

А. А. КАРЦЕВ

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАУСТОБИОЛИТОВ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 21 I 1949)

При нефтепоисковых работах в ряде случаев требуется постановка массовых исследований органического вещества, присутствующего в горных породах. Основной целью подобных исследований является выяснение характера органического вещества и отнесение его к угольному или нефтяному ряду.

Но при существующей методике исследования анализ ничтожных количеств органических веществ, в которых они встречаются в горных породах, представляет большие трудности и требует значительной затраты времени. Необходимый выход должен быть найден на пути максимального упрощения существующей методики при обязательном требовании надежности ее результатов.

В этом направлении большой прогресс достигнут работами Л. В. Хмелевской⁽¹⁾, а также В. Н. Флоровской и В. Г. Мелкова⁽²⁾.

В основе пробирочного экстракционного метода Л. В. Хмелевской лежит «избирательная растворимость» природных органических веществ в различных растворителях, проявляющаяся в различной интенсивности окрашивания раствора, наблюдаемой визуальнo и фиксируемой колориметрически.

При всей своей простоте этот метод не обладает достаточной чувствительностью: в условиях, предлагаемых Л. В. Хмелевской, возможно определение органического вещества в количестве не менее 0,01 г на 1 мл растворителя. Кроме того, предлагаемые Л. В. Хмелевской⁽¹⁾ для суждения о природе органического вещества данные вызывают ряд сомнений (подразделение «масел» и «жидких углеводородов», отсутствие действия спирто-бензола на каменный уголь и т. д.).

Метод В. Н. Флоровской основан на определении интенсивности и оттенка люминесценции природных органических веществ при ультрафиолетовом облучении. Определение производится на целом куске породы, сухом или смоченном каплей хлороформа, а также в хлороформенных экстрактах и капиллярных вытяжках из них.

Интенсивность люминесценции зависит одновременно от двух неизвестных — от количества и от качества светящегося вещества. Поэтому она в общем случае не может служить надежным показателем ни того, ни другого. Кроме того, как показывают опыты, оттенки люминесценции также не являются надежными показателями природы светящихся веществ, к тому же определение их при простом визуальном наблюдении является слишком субъективным. Поэтому сходство или различие в люминесценции хлороформенных экстрактов различных горных пород не может решить вопроса о сходстве или различии в природе содержащегося в породах органического вещества.

В результате критического анализа рассмотренных методов мы пришли к выводу, что наилучшие результаты дает объединение обоих принципов. От метода Л. В. Хмелевской нами был взят принцип параллельной экстракции, дающий «спектр растворимости» вещества*. От метода В. Н. Флоровской нами взят принцип определения интенсивности люминесценции в применении к растворам малых концентраций, очень сильно повышающий чувствительность определений. Этот объединенный метод следует называть экстракционно-люминесцентным.

Нами были выбраны, как наиболее характерные, следующие 5 растворителей: 1) 2% КОН; 2) спирто-бензол ($C_2H_5OH + C_6H_6$); 3) хлороформ ($CHCl_3$); 4) бензол (C_6H_6); 5) петролейный эфир. Для исследования были взяты образцы каустобиолитов, указанные в табл. 1.

Навески исследуемых веществ (измельченных до порошка) брались по 2—3 г в пробирки, куда приливалось по 2—3 мл растворителя. Экстракция проводилась на холоду в течение 1—2 суток. Параллельно определялась люминесценция экстрактов (кроме щелочных, которые не люминесцируют). Для этого в пробирки брались навески по 2—3 мг на 2—3 мл растворителя и рассматривались под кварцево-ртутной лампой.

1000-кратное понижение концентрации производилось для устранения чрезмерной интенсивности люминесценции, мешающей различению разных концентраций. Это изменение концентрации было соответствующим образом учтено при установлении количественной характеристики.

Количественная характеристика (относительная) давалась по колориметрической шкале, приготовленной из растворов нефти в бензоле (нефть из шестого горизонта месторождения Нафталан), причем по интенсивности окраски 1 соответствует 0,0001% раствору нефти в C_6H_6 , 2—0,0004%, 3—0,002%, 4—0,01%, 5—0,05%, 6—0,25%, 7—0,5%, 8—1,0%, 9—2,0%, 10—4,0% и выше.

Эталоны 5—10 различаются при дневном свете, ниже 5 — лишь при ультрафиолетовом (при дневном свете они бесцветны).

