

Barbara GONDEK

Badanie bitumiczności i własności fizycznych skał z wierceń na Niziu Polskim

WSTĘP

Wstępne prace nad rozdziałem chromatograficznym śladowych bituminów rozproszonych w skałach prowadzono w roku 1959. Zbadano próbki pochodzące z otworu wiertniczego Magnuszew. W wyniku tych prac stwierdzono, że metoda rozdziału chromatografii kolumnowej daje pozytywne wyniki. Do analizy używano kolumn szklanych długości 50 cm, średnicy 0,8 cm. Adsorbentem był aktywowany żel krzemionkowy, a stosowanymi substancjami desorbującymi kolejno: eter naftowy, czterochlorek węgla, benzen, aceton i etanol. W wyniku rozdziału uzyskano osiem frakcji, które na podstawie ich własności fizycznych zaszeregowano do trzech typów związków: parafinowego, naftenowego i asfaltowego. Szczegółowych badań frakcji nie prowadzono ze względu na krótki okres prac i brak odpowiedniej aparatury.

Stosowana metoda pozwoliła wyodrębnić istotne z geologicznego punktu widzenia typy bituminów. Miała ona jednak pewne usterki: długi czas trwania analizy, stosowanie dużej ilości odczynników, uzyskiwanie wielu frakcji, które w ostatecznym wyniku łączyły się w większe grupy itd. Te trudności uniemożliwiały zastosowanie rozdziału chromatograficznego w analizach seryjnych.

Przed rozpoczęciem drugiej serii badań konieczne było rozstrzygnięcie dwóch zasadniczych kwestii:

a) ustalenie, jakie najprostsze określenie jakości śladowych bituminów, możliwe do uzyskania w obecnych warunkach, będzie przydatne dla interpretacji geologicznej;

b) opracowanie takiego trybu postępowania analitycznego, aby metodę rozdziału chromatograficznego można było zastosować w badaniach seryjnych do ciągłego profilowania otworów wiertniczych.

W opracowaniu dotyczącym otworu Magnuszew omówiono obszernie wielkość i złożony charakter chemizmu ropy naftowej i bituminów rozproszonych. Reasumując, zarówno ropa naftowa, jak i śladowe bituminy, są mieszaniną wielkiej ilości związków chemicznych, z których jedynie mała część została dotychczas zidentyfikowana. Główna uwaga badaczy

skierowana była na określenie podstawowych grup związków chemicznych wchodzących w skład ropy naftowej i choćby ogólną ich charakterystykę. Problem ten rozwiązany został częściowo dla grup węglowodorów nasyconych i aromatycznych, natomiast niemal nieznaną pozostała cała dziedzina wyskokcząsteczkowych związków organicznych tlenu, siarki i azotu, asfaltów i żywic (A. A. Karcew, Z. A. Tabasaranski, M. I. Subbota, G. A. Mogilewski, 1954; B. M. Rybak, 1948; praca zbiorowa „The chemistry of petroleum hydrocarbons“, 1954).

W wypadku bituminów śladowych komplikują jeszcze sprawę bardzo małe ilości uzyskiwanych w czasie ekstrakcji substancji, które wykluczają stosowanie normalnego postępowania analitycznego.

Rozważając aktualne możliwości Laboratorium Bitumicznego Instytutu Geologicznego stwierdzono, że należy dążyć do wydzielenia węglowodorów nasyconych i określenia w nich parafinów o długich łańcuchach, a pozostałe składniki, tj. węglowodory aromatyczne, połączenia organiczne tlenu, siarki i azotu oraz żywice oznaczać jedynie ilościowo. Kierunek taki obrano na tej podstawie, że przy interpretacji geologicznej jednym z istotnych wskaźników jest zawartość parafinów o długich łańcuchach, tzw. parafinów twardych, które pozwalają wyciągnąć wniosek odnośnie migracji (F. F. Andrejew, 1958).

Na podstawie prób wykonanych w otworze Magnuszew stwierdzono, że drogą rozdziału chromatograficznego wydziela się przez wymycie eterem naftowym niemal wyłącznie węglowodory nasycone, przy czym w pierwszej frakcji występują wyraźnie węglowodory parafinowe o długich łańcuchach. Tak więc substancje uzyskane we frakcji pierwszej podporządkowano pod parafiny, natomiast otrzymane w dwóch dalszych frakcjach substancje oleiste nazwano naftenami. Obecnie wydaje się, że słuszniejszą nazwą będą „oleje“, ponieważ w skład tej frakcji wchodzić mogą zarówno nafteny, jak też parafiny o krótkich łańcuchach, mające podobne własności fizyczne.

Ostatecznie postanowiono wydzielać i określać ilościowo dwie frakcje: pierwszą, zawierającą węglowodory nasycone, i drugą, zawierającą węglowodory aromatyczne i pozostałe składniki ekstraktu bitumicznego.

W pierwszej frakcji zdecydowano określać w miarę możliwości zawartość parafinów o długich łańcuchach i w wypadku ich przewagi oznaczać typ frakcji jako parafinowy. W drugim skrajnym wypadku, gdy we frakcji nie stwierdzi się obecności parafinów o długich łańcuchach, oznaczać frakcję jako typ olejowy, w wypadku pośrednim zaś uznawać frakcję za mieszaną, parafinowo-olejową. Druga frakcja, która w obecnym etapie nie będzie w jakikolwiek sposób różnicowana, określana będzie ogólnie jako frakcja asfaltowa. Jest to jednak określenie umowne i nie należy traktować go dosłownie.

Tak więc przyjęto oznaczenia trzech typów składników badanych ekstraktów bitumicznych: parafinowy, olejowy i asfaltowy. W wypadku gdy zawartość jednego ze składników wynosi 60% lub więcej, określa on jednoznacznie typ badanego bituminu. Gdy zawartość składników waha się między 40 a 60%, określa się typ bituminu jako złożony, z wymienieniem na pierwszym miejscu składnika przeważającego ilościowo. W przypadku występowania znacznie większych ilości wszystkich trzech składników typ bituminu określa się jako mieszany.

Podstawowymi cechami metody analitycznej, która ma być stosowana do oznaczeń seryjnych, są: krótki czas trwania analizy, prosta metoda oraz tanie, łatwo dostępne odczynniki. Pod tym kątem prowadzono poszukiwania w literaturze i analizowano metodę stosowaną dla otworu Magnuszew. W ostatecznym wyniku ustalono postępowanie analityczne, które szczegółowo zostanie omówione niżej.

SZYBKA METODA ROZDZIAŁU CHROMATOGRAFICZNEGO MAŁYCH IŁOŚCI EKSTRAKTÓW BITUMICZNYCH

APARATURA

1. Do rozdZIAŁU przystosowano: kolumnę szklaną wprowadzoną przez M. L. Sweata (1954). Kolumna długości 12 cm, o średnicy 0,8 cm zakończona jest na górze zbiorniczkiem o pojemności 15 ml, a na dole krążkiem ze spiekane go szkła.

