

С. М. КАТЧЕНКОВ

**О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ НАКОПЛЕНИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТИ И КАМЕННОМ УГЛЕ**

(Представлено академиком С. И. Мирновым 31 VII 1952)

Нефти и каменные угли содержат минеральную часть, которая остается в виде золы после их сжигания. Зола нефти и каменного угля подразделяется на внутреннюю и внешнюю золу. Внешняя зола отражает те механические примеси, которые попадают в нефть и сравнительно легко могут быть удалены фильтрованием и промыванием водой. Эта зола не представляет особого интереса и мы не будем ее касаться в данной статье.

Под внутренней золой подразумеваются те минеральные компоненты, которые находятся во взаимосвязи с органическими компонентами нефти или угля и не могут быть удалены механическим путем. Состав этой части минеральных примесей как угля, так и нефти представляет научный и практический интерес в связи с генезисом нефти. Зольность большинства нефтей порядка 0,01% и редко больше — главным образом в сильно смолистых нефтях.

Зольность каменных углей сильно колеблется. Так, для донецких углей различных типов она составляет 0,66—28,7%, в среднем 3—5% (1), для антрацитов Германии, Англии, США от 0,8 до 4% (2, 3). Состав золы каменных углей складывается из минеральных веществ исходной растительности и механических примесей осадочных пород, отлагавшихся одновременно с последней.

Для углей, не загрязненных механическими примесями, зольность часто не превосходит 1%; ее обычно рассматривают как золу исходных растений. Однако элементарный состав золы многих углей (особенно содержание малых элементов) сильно отличается как от золы растений, так и от состава сопутствующего углям кластического материала осадочных (подстилающих и покрывающих) пород. Это было показано в работах по изучению состава золы самых различных углей (1-4). Наибольшее количество редких элементов содержится в малозольных углях.

Причинами, способствующими накоплению редких элементов в углях, являются: 1) жизнедеятельность растительных организмов, 2) процессы обогащения при образовании угля, 3) обогащение под влиянием водных растворов, циркулирующих в готовом углестом веществе. Золой углей содержат меньше растворимых и подвижных элементов и их соединений, чем зола растений, так как некоторые из них вымываются после захоронения органического вещества, в связи с чем содержание трудно растворимых элементов увеличивается в 10—20 раз (см. табл. 1). Однако, как видно из табл. 2, накопление некоторых элементов возрастает в сотни и тысячи раз. Такое накопление элементов в углях связывается, главным образом, с циркуляцией в них водных растворов, из которых извлекаются многие элементы вследствие адсорбции, с восстановительным действием угля, с осаждением сульфидов тяжелых металлов

Таблица 1

Состав золы ископаемых органических веществ

Элемент	Лито-сфера	Буковского дерева (*)	Торфа (*)	Русских углей (*)	Силезских углей (*)	Нефтей разл. стран	Кавказские нефти	Ставропольск. нефть (*)	Сызранская нефть (*)	Коэффициенты обогащения							
										2-1	3-1	4-1	5-1	6-1	7-1	8-1	9-1
Si	27,6	0,9	6,5	15,0	13,7	8,0	7,0 ⁽⁵⁾	2,2	1,96	0,03	0,23	0,54	0,5	0,3	0,25	0,08	0,07
Al	8,8	—	5,4	16,0	12,0	7,0	0,5	1,2	10,3	—	0,6	1,8	1,4	0,8	0,06	1,2	1,2
Fe	5,1	0,75	32,5	12,9	13,0	17,0	52,0 ⁽⁶⁾	5,0	18,0	0,15	6,4	2,5	2,5	3,3	10	3,5	3,5
Mn	0,09	3,7	—	0,55	0,95	0,06	0,05	—	—	4,1	—	6,0	10	0,7	0,6	—	—
Mg	2,1	7,2	2,9	1,0	1,5	1,5	4,5	0,2	1,7	3,4	1,4	0,5	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8
Ca	3,6	20,0	5,0	1,2	4,0	6,0	4,0 ⁽⁵⁾	18,0	4,0	5,5	1,4	0,3	1,1	1,6	1,1	1,1	1,1
Na	2,64	1,4	0,5	—	—	3,0	≥1	—	—	0,5	0,46	—	—	—	—	—	—
K	2,6	25,0	9,6	—	1,6	0,5	+	—	—	9,6	0,2	0,8	0,3	1,1	1,1	—	—
S	0,1	1,2	1,2	0,16	4,3	8	+	13,7	6,4	1,2	3,4	1,6	43	8,0	—	—	64

при взаимодействии углей с серой и щелочными карбонатами. Отсюда видно, что минеральные элементы ископаемых углей обязаны не только накоплению их в исходных живых организмах, но и последующим процессам в стадии образования углей и геохимической истории их в земной коре.

