

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

Ф.Р. Бабаев<sup>1</sup>, Г.С. Мартынова<sup>2</sup>, Р.Г. Нанаджанова<sup>2</sup>, А.Э. Ализаде<sup>2</sup>

1 – Азербайджанский Технический Университет, г. Баку;

2 – Институт нефти и газа НАНА, г. Баку

e-mail: [raxile\\_scorpion@inbox.ru](mailto:raxile_scorpion@inbox.ru)

Углеводородный состав нефтей изучается давно [1], тогда как толчок к изучению их микроэлементного состава (МЭ) дало обнаружение в золе нефтей ванадия и никеля.

Изучение МЭ в нефти позволяет решать ряд важных теоретических и прикладных проблем, определяющих стратегию поиска и разведки нефтяных и газовых месторождений, и представляет особый интерес для освещения вопроса о ее генезисе и решении спорных гипотез (биогенных и абиогенных) происхождения нефти.

Известно, что преобладающая часть всех микроэлементов, обнаруживаемых в нефти, связана с ее смолисто-асфальтовыми компонентами. Поэтому, определяя концентрации микроэлементов в нефтяных асфальтенах и смолах, можно получать почти полную картину распределения микроэлементов в сырой нефти.

Обширные сведения о содержании и распределении микроэлементов в нефтях, углях, осадочных породах, организмах и пластовых водах отражены в работе Д.И. Зульфугарлы [2].

Наличие микроэлементов в нефтях Д.И. Зульфугарлы объясняет тем, что при гибели растительных и животных организмов их останки обогащают морской ил ванадием, никелем, марганцем, кобальтом и другими элементами. Из морского ила указанные элементы попадают в нефть в начальный момент ее зарождения, т.е. организмы являются основным источником первичных микроэлементов в нефти [3].

Такого же мнения придерживается и С.А. Пунанова (1974 г.), считающая, что главным определяющим фактором является микроэлементный состав исходных для нефти органических веществ, которые поступают в осадок вместе с продуктами распада и преобразования организмов [4, 5].

По литературным данным известно, что высокосернистые и высокосмолистые нефти являются металлоносными. В них, как правило, преобладают ванадий и никель. К ним относятся нефти Казахстана, Татарии, Башкирии, республик Средней Азии. Азербайджанские нефти – малосернистые, и ванадия в них содержится мало. В их составе

наряду с другими металлами присутствуют щелочные и щелочно-земельные металлы: натрий, калий, рубидий, барий, кальций и стронций [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования нефтей месторождений Умбаки, Бибиэйбат, Локбатан, Кергез, Галмаз, Гарадаг (табл. 1, см. Приложение).

Было исследовано содержание элементов группы цветных и благородных металлов в нефтях.

Исследования микроэлементного состава образцов нефти проводились методом масс-спектро스코пии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP/MS «Perkin Elmer». Метод основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования. Пределы обнаружения для большинства элементов составляют  $<0,001$  г/г, линейный динамический диапазон достигает 8 порядков измеряемой величины и позволяет одновременно определять концентрации примесных элементов и основных компонентов пробы [6].

Подготовка к пробе анализируемого образца выполняется следующим образом: в течение нескольких минут исследуемая нефть тщательно перемешивается, отбирается навеска весом  $\sim 0,2-0,25$  г, растворяется в 10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и помещается в контейнер микроволновой печи «Berghoff». Озоление происходит при  $T=210$  °С и давлении 50 бар пошагово в течении 1,5 часа. По истечении указанного времени содержимое остужается и при соответствующем разбавлении бидистиллированной водой подается в прибор.

Измерения проводились при следующих операционных параметрах: поток распыляющего газа – 0.7 л/мин, плазмообразующий поток – 0,9 л/мин, охлаждающий поток – 17 л/мин, высокочастотная мощность генератора плазмы – 1050 Вт. Была проведена ежедневная проверка чувствительности прибора (согласно методике измерений) и установлена градуировочная зависимость для всей шкалы масс с применением пяти растворов, аттестованных по содержанию элементов (эталон):

1. Be, Bi, Ge, Co, In, Mg, Ni, Pb, U;
2. Ge, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb;
3. Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn;
4. Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te;

5. В, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Tl, Ü, Zr.

