. В. И. Вернадского, 1, 1936. ⁷ Е. А. Глебовская и М. В. Волькенштейн, ЖХХ, 18, в. 8 (1948).