Первая серия экстрактов (высокой концентрации) сравнивалась с эталонами 5—10 при дневном свете. Вторая серия экстрактов (низкой концентрации) сравнивалась с эталонами 1—5 при ультрафиолетовом свете. Полученные для второй серии показатели соответственно увеличивались.

Для всех экстрактов, кроме щелочных и наиболее концентрированных (эталоны 8—10), интенсивность люминесценции оказалась пропорциональна интенсивности окрашивания, наблюдаемой при дневном свете.

Без сомнения, примененная характеристика несовершенна, однако она дает возможность получить сравнимые величины для оценки избирательной растворимости исследуемых веществ.

Результаты исследования различных каустобиолитов приведены в табл. 1.

Полученные данные были обобщены для отдельных типов каустобиолитов. На рис. 1 дано их графическое изображение.

Конфигурации кривых на графике приняты за основные экстракционные характеристики каустобиолитов**. Они позволяют определенно различать вещества угольного ряда от веществ нефтяного ряда. Для первых максимальна растворимость в спирто-бензоле: в составе уголь-

* Следует отметить, что ввиду различия в интенсивности окрашивания растворов различными веществами (например, маслами и смолами) эта характеристика является условной.

** Разумеется, можно расположить растворители и в другом порядке; тогда конфигурации линий будут иные, но для каждого данного порядка расположения растворителей ход кривых полностью характеризует избирательную растворимость данных веществ.

Таблица 1

Экстракционные характеристики каустобиолитов

	Петрол. эфир	Бензол	Хлороформ	Спирто- бензол	2% КОН
Антрацит (Донбасс)	0	0	0	0	0
Каменный уголь (Минусс. басс.) . .	0	0	7	8	0
» » (Черемхово)	0	5	6	7	0
» » (Кузбасс)	0	6	6	7	0
» » (Болгария)	5	5	6	7	5
Бурый уголь (Украина)	4	7	7	8	9
» » (Мосбасс)	0	5	6	7	9
Богхед (Мосбасс)	0	0	5	5	0
» (Чарчик)	0	0	5	6	0
Гдовский горючий сланец	0	0	4	5	0
Асфальт (Самарская Лука)	9	10	9	8	0
» (Поволжье)	8	9	9	8	0
» (Татария)	8	9	9	8	0
Нефтеносный песчаник (Ярега) . . .	8	9	9	7	0
» » (Туймаза)	8	8	9	7	0
» » (Бузовны)	7	8	9	6	0
Нефть (Нафталан)	9	10	10	6	0

ных битумов преобладают смолы и воски растительного происхождения, поэтому очень мала растворимость в петролейном эфире. Для вторых

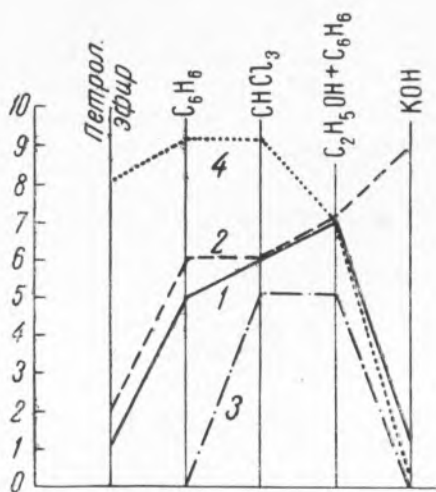


Рис. 1. 1 — угли каменные, 2 — угли бурые, 3 — богхеды, 4 — нефти и асфальты

максимальна растворимость либо в хлороформе, либо в бензоле: преобладают либо нефтяные масла, либо нефтяные смолы и асфальтены; почти столь же высока растворимость в петролейном эфире — много масел и нейтральных нефтяных смол.

Характерно общее превышение экстракционных показателей веществ нефтяного ряда над угольными. Это связано с тем, что битум,

т. е. растворимое в нейтральных органических жидкостях вещество, составляет лишь небольшую часть (единицы процентов углей).

Все сказанное относится к первым четырем (считая слева) растворителям, характеризующим битум.

КОН позволяет отличать вещества буроугольного типа, содержащие свободные гуминовые кислоты.

В заключение надо подчеркнуть, что данные характеристики позволяют определять тип органического вещества независимо от его количественного содержания, так как основу их представляет конфигурация линий. Оттенки люминесценции также не оказывают на них влияния.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. В. Хмелевская, Методика массового определения органических примесей в осадочных породах, Л., 1939. ² В. Н. Флоровская и В. Г. Мелков, Введение в люминесцентную битуминологию, М., 1946.