С помощью программного обеспечения масс-спектрометра по результатам измеренных интенсивностей стандартных растворов строилась зависимость интенсивности сигнала от концентрации и рассчитывалась концентрация элементов в реальных образцах. После измерения 10 анализируемых проб проводились измерения калибровочного раствора и в случае ощутимых отклонений выполнялась повторная калибровка.

Были получены данные по концентрациям как благородных, так и цветных металлов: Sn, Mn, As, Ba, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb,, Ti, V, Fe, Zn (табл. 2, 3, см. Приложение), Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Te, Ag (табл. 2).

В табл. 4 представлено содержание благородных металлов: Au, Ir, Pd, Pt, Rh и Ag.

Установлены некоторые закономерности распределения элементов в исследованных объектах. Для идентифицированных элементов семейства железа были построены концентрационные ряды:

Умбаки: Ni>Mn>Ti>Fe>Cr>Cu>V>Co

Бибэйбат: Fe > Ni > Co > Ti > V > Cr > Cu > Mn

Локбатан-1: Fe > Ni > Co > Cr > V > Mn > Ti > Cu

Локбатан-2: Fe > V > Ni > Cr > Co > Mn > Ti > Cu

Кергез: Fe > Ni > Cr > Cu > Mn > Ti > Co > V

Галмаз: Fe > Ni > Cr > Mn > Ti > V > Co > Cu

Гарадаг: Cu > Fe > Ni > Cr > Mn > Ti > Co > V

Показана возможность использования данных по микроэлементному составу для стратиграфической корреляции нефтенасыщенных пластов.

Как видно, концентрация перечисленных выше МЭ характеризуется весьма незначительными вариациями, а соотношение V/Ni для всех проб нефтей в основном <1, за исключением пробы Локбатан-2. Нефти этих месторождений являются железистыми за исключением двух месторождений Умбаки и Гарадаг, которые более обогащены Ni и Cu.

По массовой доле Ni уступает лишь Fe. Содержание Cr в исследуемых пробах нефтей варьируется от 1,8-4,126 мг/кг, минимальное содержание Cu и Co составляет 0,197 и 0,267 мг/кг соответственно.

Построены концентрационные ряды и для благородных металлов:

Умбаки: Ir>Ag>Pd>Rh>Pt

Бибизйбат: Ag>Ir>Pd>Rh>Pt

Локбатан-1: Ir>Pd>Ag>Rh>Pt

Локбатан-2: Ir>Pd>Ag>Rh>Pt

Кергез: Ag>Pd>Ir>Rh>Pt

Галмаз: Pd >Ir >Ag >Rh >Pt

Гарадаг: Ir > Pd > Rh, Ag > Pt

Концентрации указанных в таблице и гистограмме микроэлементов характеризуются очень маленькими значениями. Как видно из табличных данных, в этих месторождениях нет золота, но присутствует серебро, максимальное количество которого достигается в нефти месторождения Кергез. Вторым элементом по массовой доле является иридий (Умбаки), третьим – палладий (Кергез). Минимальное значение имеет платина.

На основании полученных данных построены гистограммы (рис. 1, 2, см. Приложение).

Подводя итог, можно полагать, что результаты исследований МЭ состава позволят создать геохимические паспорта указанных месторождений, сформированных в различных геохимических обстановках (месторождения Бибизйбат, Локбатан относятся к Абшеронскому НГР; Умбаки, Кергез, Галмаз, Гарадаг относятся к Нижне-Куруинской НГР).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Аишумов Г.Г., Эйвазова С.А., Степанян Т.С.* и др. Картоoteca Азербайджанских нефтей. Баку: Изд-во Акад. Наук Азерб. ССР. 1966. 68 с.
2. *Зульфугарлы Д.И.* Распределение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Баку. 1960. 230 с.
3. *Самедова Ф.И.* Нефти Азербайджана. Баку: Изд-во «Элм». 2011. 412 с.
4. *Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А.* Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: Недра, 2014. 181 с.
5. *Пунанова С.А.* Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра. 1974. 216 с.
6. *Мартынова Г.С., Максакова О.П., Нанаджанова Р.Г., Ализаде А.Э., Мухтарова Х.З.* East European Scientific Journal // Геология. 2016. № 9. С. 124–126.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