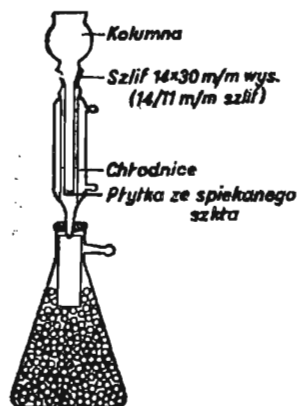


Fig. 1. Zestaw do analizy chromatograficznej
Apparatus used for chromatographic analyses

Kolumna umieszczona jest w płaszczu wodnym połączonym z termostatem. Całość osadzona jest przy pomocy korka gumowego na kolbce ssawkowej, w której utrzymuje się próżnię przez podłączenie do wodnej pompki próżniowej. W kolbce ssawkowej umieszcza się odbieralnik.

2. Termostat, podłączony równocześnie do dziesięciu zestawów chromatograficznych.

3. Próbki szklane wysokości 6 cm, o średnicy 2 cm, służące jako odbieralniki.

4. Lampę kwarcową analityczną z filtrem Wooda.

ODCZYNNIKI

1. Tlenek glinu (gatunek do „chromatografii“ FOCH), aktywowany według metody podanej przez R. Gradera (1942) przez przemywanie pod próżnią roztworem 200 mg węglanu wapnia w litrze wody destylowanej, a następnie suszenie przez 20 godz. w temp. 160°C.

W późniejszej fazie prac stosowano tlenek glinu aktywowany jedynie przez 20-godzinne wygrzewanie w temp. 160°C i nie stwierdzono różnic w uzyskiwanych wynikach (w poprzednich pracach stosowano jako adsorbent aktywowany żel krzemionkowy, lecz stwierdzono, że tlenek glinu daje analogiczne wyniki, a nie wymaga tak kłopotliwego i czasochłonnego aktywowania jak żel krzemionkowy).

2. Eter naftowy techniczny, redestylowany, o temperaturze wrzenia 30÷60°C.

3. Chloroform techniczny, redestylowany.

4. Etanol czysty.

5. Wata ekstrahowana uprzednio chloroformem w aparacie Soxhleta.

SPOSÓB PRZEPROWADZENIA ANALIZY

Do kolumny chromatograficznej wprowadza się mały kawałek waty, którym zakrywa się krążek ze spiekanego szkła. Zapobiega to w większości przypadków przechodzeniu pyłu tlenku glinu do eluatu; gdy mimo to stwierdzi się, że eluat jest mętny, należy go przesączyć. Następnie kolumnę wypełnia się tlenkiem glinu przechowywanym w eksykatorze nad chlorkiem wapnia. Dokładne wypełnienie kolumny uzyskuje się przez kilkuminutowe wstrząsanie. Tlenek glinu przykrywa się drugim kawałkiem waty. Napełnioną kolumnę umieszcza się w płaszczu wodnym. Do kolby ssawkowej wprowadza się odbieralnik. Do zbiorniczka w górze kolumny wlewa się około 10 ml eteru naftowego i równocześnie włącza się termostat utrzymujący temp. 20°C oraz pompkę próżniową. Naczynko, w którym znajduje się analizowana próbka, napełnia się kilkoma mililitrami eteru naftowego, aby rozpuścić bituminy. Gdy eter naftowy wprowadzony uprzednio do kolumny zostanie całkowicie wchłonięty, do zbiorniczka wlewa się próbkę rozpuszczoną w eterze naftowym. Kolumnę wymywa się 10 ml eteru naftowego podawanego w kilku porcjach, a następnie wprowadza się do zbiorniczka mieszaną etanol-chloroform 1 : 1. Tę fazę rozdziału obserwuje się w świetle ultrafioletowym, uzyskanym z lampy analitycznej. W dół kolumny zaczyna przesuwają się pierścienie o wyraźnej luminescencji. W chwili gdy zbliża się on do końca kolumny, należy zmienić odbieralnik. Kolumnę przemywa się mieszaną do momentu, gdy wypływający eluat nie wykazuje już luminescencji w ultrafiolecie. Zwykle do zupełnego wymycia kolumny wystarcza 20 ml mieszanki, czasem jednak (przy większych ilościach analizowanej substancji) ilość jest większa (do 50 ml). Po ukończonym rozdzielaniu notuje się na specjalnych arkuszach ilość i barwę eluatu oraz kolor jego luminescencji w ultrafiolecie, a następnie odparowuje się rozpuszczalnik w niezbyt wysokiej temperaturze (na grzejniku elektrycznym przykrytym płytą azbestową grubości 1,5 cm). Po odparowaniu suszy się uzyskane frakcje w temp. 90°C przez 30 min. i waży z dokładnością do 0,1 mg. Następnie określa się barwę i konsystencję oraz jej luminescencję w ultrafiolecie.

W przypadku gdy frakcja pierwsza ma konsystencję mazistą z wyraźną budową krystaliczną i mlecznobiałą barwę, określa się ją jako parafinową. Jeżeli frakcja jest bezbarwna i ma konsystencję półpłynną lub płynną, określa się ją jako olejową. Gdy konsystencja frakcji jest mazista, budowa lekko krystaliczna, a substancja jest bezbarwna — frakcję określa się jako mieszaną parafinowo-olejową. Podstawy tego rodzaju określeń zostaną szczegółowo cmówione w dalszej części opracowania.

Na podstawie oznaczonego ciężaru oblicza się procentową zawartość poszczególnych frakcji w analizowanym ekstrakcie. Zawartość procentowa oraz określony typ frakcji pozwalają na ustalenie typu bituminów zgodnie z przyjętymi na wstępie założeniami.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

W celu ustalenia optymalnych warunków rozdziału konieczne było zbadanie szeregu zagadnień istotnych dla każdej metody analitycznej,

jak: powtarzalność wyników, dokładność rozdziału, wymagana ilość analizowanej substancji i in. Doświadczenia prowadzone były na próbkach z otworu Gorzów, a w kilku przypadkach na próbkach z otworów Magnuszew i Słomniki.

WYBRANIE ODCZYNNIKÓW DESORBujących

a. Wymywanie frakcji węglowodorów nasyconych. W publikacjach, które autorka miała do dyspozycji, przytaczano ogólnie jako najlepszy desorbent pentan (C. Boelhouwer, A. J. Rjemsdijk, J. Steenis, H. J. Waterman, 1952; G. O'Donnel, 1951; G. Karr, W. D. Weatherford, R. G. Capell, 1954), w innych przypadkach wymieniano eter naftowy, heksan, heptan, oktan (W. Fuchs, G. Nettekheim, 1957; H. E. Lumpkin, B. H. Johnson, 1954; J. Moos, 1949, G. Schwarz, 1957; A. T. Watson, 1952; C. Zerbe, H. Höter, 1949; B. M. Brook, B. T. Whitman, 1958). W przytoczonych pracach rozpuszczalniki te powodowały desorbowanie się jedynie węglowodorów nasyconych, co było udokumentowane analitycznie.

