Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCVI, № 2

ГЕОХИМИЯ

Ю. Н. ПЕТРОВА и И. П. КАРПОВА

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 11 III 1954)

Рассеянная форма органического вещества является наиболее распространенной для осадочных пород. В них чрезвычайно низко содержание органического углерода, особенно в виде битуминозных веществ, составляющих, в среднем, 0,02% на породу. Эта величина, однако, приобретает большое значение, если учесть при диффузно-рассеянном состоянии битума возможность скопления его с большой нефтесборной площади в нефтяную залежь. Изучение битума должно касаться прежде всего его углеводородной части. Если в отношении нефти по этому вопросу имеется богатый материал, то исследование углеводородного состава рассеянного битума почти не отражено в литературе.

В. А. Успенский ([1]) выделил углеводороды из сборного образца рассеянного битума, относящегося к разновозрастным отложениям различных районов Советского Союза, и охарактеризовал их по элементарному составу. В аналогичном плане нами анализировались углеводороды двух образцов битумов: из нефтенасыщенного песчаника и из рассеянного органического вещества, сингенетичного породе. В табл. 1 приводится элементарный состав этих углеводородов. В эту же таблицу включены упомянутые выше данные В. А. Успенского, а также анализ углеводородов из современных осадков по данным А. И. Горской. Материалы табл. 1 дают лишь ориентировочное представление об углеводородной части битума некоторых каустобиолитов, так как приведенные анализы представляют валовую характеристику весьма широкой фракции углеводородов.

При отсутствии данных о молекулярном весе исключается возможность вычисления по этим анализам эмпирической формулы для изучаемых углеводородов, особенно в случае высокого значения неуглеводородных компонентов. Можно лишь отметить бо̀льшую цикличность углеводородов из угля в отличие от углеводородов из нефтенасыщенного песчаника и из рассеянного органического вещества.

Для сопоставления углеводородов различного происхождения необходимо знать их химический групповой состав. Особого внимания заслуживают углеводороды, для которых можно предполагать сингенетичность вмещающим породам. В этом плане нами анализировались некоторые углеводороды с применением хроматографического метода.

В качестве объектов исследования были использованы масляные фракции битумов, сингенетичных породам, как низкобитуминозным, так и обогащенным битумом. Углеводороды, составляющие основную массу масел, очищались от примесей неуглеводородных веществ, адсорбцией последних силикагелем марки АСК, а в случае наличия порфиринов — глиной.

Таблица 1

Образец битума	% битума в породе	% углеводородов в битуме	Элементарный состав углеводородов, %			Отношение углерода к водороду		Примечание
			C	H	S+N+O	%	формула	
Из нефтенасыщенного песчаника	1,81	60,0	86,30	13,11	0,59	6,6	$CH_{1,81}$	
Сборный из рассеянного органич. вещества	0,02	20,0	86,40	13,53	0,07	6,4	$CH_{1,86}$	
То же	0,01—0,02	22,8	85,18	13,42	1,40	6,3	$CH_{1,87}$	(1)
Из угля	3,7	7,4	86,93	11,13	1,94	7,8	$CH_{1,53}$	(1)
Из современных осадков	—	4,7—9,0	84,63—86,43	13,24—14,0	0,03—1,37	6,1	$CH_{1,83-1,97}$	(1)

Таблица 3

Образец углеводородов	Нафтеново-метановая фракция							Ароматическая фракция						
	Элементарный состав, %			Отношение C к H		Эмпирическая формула	Гомологический ряд	Элементарный состав, %			Отношение C к H		Эмпирическая формула	Гомологический ряд
	C	H	S+N+O	%	формула			C	H	S+N+O	%	формула		
Из низкобитуминозной глинисто-алевритовой породы	85,75	14,00	0,25	6,1	$CH_{1,94}$	$C_{22,25}H_{43,25}$	$C_nH_{2n-1,25}$	87,31	12,45	0,24	7,1	$CH_{1,69}$	$C_{22,68}H_{38,48}$	$C_nH_{2n-6,88}$
Из обогащенной битумом породы доманикового типа	86,0	14,02	—	6,0	$CH_{1,95}$	$C_{24,42}H_{46,97}$	$C_nH_{2n-1,87}$	87,27	12,35	0,38	7,2	$CH_{1,77}$	$C_{24,54}H_{41,34}$	$C_nH_{2n-7,74}$

Предварительное разделение углеводородной смеси на 2 фракции проводилось на колонке, заполненной силикагелем для хроматографии ГОСТ ВТУ. Десорбцией нефтяным эфиром при комнатной температуре выделялась фракция, которая в первом приближении могла считаться нафтеново-метановой. Последующей десорбцией деароматизированным бензином при нагреве извлекалась фракция с преобладающим содержанием ароматических углеводородов. Повторным нанесением полученных углеводородов на силикагелевую колонку достигается значительная чистота каждой фракции. Твердые углеводороды, присутствующие как в той, так и другой фракции, выделялись общепринятым методом и собирались отдельно. Что касается ароматических углеводородов, то для получения их в чистом виде их необходимо освободить от сернистых соединений, что достигалось окислением перекисью водорода. Таким образом, при помощи хроматографического метода углеводороды битумов, относящихся к двум различным типам осадков, были разделены на 3 фракции и охарактеризованы по составу. В табл. 2 и 3 приводится физико-химическая характеристика этих фракций.

Таблица 2

Образец углеводородов	Твердые углеводороды		Нафтеново-метановая фракция			Ароматическая фракция			Примечание
	%	т. пл., °Ц	%	n_D^{20}	мол. вес	%	n_D^{20}	мол. вес	
Из низкобитуминозной глинисто-алевритовой породы	18,5	52,1	47,2	1,4720	311,3	34,3	1,5227	311,6	Выход дается на сумму углеводородов
Из обогащенной битумом породы доманикового типа	12,0	59,5	48,2	1,4710	337,4	39,8	1,5270	337,4	

Отделением твердых углеводородов преследовалась цель не только количественной и качественной их характеристики, но и получения нафтеновой фракции в наиболее чистом виде. Метановые углеводороды данного молекулярного веса в основном должны быть представлены твердыми компонентами, за исключением некоторого количества изосоединений. Температура плавления твердых углеводородов, а также показатель преломления нафтеново-метановой и ароматической фракций показывает сходство с нефтяными углеводородами того же молекулярного веса.

Эмпирическая формула этих углеводородов указывает на наличие в них кроме моноциклических структур также и бициклических, особенно в нафтеново-метановой фракции. Из двух сопоставляемых образцов углеводороды низкобитуминозной породы характеризуются несколько меньшей цикличностью и молекулярным весом и более низкой температурой плавления твердых углеводородов. Отличия эти незначительные, но однозначная их направленность заставляет предполагать отражение в этом разной геохимической обстановки.

Имеющийся материал еще недостаточен для выяснения определенных генетических связей между различными битумами. Однако самый факт установления в рассеянном органическом веществе углеводородов, сходных с нефтяными, открывает возможности в этом направлении. Он интересен еще и тем, что для подобных объектов подробная характеристика проведена впервые не только у нас, но и за рубежом. Известна в этом отношении лишь работа Смита ([2]) по современным осадкам, выполненная, однако, со значительно меньшей детальностью

Определение элементарного состава выполнялось Ю. А. Мандрыкиной, а молекулярного веса — Н. Ф. Касаткиной.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт
Ленинград

Поступило
2 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Успенский и соавторы, Изв. АН СССР, № 5 (1949). [2] P. Smith, Sience, 116, № 3017, 437 (1952).