**Физико-химическая характеристика нефтей**

	$\rho_4^{20}$	Кинематическая вязкость, сст, при		Температура застывания, °С	Сера %	Смолы сернокислотные, % (б.в. мн.)	Смолы силикагелевые, %	Асфальтены, %	коксуемость	Парафин, %	Температура плавления парафина, °С	Кислотное число в мг КОН на 1 гр нефти
		20 <sup>0</sup> С	50 <sup>0</sup> С									
Бибэйбат	0,8775	18	7	-18дв.	0,20	20	6,5	0,12	1,95	0,76	52	1,48
Локбатан	0,9055	62	19	-20дв.	0,20	30	10	следы	2,96	0,91	54,5	1,99
Карадаг	0,8483	35,4	1,2	+17	0,19	9,0	5,0	0,13	0,92	13,8	16,81	-

Таблица 2

## Таблицы содержания микроэлементов нефтей (мг/кг)

Место-рождение	Горизонт	Фильтр	Скв. №	Mn	As	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Mo
Умбақы	I ҫокрак	660-609	311	21,365	0,26	12,635	2,104	4,126	3,777	1,268	0,399
Бибиэйбат	-	-	2888	0,769	0,402	6,981	1,984	1,18	1,156	0,422	0,209
Локбатан-1	VII <sup>a</sup>	967-900	1339	0,312	0,365	4,317	1,692	1,394	0	0,430	0,073
Локбатан-2	VII	804-800	1528	0,648	0,214	4,544	1,651	2,576	0,194	0,271	0,073
Кергез	V	550-479	313	1,169	0,157	4,808	0,709	2,46	1,955	0,299	0,082
Галмаз	VMQ	1944-1900	431	3,828	0,405	5,854	0,262	3,896	0,100	0,635	0,259
Гарадаг	V	1938-1908	501	2,578	0,482	2,5	0,527	3,23	21,11	0,517	0,299

Таблица 3

Таблицы содержания микроэлементов нефтей (мг/кг)