Tabela 1

Wymywanie kolumny kolejno pentanem i eterem naftowym (ciężar uzyskanych frakcji podano w gramach)

Nr próbki	381/59	413/59	350/59	345/59	334/59
Pentan	0,00568	0,00030	0,00164	0,00084	0,00041
Eter naftowy	0,00032	0,00010	0,00028	0,00015	0,00012

Tabela 2

Sprawdzenie stopnia wycięcia próbki przez kolejne desorbenty

Nr próbki	334/59	345/59	350/59	381/59	413/59
Eter naftowy	0,00055	0,00101	0,00192	0,00695	0,00042
Pentan	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Heksan	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Heptan	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela 3

Sprawdzenie zupełnego wycięcia kolumny przez heksan

Nr próbki	334/59	345/59	350/59	381/59	413/59
Heksan	0,00053	0,00100	0,00195	0,00699	0,00040
Eter naftowy	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Celem wybrania odpowiedniego odczynnika sprawdzano zdolność całkowitego desorbowania węglowodorów nasyconych przez pentan, heksan, heptan i eter naftowy.

Z powyższych zestawień widać, że wymywanie kolumny eterem naftowym, heksanem lub heptanem prowadzi do całkowitej desorpcji.

węglowodorów nasyconych. W zasadzie obojętne jest, który z tych rozpuszczalników będzie się stosować. W prowadzonych pracach posługiwano się niemal wyłącznie eterem naftowym, jako odczynnikiem najtańszym i najdostępniejszym.

Tabela 4

Sprawdzenie zupełnego wymycia kolumny przez heptan

Nr próbki	334/59	345/59	350/59	381/59	413/59
Heptan	0,00054	0,00100	0,00190	0,00698	0,00040
Eter naftowy	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

b. Wymywanie pozostałych składników ekstraktu bitumicznego. W poprzednich pracach stosowano jako desorbenty drugiej frakcji czterochlorek węgla, benzen, aceton i etanol. W dążeniu do uproszczenia procesu postanowiono użyć jednego tylko, najaktywniejszego desorbenta. Założeniem było, aby po zastosowaniu obranego desorbenta żaden inny nie wymywał już nic z kolumny, co sprawdzano badając luminescencję eluatu. W przeprowadzanych próbach stosowano jako desorbenty aceton, etanol, chloroform oraz mieszanki tych rozpuszczalników. W doświadczeniach, przy których stosowano pojedyncze rozpuszczalniki, stwierdzono, że żaden z nich nie powoduje całkowitej desorpcji. Dobre wyniki natomiast dawały mieszanki. Do dalszych prób wytypowano mieszankę etanol-chloroform 1 : 1, która w najkrótszym czasie dawała całkowitą desorpcję.

SPRAWDZENIE ILOŚCIOWEGO WYMYWANIA BITUMINÓW Z KOLUMNY

Do sprawdzenia, czy w czasie rozdziału chromatograficznego następuje ilościowe wymycie badanej próbki z kolumny, wytypowano ekstrakt bitumiczny z próbki pochodzącej z otworu Magnuszew. Ekstrakt ten

Tabela 5

Sprawdzenie ilościowego wymywania bituminów z kolumny

Nr próbki	Ilość g uzyskana po rozdziale chromatograficznym
1	0,01020
2	0,01033
3	0,01011
4	0,01028
5	0,01025

rozpuszczano w znanej objętości chloroformu i pobrano pięć identycznych próbek. Po odparowaniu rozpuszczalnika przeprowadzono rozdziały chromatograficzne. Uzyskane wyniki są przedstawione na tabeli 5.

Jak wynika z przytoczonych wielkości, maksymalna różnica 0,00022 g stanowi 2% ogólnej ilości próbki wziętej do analizy. Można przyjąć, że we wszystkich wypadkach została zdesorbowana taka sama ilość substancji. Stąd wniosek, że desorbenty, a szczególnie desorbent drugiej frakcji, zostały dobrane prawidłowo.

Wyjaśnić należy, że przez wstępne rozpuszczenie próbki w eterze naftowym wyeliminowano asfalteny. Asfalteny bowiem przez to, że nie desorbują się żadnym ze stosowanych rozpuszczalników, stwarzałyby pozory niepełnego wymywania. Po ich usunięciu ciężar uzyskanych frakcji jest zgodny z ciężarem próbek wprowadzonych na kolumnę.

SPRAWDZENIE POWTARZALNOŚCI WYNIKÓW

Powtarzalność wyników, czyli stwierdzenie, czy w czasie kilku równoległe prowadzonych rozdzielów chromatograficznych uzyska się identyczną zawartość procentową obu frakcji w badanej substancji, sprawdzono jednocześnie z uprzednio omawianym badaniem ilościowego wymywania bituminów z kolumny chromatograficznej. Udział wagowy i procentowy obu frakcji w pięciu przeprowadzonych rozdzielach przedstawia tabela 6.

Tabela 6

Sprawdzenie powtarzalności rozdzielów chromatograficznych

Nr analizy	Ilość substancji wziętej do analizy w g	Ilość uzyskanej substancji		Całkowita ilość uzyskanej substancji	% frakcji	
		I frakcja	II frakcja		I	II
1	0,01033	0,00425	0,00586	0,01011	41	57
2	0,01033	0,00394	0,00634	0,01028	38	61
3	0,01033	0,00415	0,00618	0,01033	40	60
4	0,01033	0,00406	0,00614	0,01020	39	59
5	0,01030	0,00398	0,00627	0,01025	39	60

Jak wynika z przytoczonych danych, maksymalne odchylenia w zawartości procentowej wynosiły 3÷4%. Dokładność taką można uznać za wystarczającą do określenia typu bituminów, szczególnie gdy weźmie się pod uwagę bardzo małe ilości analizowanej substancji.

ILOŚĆ SUBSTANCJI STOSOWANA W ROZDZIELACH CHROMATOGRAFICZNYCH

Ważnym miernikiem przydatności metody chromatograficznej do badania śladowych bituminów była jej czułość, to znaczy dokładność oznaczania przy bardzo małych ilościach badanej substancji.