В нефтяной золе содержится до 30—50 элементов (4-7). Основными элементами минеральной части нефти, так же как и углей, обычно являются ведущие элементы осадочных пород (5), однако исследования последних лет показывают, что такие элементы как ванадий, никель и другие металлы могут составлять до 50% золы (8), в то время как в осадочных породах, вмещающих нефть, они содержатся в сотых и тысячных долях процента. Концентрация малых элементов в золах нефтей, например третичного возраста Советского Союза, обычно одного порядка, но резко изменяется для палеозойских нефтей (ср. табл. 1, содержание V и Ni). Обычные элементы осадочных пород Si, Al, Mg, Na, K, кроме Ca и Fe не дают таких резких колебаний: в золах нефтей их в среднем содержится меньше, чем в осадочных породах (см. табл. 2).

В табл. 2 приведены средние и максимальные концентрации элементов в золах нефтей и каменных углей. Данные о концентрации элементов в нефтяной золе, поставленные в скобки, заимствованы из литературных источников (5, 8); остальные получены как средние из 185 проб нефтей основных месторождений Советского Союза методом спектрального количественного анализа. Коэффициенты обогащения выведены по отношению к содержанию каждого элемента в литосфере. Для V и Ni приведены в табл. 2 дополнительно средние данные для палеозойских нефтей V(1) и для третичных Ni(3).

Таблица 2

Среднее и максимальное содержание элементов в золах каменных углей и нефти в процентах и коэффициенты обогащения по отношению к литосфере

Элемент	Средн. содерж. в литосфере	Средн. содерж. в золе углей	Максим. содерж. в золе углей	Коэффициенты обогащения		Средн. содерж. в золе нефтей	Максим. содерж. в золе нефт.	Коэффициенты обогащения	
				средн.	максим.			средн.	максим.
O	47,2	—	—	—	—	(44)	—	~1	—
Si	27,6	3,3	33	0,12	1,2	(8)	(28)	0,34	1
Al	8,8	1,6	22	0,2	2,5	(7)	(22)	0,8	2,5
Ca	3,6	35,6	40	10	11,1	(6)	(19)	1,6	5,3
Mg	2,1	4,8	7	2,3	3,3	(1,5)	(3)	0,7	1,5
Na ⁺	2,1	—	—	—	—	1,5	3	0,7	1,5
Na	2,64	2,3	13	0,8	5	(3)	(9)	1,15	3,4
k	2,64	—	—	—	—	2	3	0,8	—
K	2,6	0,2	0,5	0,08	0,2	(0,5)	(1,5)	0,2	0,58
Sr	0,04	—	—	—	—	0,1	0,5	2,5	12,5
Ba	0,05	—	6	—	120	0,06	0,3	1,2	6
S	0,1	—	13	—	130	(8)	(15)	80	150
Fe	5,1	10,7	41,0	2,1	8	(17)	(66)	3,3	13
Ti	0,6	—	16	—	27	0,03	0,1	0,05	0,16
V	0,015	0,05	4,4	3,3	293	(1,4)	(36)	93,3	2400
V ₍₁₎	0,015	—	—	—	—	(15)	36	1000	2400
V ₍₂₎	0,015	—	—	—	—	0,2	—	13,3	—
Cr	0,02	—	—	—	—	0,02	0,1	1	5
Mn	0,09	0,35	2,2	4	24,4	0,06	0,3	0,7	3,3
Co	0,003	0,03	0,15	10	50	0,01	0,5	3,3	166
Ni	0,008	—	8,0	—	1000	(1,0)	(15)	125	1850
Ni _(a)	0,008	—	—	—	—	0,5	3	62	—
Cu	0,01	—	—	—	—	0,08	(1,2)	8	120
Zn	0,005	—	1	—	200	0,001	0,5	0,2	100
Sn	0,008	0,02	0,05	2,5	6	0,005	0,5	0,6	62
Pb	0,00016	—	0,1	—	625	0,002	0,3	12,5	1875
Mo	0,0003	0,02	0,05	6,6	165	—	0,01	—	33
Ag	0,00001	—	0,005— —0,001	—	5000— —1000	—	0,01	—	10000
B	0,0003	—	0,3	—	1000	0,005	0,3	17	1000
Zr	0,02	—	0,5	—	26	—	0,01	—	0,5