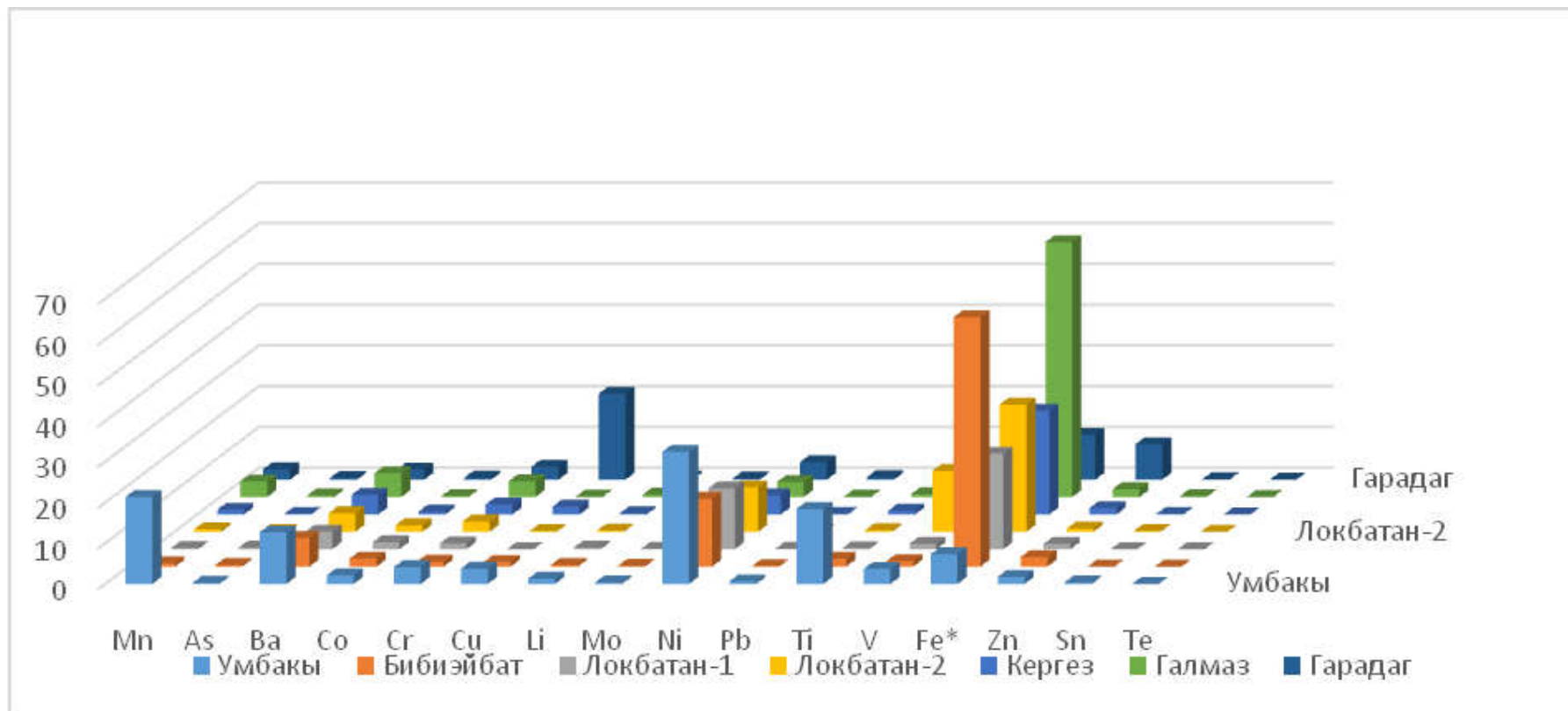
Место-рождение	Горизонт	Фильтр	Скв. №	Ni	Pb	Ti	V	Fe	Zn	Sn	Te	V/Ni
Умбақы	I ҫокрак	660-609	311	32,449	0,639	18,403	3,694	7,304	1,740	0,406	0	0,11
Бибиэйбат	-	-	2888	16,630	0,153	1,948	1,343	122,404	2,349	0,228	0	0,08
Локбатан-1	VII <sup>a</sup>	967-900	1339	14,906	0,071	0,245	1,323	23,424	1,288	0,099	0	0,08
Локбатан-2	VII	804-800	1528	10,930	0,244	0,405	14,962	31,200	0,781	0,180	0	1,36
Кергез	V	550-479	313	4,688	0,163	0,902	0,635	25,481	1,581	0,171	0,005	0,13
Галмаз	VMQ	1944-1900	431	0,134	0,757	0,435	125,122	1,949	0,193	0	0,11	
Гарадаг	V	1938-1908	501	0,655	0,662	0,369	10,983	8,718	0,152	0	0,08	

Таблица 4

## Содержание благородных металлов в нефтях (мг/кг)

№	Место-рождение	Гори-зонт	Фильтр	Скв. №	Au	Ir	Pd	Pt	Rh	Ag
1	Умбақы	I ҫокрак	660-609	311	0	0,300	0,036	0,008	0,013	0,053
2	Бибиэйбат	-	-	2888	0	0,026	0,013	0,001	0,004	0,101
3	Локбатан-1	VII <sup>a</sup>	967-900	1339	0	0,017	0,010	0,002	0,003	0,005
4	Локбатан-2	VII	804-800	1528	0	0,098	0,040	0,003	0,007	0,015
5	Кергез	V	550-479	313	0	0,033	0,110	0,004	0,005	1,458
6	Галмаз	VMQ	1944-1900	431	0	0,031	0,043	0,002	0,005	0,011
7	Гарадаг	V	1938-1908	501	0	0,015	0,010	0,002	0,004	0,004