Przeciętna zawartość bituminów rozproszonych w skałach wynosi 0,002÷0,02%, przy czym zawartość 0,002% traktowana jest raczej jako normalne tło geochemiczne, nie interesujące przy badaniach poszukiwawczych. Dlatego za najniższą zawartość procentową bituminów wymagającą jakościowego określenia można uznać 0,003%, co przy ekstr-

akcji 100 g skały daje 0,0030 g ekstraktu bitumicznego. Przeprowadzono szereg prób kontrolnych dla małych ilości ekstraktów, rzędu 3÷18 mg, i uzyskano wyniki przytoczone w tabeli 7.

Tabela 7

Sprawdzenie wpływu ilości analizowanej substancji na wynik analizy

Nr próbki	Ilość substancji wziętej do analizy w g	Zawartość frakcji w %%	
		I frakcja	II frakcja
558/59	0,0037	24	76
	0,0135	22	78
550/59	0,0085	39	61
	0,0047	39	61
382/59	0,0082	33	67
	0,0091	32	68
456/59	0,0187	49	51
	0,0153	50	50

W toku pracy wykonywano stałe analizy kontrolne, które również wykazały, że mała ilość analizowanej substancji nie zmniejsza dokładności oznaczenia.

SPRAWDZENIE DOKŁADNEGO ROZDZIELENIA FRAKCJI

Ważnym zagadnieniem przy opracowywaniu metody rozdziału było stwierdzenie, że uzyskane frakcje są dokładnie rozdzielone. Pierwszym potwierdzeniem były uzyskiwane stale jednakowe wyniki ilościowe, przytaczane w tabelach 6 i 7. Ostatecznym sprawdzianem miało być badanie jakościowe. Wobec małych ilości substancji, jakie były do dyspozycji, nie można było zbadać uzyskanych frakcji drogą analizy chemicznej. Badania jakościowe wykonane zostały na drodze spektrofotometrycznej analizy absorbcyjnej w zakresie podczerwieni, ultrafioletu i światła widzialnego. Badania te potwierdziły uzyskane już wyniki ilościowe. Wyniki analizy spektrofotometrycznej będą omówione w dalszej części tego opracowania.

WNIOSKI DOTYCZĄCE DALSZYCH PRAC NAD ROZDZIAŁEM
CHROMATOGRAFICZNYM BITUMINÓW ŚLADOWYCH

Pierwszy problem, to dalsze usprawnienie opracowanej metody. Istnieje tu szereg spraw, jak: zmiana określania ilościowego frakcji z wagowego sposobu na inny, szybszy i dokładniejszy, zastosowanie innego sposobu usuwania desorbenta z eluatu i inne, które wymagają praktyczniejszego rozwiązania.

Drugim zagadnieniem jest zawartość wolnej siarki w niektórych z badanych ekstraktów bitumicznych. W toku rozdziału chromatograficznego część wolnej siarki przechodzi do pierwszej frakcji, część pozostaje w kolumnie. W czasie odparowywania desorbenta, a jeszcze bardziej w czasie suszenia w suszarce część zdesorbowanej siarki sublimuje się. W rezultacie w przypadku gdy zawartość siarki w ekstrakcie jest niewielka (rzędu dziesiątych miligramów) nie stwierdza się jej obecności w pierwszej ani w drugiej frakcji. Natomiast przy wyższych zawartościach siarki prawie zawsze stwierdza się jej obecność w pierwszej frakcji. Powoduje to konieczność dodatkowego oznaczania wolnej siarki we frakcji, gdyż w przeciwnym przypadku zniekształca ona wyniki analizy.

Następną sprawą wymagającą opracowania jest oznaczenie asfaltenów. W toku omawianej pracy obecność asfaltenów stwierdzana była jedynie jakościowo w tych przypadkach, gdy ilość ich była stosunkowo duża i dawała się zauważyć jako ciemny osad pozostający po zakończeniu rozdziału w górnej części kolumny.

Ostatnim, ale poważnym zagadnieniem jest bliższe zapoznanie się ze składem drugiej frakcji chromatograficznej. Kilkaset wykonanych rozdzielów chromatograficznych pozwala na stwierdzenie, że stale uzyskuje się tylko kilka typów tych frakcji. Rozróżnienia ich dokonano jedynie na podstawie takich cech, jak: konsystencja, luminescencja w świetle ultrafioletowym i barwa, ale samo stwierdzenie, że pewne grupy dają się w ogóle wyróżniać, upoważnia do podjęcia prac w kierunku ich oznaczania.

OMÓWIENIE SKŁADU JAKOŚCIOWEGO FRAKCJI CHROMATO- GRAFICZNYCH NA PODSTAWIE ANALIZY SPEKTROFOTOMETRYCZNEJ

Substancje chemiczne charakteryzują się różną zdolnością absorbowania światła o określonych długościach fal. Jest to podstawowe założenie spektrofotometrycznej analizy absorpcyjnej. Przez badaną substancję lub przez jej roztwór przepuszcza się wiązki promieni o znanej długości fal i mierzy jaka ilość zostaje zaabsorbowana. Czyste indywidualne chemiczne można identyfikować, porównując ich krzywą absorpcji z krzywą wzorcową. Trudniej przedstawia się możliwość identyfikacji związków w skomplikowanych mieszaninach. W tych wypadkach przyjęto stosowanie promieni o określonej długości fal, absorbowanych jedynie przez poszukiwany związek chemiczny. Istnienie maksimum absorpcji jest równoznaczne z obecnością poszukiwanego związku w badanej substancji.

W niniejszej pracy analiza absorpcyjna miała wyjaśnić kilka zagadnień:

a) należało potwierdzić założenie przyjęte na podstawie literatury, że pierwsza frakcja zawiera jedynie węglowodory nasycone (C. Boelhouver, A. J. Rjemsdijk, J. Steenis, H. J. Waterman, 1952; G. O'Donnel, 1951; A. Evans, R. R. Hibbard, 1951; W. Fuchs, G. Nettesheim, 1957; G. Karr, W. D. Weatherford, R. G. Capell, 1954; H. E. Lumpkin,

B. H. Johnson, 1954; J. Moos, 1949; G. Schwarz, 1957; A. T. Watson, 1952; G. Zerbe, H. Höter, 1949);

b) stwierdzić, że w drugiej frakcji węglowodory nasycone nie występują;

c) określić przybliżony skład jakościowy pierwszej i drugiej frakcji.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Analizy przytoczone niżej zostały wykonane na zlecenie Instytutu Geologicznego w Zakładzie Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej w Warszawie. Badania w zakresie podczerwieni prowadzono na spektrofotometrze Hilgera, model H-668, jednowiązkowym, z pryzmatem z NaCl. Badania w ultrafiolecie i w zakresie światła widzialnego wykonane zostały na spektrofotometrze Beckmanna, model DU.