Эти данные для нефтяной золы необходимо рассматривать как ориентировочные, подобно тем средним содержаниям, которые даются В. М. Гольдшмидтом для золы каменных углей (2, 3), приведенных в табл. 2 (для V средние данные для золы углей СССР (1)). Сравнение средних и максимальных концентраций элементов в золах углей и нефтей показывает наличие общих закономерностей в накоплении редких элементов в них. Основные элементы осадочных пород, как в золах углей, так и нефтей, имеют небольшие коэффициенты обогащения, от 1 до 5 и ниже, в то время как элементы V, Ni, Co, Cu, Pb, Sn, Zn, B, Ag имеют коэффициенты обогащения от 10 до 1000 и больше. Такое совпадение указывает на вероятное наличие общей причины. Мы указали выше на процессы, ведущие к накоплению минеральных элементов в каменных углях. По вопросу о происхождении зольных элементов нет единого взгляда. Одни исследователи считают, что минеральные элементы нефти отражают состав минеральной части исходного органического материала, из которого образовалась нефть; другие — что эти элементы попали в нефть из осадочных пород в начальный этап ее образования, третьи — что они являются механической примесью окружающих пород, четвертые — что они обязаны микробиологическим процессам и т. п.

Нам кажется, что процесс накопления минеральных элементов нельзя рассматривать односторонне. Живое вещество, послужившее источником

нефти, претерпело после захоронения ряд количественных изменений в своем составе, выразившихся в первую очередь в накоплении различных соединений углерода с Н, О, N, S. При этом, повидимому, удалялись, помимо воды, наиболее подвижные, легко растворимые соединения некоторых элементов (Na, K, Ca, Mg, P). Одновременно шло накопление мало растворимых элементов группы железа и других. Попутно могло итти дополнительное накопление тяжелых металлов в органическом веществе, создающем восстановительную среду, из окружающих пород и водных растворов. В результате количественных и качественных изменений органических и минеральных веществ в захороненном веществе образуется нефть. Это качественно новое вещество по своим усредненным специфическим свойствам отличается от исходного органического вещества. В своей дальнейшей истории нефть может изменять в какой-то степени свой элементарный минералогический состав в зависимости от присущих ей физико-химических свойств, например, дополнительно концентрировать V, частично Ni и другие элементы. Эти физико-химические свойства в отношении накопления элементов являются общими для нефтей и каменных углей. В. А. Зильберминцем, А. К. Русановым и В. М. Кострикиным⁽¹⁾ было показано, что в двух образцах угля из одного и того же пласта оказалось содержание V₂O₅ в одном образце 8,64% при зольности 1,79%, в другом 8,79% при зольности 4,78%, т. е. во втором образце содержание V при учете зольности почти в 3 раза больше, чем в первом. Указанное обогащение угля авторы объясняют способностью углистого вещества связывать элементы из циркулирующих водных растворов. В. М. Гольдшмидт⁽²⁾ объясняет этими причинами накопление германия в некоторых углях. Известно, что минеральные элементы концентрируются с асфальто-смолистыми компонентами нефти. Последние состоят из кислых и нейтральных соединений. Кислые фракции смол выделяются спиртобензолом, нейтральные — бензолом и петролейноэфирными растворителями. Нами было установлено, что ванадий концентрируется преимущественно с кислыми компонентами смол, элементы Ni, Fe, Cu, Mn встречаются более или менее равномерно в различных компонентах, но несколько больше в нейтральных (особенно Ni). Щелочные и щелочноземельные элементы не показывают определенной приуроченности к отдельным фракциям. Медь больше концентрируется в смолах, меньше в асфальтенах. Повышенная приуроченность какого-либо элемента к кислым компонентам нефти может являться причиной последующего значительного накопления этого элемента в нефти (например, в палеозойских нефтях Второго Баку значительно больше V по сравнению с третичными). Таким образом, мы считаем, что накопление малых элементов тяжелых металлов в нефтях происходит как за счет исходного органического вещества, так и за счет вторичных процессов, от взаимодействия с водными растворами после образования нефти.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт

Поступило
28 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Зильберминц, А. К. Русанов, В. М. Кострикин, Сборн. акад. В. И. Вернадскому, 1, 1936. ² В. М. Гольдшмидт, Сборн. статей по геохимии редких элементов, 1938. ³ Д. Тиссен, Химия твердого топлива, 1, 1951. ⁴ С. М. Катченков, ДАН, 61, № 5 (1951). ⁵ А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, 1948. ⁶ С. М. Катченков, ДАН, 76, № 4 (1951); 67, № 3 (1949). ⁷ С. М. Катченков, ДАН, 62, № 3 (1949); 65, № 5 (1949); 61, № 5 (1948). ⁸ Д. И. Зулъфугарлы, Докл. АН Азерб.ССР, 5, 6 (1949). ⁹ А. П. Виноградов, Сборн. акад. В. И. Вернадскому, 1, 1936.