\*Fe (Бибиэйбат)- 122,404, \*Fe (Галмаз)-125,122,

Рис. 1. Гистограмма сравнения МЭ в нефтях

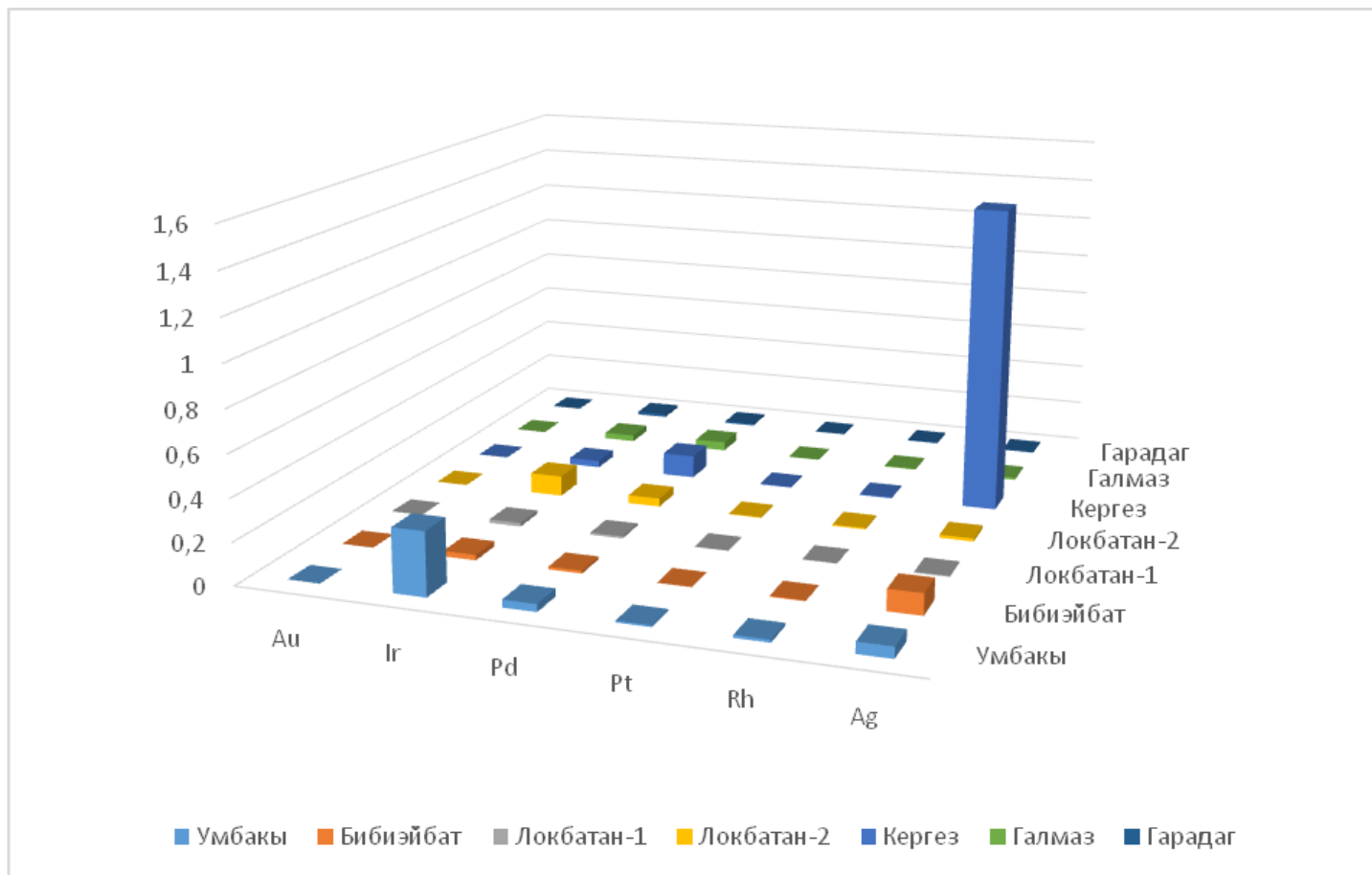


Рис. 2. Гистограмма содержания благородных металлов в нефтях