Do badań w podczerwieni wytypowano na podstawie pracy E. A. Glebowskiej, A. A. Zacharowa (1953) następujące zakresy:

13,9 μ — charakterystyczny dla parafinów o długich łańcuchach;

13,7 μ — który łącznie z 13,9 μ jest charakterystyczny dla wysoko-cząsteczkowych struktur parafinowych;

6,2 μ , 13,2 μ , 13,4 μ typowe dla aromatycznych związków jednopierścieniowych;

10,5 μ — charakterystyczny dla aromatycznych związków dwu i trójpierścieniowych;

5,6 μ , 6,0 μ — charakterystyczny dla związków tlenowych typu ketonowego;

5,75 μ — charakterystyczny dla związków tlenowych typu eterowego.

Badania w ultrafiolecie i świetle widzialnym prowadzono w zakresie 250÷700 m μ . Przy tym wiadome było, że charakterystyczne krzywe uzyskuje się tu dla związków aromatycznych, natomiast związki nasycone nie absorbują promieni w badanym zakresie.

STWIERDZENIE, ŻE PIERWSZA FRAKCJA CHROMATOGRAFICZNA ZAWIERA JEDYNIJE WĘGLOWODORY NASYCONY

Zbadano 20 próbek pierwszej frakcji w podczerwieni i ultrafiolecie. Próbkę do analiz typowano na podstawie barwy i konsystencji, starając się, aby zbadać próbki pochodzące z różnego typu skał oraz z różnych okresów geologicznych. Niżej przykładowo przytoczone są uzyskane typy krzywych. Pełny materiał doświadczalny zamieszczony jest w dokumentacji otworu Gorzów.

Uzyskane krzywe absorpcji pozwalają na stwierdzenie, że zgodnie z przewidywaniami pierwsza frakcja chromatograficzna zawiera węglowodory nasycone.

STWIERDZENIE NIEOBECNOŚCI WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH W DRUGIEJ FRAKCJI CHROMATOGRAFICZNEJ

Zbadano w podczerwieni 20 próbek drugiej frakcji chromatograficznej w celu stwierdzenia obecności parafinów o długich łańcuchach, tj. obecności maksimów przy długościach fal 13,7 μ i 13,9 μ . Niestety nie

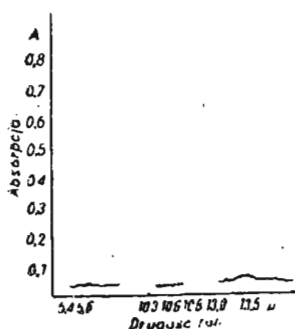


Fig. 2

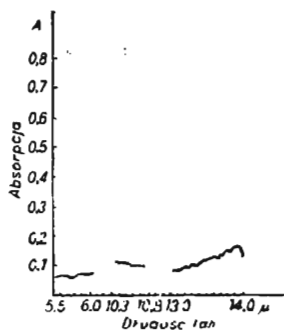


Fig. 3

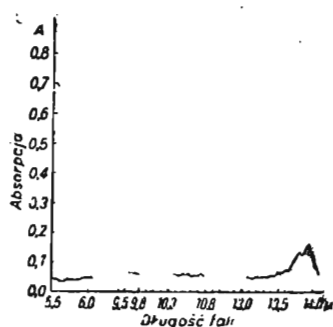


Fig. 4

Fig. 2. Otwór Gorzów, próbka nr 596/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni; próbka o konsystencji półpłynnej, przezroczysta, bezbarwna; brak maksimów przy długościach fal $5,6\mu$ — $6,0\mu$, $6,2\mu$, $10,5\mu$, $13,2\mu$, $13,4\mu$ wskazuje na nieobecność związków aromatycznych i tlenowych

Bore-hole Gorzów, sample No. 596/59, first chromatographic fraction; absorption diagram in infrared light; sample in semiliquid state, transparent, colourless; the absence of maxima at wave lengths 5.6μ — 6.0μ , 6.2μ , 10.5μ , 13.2μ , 13.4μ indicates the absence of aromatic and oxygen compounds

Fig. 3. Otwór Gorzów, próbka nr 468/59, pierwsza frakcja chromatograficzna, wykres absorpcji w podczerwieni; próbka o konsystencji mazistej, słabo widocznej budowie krystalicznej, bezbarwna; brak maksimów przy długościach fal $5,6\mu$ — $6,0\mu$, $6,2\mu$, $10,5\mu$, $13,2\mu$, $13,4\mu$ wskazuje na nieobecność związków aromatycznych i tlenowych

Bore-hole Gorzów, sample No. 468/59, first chromatographic fraction; absorption chart in infrared light; sample in greasy state, with feebly noticeable crystalline texture, colourless; the absence of maxima at wave lengths 5.6μ — 6.0μ , 6.2μ , 10.5μ , 13.2μ , 13.4μ indicates the absence of aromatic and oxygen compounds

Fig. 4. Otwór Słomniki, próbka nr 266/60, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni; próbka o konsystencji mazistej, mlecznobiałej barwie i krystalicznej budowie; brak maksimów przy długościach fal $5,6\mu$ — $6,0\mu$, $6,2\mu$, $10,5\mu$, $13,2\mu$, $13,4\mu$ wskazuje na nieobecność związków aromatycznych i tlenowych

Bore-hole Słomniki, sample No. 266/60, first chromatographic fraction; absorption chart in infrared light; sample in greasy state, of milk-white colour and crystalline texture; the absence of maxima at wave lengths 5.6μ — 6.0μ , 6.2μ , 10.5μ , 13.3μ , 13.4μ indicates the absence of aromatic and oxygen compounds

znaleziono w literaturze długości fal dających charakterystyczne maksima absorpcji dla naftenów i niskocząsteczkowych parafinów. Wyciągnięto przez analogię następujący wniosek: jeżeli w próbkach, w których pierwsza frakcja wykazywała obecność parafinów o długich łańcuchach (maksimum $13,9\mu$), w żadnym przypadku nie stwierdzono istnienia maksimów $13,9\mu$ i $13,7\mu$ w drugiej frakcji, to i inne węglowodory nasycone zostają całkowicie zdesorbowane w pierwszym stadium rozdzielu.

OKREŚLENIE PRZYBLIŻONEGO SKŁADU JAKOŚCIOWEGO PIERWSZEJ FRAKCJI
CHROMATOGRAFICZNEJ

Przesłanki do określenia w analizach seryjnych składu grupowego pierwszej frakcji chromatograficznej były trudne do ustalenia. Optymalnym rozwiązaniem byłoby oznaczenie we wszystkich próbkach zawartości parafinów o długich i krótkich łańcuchach oraz naftenów. Takie rozwiązanie jest uciążliwe nawet z chemicznego punktu widzenia, gdyż w bituminach śladowych, podobnie jak w ropie naftowej, obok wymienionych wyżej węglowodorów występują bardzo liczne ich wzajemne połączenia, jak nafteny mające dłuższe lub krótsze łańcuchy parafinowe, a także parafiny związane z pierścieniami aromatycznymi. Praktycznie tego rodzaju analiza w wypadku bituminów śladowych jest niewykonalna, ze względu na bardzo małe ilości próbek, jakimi dysponujemy.

W celu uproszczenia zagadnienia przyjęto za wystarczające stwierdzenie, że gdy dana frakcja zawiera przeważającą ilość węglowodorów parafinowych o długich łańcuchach, uznaje się ją za frakcję o typie parafinowym, natomiast w przypadku gdy nie stwierdzi się obecności parafinów o długich łańcuchach, frakcję określa się jako olejową. Frakcja olejowa może zawierać zarówno nafteny, jak parafiny o krótkich łańcuchach.

Aby umożliwić określenie, choćby tylko w tak przybliżony sposób, typu frakcji w analizach seryjnych, gdzie ze względu na koszty nie można dla każdej próbki wykonywać analizy spektrofotometrycznej, oparto się na spostrzeżeniach poczynionych w czasie 250 oznaczeń chromatograficznych. Stwierdzono mianowicie, że pierwsze frakcje występują zawsze w jednej z trzech następujących form:

- 1) jako substancja bezbarwna, przezroczysta, półpłynna lub płynna;
- 2) substancja o barwie mlecznobiałej, wyraźnej budowie krystalicznej i mazistej konsystencji;
- 3) substancja bezbarwna, o zaznaczającej się budowie krystalicznej i mazistej konsystencji.

Wykorzystując tę regularność postanowiono zbadać przy pomocy analizy absorpcyjnej skład tych trzech grup. Zarysowała się bowiem możliwość, że przez obserwacje wizualne danej frakcji można będzie ogólnie określić jej skład. Niżej przytoczono wyniki analizy absorpcyjnej w świetle podczerwonym i ultrafioletowym.

Badania w podczerwieni

Pierwsza frakcja chromatograficzna — bezbarwna, przezroczysta, o konsystencji półpłynnej lub płynnej. Zbadano osiem próbek. Pomiar nie wykazały istnienia żadnego z charakterystycznych maksimum w badanych zakresach. W kilku przypadkach można było zaobserwować nieznaczne maksima, nie leżące jednak w punktach charakterystycznych. Ogólnie należy stwierdzić, że we wszystkich przypadkach poziom absorpcji był bardzo niski i nie przekraczał 0,2 (fig. 6).

Pierwsza frakcja chromatograficzna — bezbarwna, o zaznaczającej się budowie krystalicznej i mazistej konsystencji. Zbadano sześć próbek.

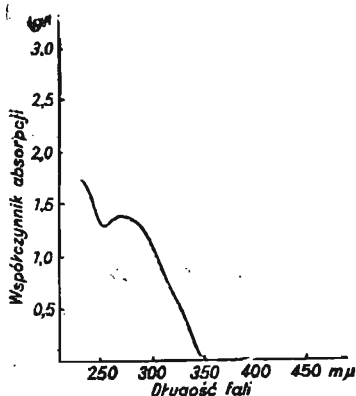


Fig. 5

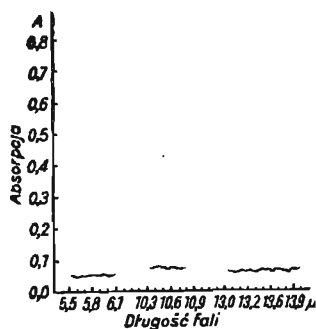


Fig. 6

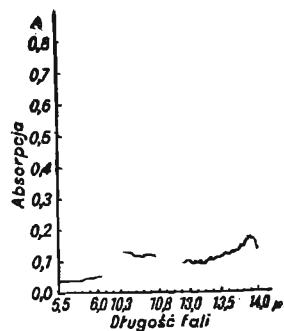


Fig. 7

Fig. 5. Otwór Gorzów, próbka nr 398/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w ultrafioletcie; analizy w ultrafioletcie i świetle widzialnym nie wykazują w ogóle absorpcji (6 przypadków), bądź też krzywe wykazują absorpcję bardzo słabą i tylko w ultrafioletcie; wyniki te wskazują na nieobecność lub małe ilości związków aromatycznych

Bore-hole Gorzów, sample No. 398/59, first chromatographic fraction; absorption chart in ultraviolet light; the analyses made in ultraviolet light and in visible light show no absorption at all (six cases), or the curves reveal a very feeble absorption and only in ultraviolet light; these results indicate the absence of aromatic compounds, or their presence in very small amounts

Fig. 6. Otwór Gorzów, próbka nr 532/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni

Bore-hole Gorzów, sample No. 532/59, first chromatographic fraction; absorption chart in infrared light

Fig. 7. Otwór Gorzów, próbka nr 448/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni

Bore-hole Gorzów, sample No. 448/59, first chromatographic fraction; absorption chart in infrared light

Pomiary wykazały we wszystkich przypadkach istnienie maksimum absorpcji w $13,9\mu$. Obecności innych maksimów nie stwierdzono. Poziom absorpcji był na ogół niski (fig. 7).

Pierwsza frakcja chromatograficzna — barwa mlecznobiała, wyraźna budowa krystaliczna i mazista konsystencja. Zbadano osiem próbek. Pomiary wykazały we wszystkich przypadkach istnienie wyraźnego maksimum przy długości fali $13,9\mu$ (fig. 8), a w większości próbek również obecność drugiego maksimum absorpcji przy długości fali $13,7\mu$ (fig. 9).

Badania w ultrafioletcie i części widzialnej widma

Analiza w ultrafioletcie i w zakresie widzialnym nie dała żadnych konkretnych wskazówek odnośnie do składu jakościowego pierwszej frakcji, gdyż węglowodory nasycone nie wykazują absorpcji światła

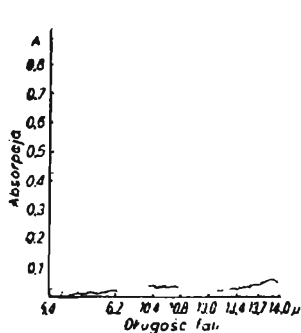


Fig. 8

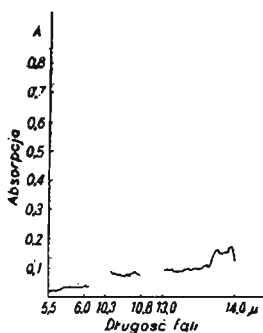


Fig. 9

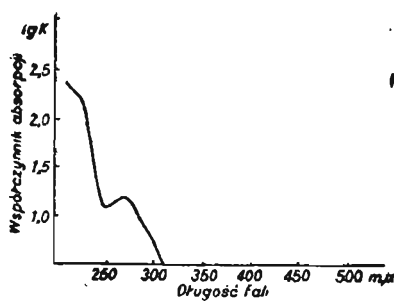


Fig. 10

Fig. 8. Otwór Gorzów, próbka nr 534/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni

Bore-hole Gorzów, sample No. 534/59, first chromatographic fraction; absorption chart in infrared light

Fig. 9. Otwór Gorzów, próbka nr 474/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni

Bore-hole Gorzów, sample No. 474/59, first chromatographic fraction; absorption chart in infrared light

Fig. 10. Otwór Gorzów, próbka nr 368/59, pierwsza frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w ultrafiolecie

Bore-hole Gorzów, sample No. 368/59, first chromatographic fraction; absorption chart in ultraviolet light

w tym zakresie. Stwierdzono jedynie w szeregu próbek istnienie bardzo słabej absorpcji w obszarze 250÷400 mμ, co wskazuje na obecność małej ilości związków aromatycznych. Jest to zgodne z badaniami teoretycznymi nad składem ropy naftowej, które wykazują istnienie układów zawierających długie łańcuchy parafinowe przy pierścieniach aromatycznych. W takich układach dominują cechy parafinów i dlatego są one desorbowane w pierwszej frakcji chromatograficznej i traktowane jako substancje o cechach węglowodorów nasyconych (fig. 10).

*
* *
*

Reasumując wyniki uzyskane przy określaniu cech fizycznych pierwszej frakcji oraz z badań absorpcji, przyjęto następujące określenia typów pierwszej frakcji chromatograficznej:

1. W przypadku gdy otrzymana w pierwszej frakcji chromatograficznej substancja jest bezbarwna, przezroczysta i półpłynna lub płynna, uznaje się ją za frakcję typu olejowego, zawierającą nafteny i parafiny o krótkich łańcuchach;

2. Gdy otrzymana w pierwszej frakcji substancja jest mlecznobiała, o wyraźnej strukturze krystalicznej i konsystencji mazistej, uznaje się ją za frakcję typu parafinowego, zakładając, że w skład jej wchodzi w przeważającej ilości parafiny o długich łańcuchach;

3. W przypadku gdy otrzymana w pierwszej frakcji substancja jest bezbarwna, o lekko zaznaczającej się budowie krystalicznej i mazistej konsystencji, uważa się ją za frakcję mieszaną, zawierającą wszystkie omawiane grupy węglowodorów nasyconych.

WYNIKI ANALIZY SPEKTROFOTOMETRYCZNEJ UZYSKANE DLA DRUGIEJ FRAKCJI CHROMATOGRAFICZNEJ

Przeanalizowano 22 próbki drugiej frakcji chromatograficznej. Próbki te pochodziły z różnego rodzaju skał i z różnych okresów geologicznych. Miały one bardzo rozmaity wygląd. Od substancji jasnobrunatnych, ma-

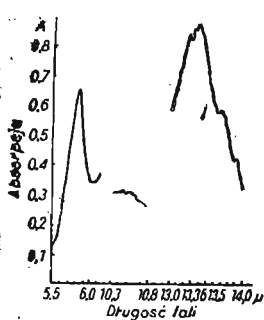


Fig. 11

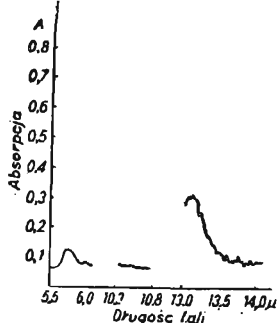


Fig. 12

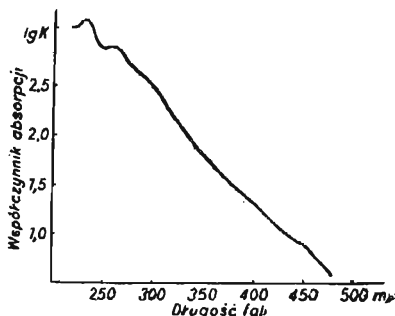


Fig. 13

Fig. 11. Otwór Gorzów, próbka 596/59, druga frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni

Bore-hole Gorzów, sample No. 596/59, second chromatographic fraction; absorption in infrared light

Fig. 12. Otwór Gorzów, próbka nr 428/59, druga frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w podczerwieni

Bore-hole Gorzów, sample No. 428/59, second chromatographic fraction; absorption chart in infrared light

Fig. 13. Otwór Gorzów, próbka nr 368/59, druga frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w ultrafiolecie

Bore-hole Gorzów, sample No. 368/59, second chromatographic fraction; absorption chart in ultraviolet light

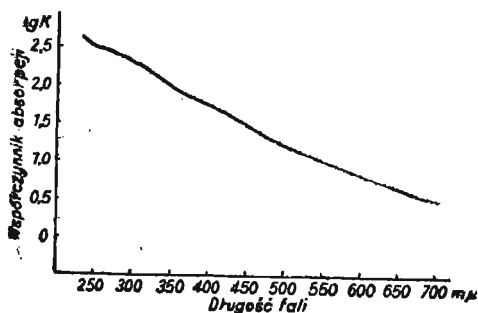


Fig. 14. Otwór Gorzów, próbka nr 460/59, druga frakcja chromatograficzna; wykres absorpcji w ultrafiolecie

Bore-hole Gorzów, sample No. 460/59, second chromatographic fraction; absorption chart in ultraviolet light

zistych lub oleistych o żółtej luminescencji, do ciemnobrunatnych, twardych, o szklistej powierzchni i ciemnobrunatnej luminescencji.

Badania w podczerwieni

Wykresy krzywych absorpcji wykazują dużo większą różnorodność aniżeli w przypadku węglowodorów nasyconych. Prawie we wszystkich próbkach występują bardzo wyraźne maksima absorpcji przy długościach fal $5,6 \div 6,0 \mu$, $13,2 \mu$ i $13,4 \mu$, co wskazuje na obecność grup tlenowych w układach $C=O$ i $C-O-C$ oraz związków aromatycznych jednopierścieniowych. W żadnej natomiast z przeanalizowanych próbek nie stwierdzono istnienia maksimów absorpcji w $13,7 \mu$ i $13,9 \mu$ (fig. 11 i 12).

Badania w ultrafiolecie i w części widzialnej widma

Przytoczone krzywe absorpcji (fig. 13 i 14) są typowe dla zbadanych próbek. Pozwalają one jedynie stwierdzić, że druga frakcja stanowi mieszaninę tak wielu substancji, iż suma maksimów tworzy niemal prostą linię. Dalszy wniosek można wysunąć na podstawie zakresu długości fal, przy jakich absorpcja w ogóle występuje. Ogólnie biorąc, gdy krzywa absorpcji kończy się w zakresie do $400 m\mu$, w próbkach występują układy aromatyczne o jednym, dwóch lub trzech pierścieniach. Gdy absorbowana jest również widzialna część widma, w badanej frakcji mogą występować substancje o skondensowanych układach wielopierścieniowych.

Przytoczone wyżej wyniki stanowią w tej chwili jedynie wstępny materiał, który będzie pomocny przy planowanym bliższym zapoznaniu się ze składem grupowym drugiej frakcji chromatograficznej.

Zakład Ziół Ropy, Soli
i Surowców Chemicznych I.G.
Nadesłano dnia 28 marca 1961 r.

PIŚMIENNICTWO

- АНДРЕЕВ Ф. Ф. (1958) — Превращения нефти в природе. Гостоптехиздат Ленинград.
- BOELHOUVER C., RJEMSDIJK A. J., STEEN'S J., WATERMAN H. J. (1952) — Chromatographic analysis of mineral oils. *Analyt. chim. Acta*, **6**, p. 476—482. New York, Amsterdam.
- BROOK B. M., WHITMAN B. T. (1958) — A rapid method for the determination of the aromatic contents of petroleum fractions boiling above the kerosine range. *J. Inst. Petrol.*, **44**, p. 212—215. London.
- O'DONNELL G. (1951) — Separating asphalt into its chemical constituents. *Analyt. Chem.*, **23**, p. 894—898. Easton.
- EVANS A., HIBBARD R. R. (1951) — Determination of carbon-hydrogen groups in high molecular weight hydrocarbons. *Analyt. Chem.*, **23**, p. 1604—1610. Easton.
- FUCHS W., NETTESHEIM G. (1957) — Untersuchungen über Zerlegung und Kennzeichnung asphaltartiger Erdölprodukte. *Erdöl u. Kohle*, **10**, p. 15—20. Berlin, Hamburg.

- ГЛЕБОВСКАЯ Е. А., ЗАХАРОВ А. А. (1953) — Исследование битумов методом инфракрасных спектров поглощения. Докл. Акад. Наук СССР, **93**, стр. 865—868. Москва, Ленинград.
- GRADER R. (1942) — Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Aufbau der Asphalte und Bitumina und ihren Eigenschaften. Oel u. Kohle, **38**, p. 867—878. Berlin.
- КАРЦЕВ А. А., ТАВАСАРАНСКИЙ З. А., СУББОТА М. И., МОГИЛЕВСКИЙ Г. А. (1954) — Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат. Москва.
- KARR C., WEATHERFORD W. D., CAPELL R. G. (1954) — Chromatographic fractionation of crude petroleum oils. *Analyt. Chem.*, **26**, p. 252—256. Easton.
- LUMPKIN H. E., JOHNSON B. H. (1954) — Identification of compound types in a heavy petroleum gas oils. *Analyt. Chem.*, **26**, p. 12—17. Easton.
- MOOS J. (1949) — Die Bestimmung der Asphaltstoffe in Erdöl und Erdöl-produkten. Erdöl u. Kohle, **2**, p. 345—346. Berlin, Hamburg.
- PRACA ZBIOROWA (1954) — The chemistry of petroleum hydrocarbons. London.
- РЫБАК В. М. (1948) — Анализ нефти и нефтепродуктов. Азнефтеиздат. Баку, Ленинград.
- SCHWARZ G. (1957) — Eine einfache Methode zur chromatographischen Zerlegung von Schmierölfractionen. Erdöl u. Kohle, **10**, p. 588—592. Berlin, Hamburg.
- SWEAT M. L. (1954) — Silica gel microcolumn for chromatographic resolution of cortical steroids. *Analyt. Chem.*, **26**, p. 1964—1965. Easton.
- WATSON A. T. (1952) — Determination of total per cent aromatics in heavy petroleum distillates. *Analyt. Chem.*, **24**, p. 507. Easton.
- ZERBE C., HÖTER H. (1949) — Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption. Erdöl u. Kohle, **2**, p. 133. Berlin, Hamburg.

Барбара ГОНДЕК

ИССЛЕДОВАНИЯ БИТУМИНОЗНОСТИ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ИЗ БУРОВЫХ СКВАЖИН ПОЛЬСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Резюме

В работе предлагается качественное определение экстракта рассеянных битумов, которое может быть использовано в геологической интерпретации для изысканий нефтяных месторождений.

Выделено три группы химических соединений входящих в состав битумов, а именно: парафины с длинными цепями (т. наз. твердые парафины), масла (нафтенны и парафины с короткими цепями) и группу содержащую ароматические углеводороды и остальные компоненты битумов, условно названные группой асфальтов.

В зависимости от содержания перечисленных выше групп в исследуемом битумном экстракте определяется тип битумов: парафиновый, масляный, асфальтовый или смешанный.

Дается также метод качественного определения битумов при геохимическом опробовании скважины. Это хроматографический метод, в котором применяется короткая колонка наполненная активированной окисью алюминия. Десорбентами являются: эфир петролейный и смесь спирт-хлороформ. На одно разделение затрачивается около часа. Точность определения колеблется в пределах 3—4% содержимости отдельных компонентов. Такая точность получается применяя $\geq 0,0030$ г исследуемого образца.

Рассматриваются результаты исследования отдельных хроматографических фракций полученных при спектрофотометрическом абсорбционном анализе в инфракрасном, ультрафиолетовом и в видимом спектре. Эти исследования являются основой для определения примерного качественного состава исследуемых битумов.

Barbara GONDEK

EXAMINATION OF BITUMEN CONTENT AND PHYSICAL PROPERTIES OF ROCKS FOUND IN BORE-HOLES IN POLISH LOWLAND

Summary

In her paper the author suggests a method of qualitatively defining extracts of trace bitumina — a method which might be useful in geological interpretations during the search for crude oil deposits.

She distinguishes three groups of chemical compounds which are components of these bitumina, namely: long chain paraffins (the so-called hard paraffins), oils (short chain naphthenes and paraffins), and a group containing aromatic hydrocarbons and the remaining bitumina compounds, conventionally called the asphalt group.

Depending on the content of either the above groups determined in the examined bitumina extract, the type of bitumen is called a paraffin, an oil, an asphalt type or a mixed type.

The author also mentions a method of qualitative determination of bitumina in the geochemical profiling of bore-holes. This is a chromatographic method in which a short column packed with activated aluminum oxide is used. The desorbents are petroleum ether and an ethanol-chloroform mixture. One analysis requires approximately one hour. The accuracy of determination varies within the range of 3—4% of the content of the individual components. This accuracy is obtained using ≥ 0.0030 g of the examined sample.

Furthermore, the author discusses the results of her examinations of the individual chromatographic fractions, obtained in her spectrophotometric absorption analysis in infrared and ultraviolet light and in the visible part of the spectrum. These examinations were the basis for approximate determinations of the qualitative composition of the investigated bitumina.