И. В. ГРИГЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КАРПАТСКИХ СЛАНЦЕВ И НЕФТЕЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК
УКРАИНСКОЙ ССР

283

Приложение
к Вх. № 13с
число 7/III-58г.

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

СЕКРЕТНО
Экз. № 99

И. В. ГРИНБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КАРПАТСКИХ СЛАНЦЕВ И НЕФТЕЙ

3444

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
КИЕВ — 1957



Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии наук Украинской ССР

Ответственный редактор
академик АН УССР *В. Б. Порфирьев*.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Историческими решениями XX съезда Коммунистической партии Советского Союза определены дальнейшие пути построения коммунизма и развернуты грандиозные перспективы развития нашей страны.

Важное значение в подъеме и развитии народного хозяйства имеют энерго-химические ресурсы и, прежде всего, горючие ископаемые.

Наряду с новыми видами энергетических форм, каустобиолиты остаются важнейшими источниками энергии и основной базой химического сырья для технологии органического и неорганического синтеза.

Одной из важнейших задач, вытекающих из Директив XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану, является увеличение запасов нефти и газа и выявление их новых месторождений.

Успешное решение этих задач в значительной мере зависит от научного обоснования поисково-разведочных работ, особенно в районах, лишенных внешних нефтепроявлений.

Химическая природа и генетические соотношения горючих ископаемых Карпатского региона представляют в этом плане особый интерес из-за редкого сочетания всех известных видов горючих ископаемых.

Химическому исследованию нефтей и продуктов, генетически близких к нефтям, посвящено значительное количество исследований. Данные их использовались и для рассмотрения вопросов происхождения каустобиолитов нефтяной группы. Однако до настоящего времени эта проблема не находила своего решения. Причиной этого, повидимому, является то обстоятельство, что химические исследования, проводившиеся до настоящего времени, основное внимание уделяли аналитической стороне, которая сама по себе не может служить достаточной основой для познания генезиса веществ, подвергшихся такому изучению.

В истории развития различных взглядов на генезис нефтей Карпат и установления их возраста геологами были предложены почти все геологические периоды. Эти факты говорят не только о весьма сложном геологическом строении этого региона, но и о том, что одними геологическими методами или формальным привлечением химических данных без глубокого комплексного исследования решить эту проблему нельзя.

Известно, что данные химического анализа характеризуют лишь конечное состояние веществ, являющихся продуктами целого ряда последовательных превращений, протекавших в сложных и недостаточно выясненных условиях. Это конечное состояние зависит как от состава исходных веществ, так и от пути и, в особенности, от условий, при которых происходили эти превращения.

Задача значительно упростилась бы при наличии достаточных данных, относящихся к познанию химических изменений, которые претерпевают исходные вещества в геологических условиях. Исследуя химические изменения веществ в условиях, близких к геологическим, и сопоставляя полученные данные с результатами изучения природных ископаемых,

можно с гораздо большей достоверностью заключить о тех превращениях, которые испытывали органические вещества в состоянии захоронения.

Исходя из этого, мы поставили своей задачей провести широкое исследование химической природы и генетических соотношений двух основных ветвей карпатских каустобиолитов естественных нефтей и керогена менилитовых сланцев, считающихся материнскими для карпатских нефтей.

Такого рода работа проводилась нами на протяжении ряда лет, часть результатов нами опубликована, и в настоящей работе они развиты и дополнены новыми экспериментальными данными и обобщены. Особое внимание было уделено химическому исследованию превращения технических смесей и индивидуальных органических веществ в моделированных геологических условиях.

Весьма эффективным оказался также изотопный метод исследования, использованный нами при определении содержаний и соотношения изотопов водорода (H/D) в горючих ископаемых, а также при решении отдельных вопросов химизма превращения захороненного органического вещества в водной среде.

Комплексные исследования минеральной и органической массы карпатских менилитовых сланцев позволили получить не только необходимые данные для суждения о генетических соотношениях рассеянных форм органических веществ и естественной нефти, но также ряд ценных данных прикладного значения, относящихся к минеральной и органической массе сланцев.

Серия полученных нами на базе сланцевой смолы нетопливных синтетических органических продуктов (красящие, пленкообразующие и другие вещества), и ряд ценных материалов на базе использования минеральной массы менилитовых сланцев, в том числе легкий пористый материал типа керамзита («карпазит»), позволяют говорить о полной реальности развития комплексной сланцевохимической промышленности на Украине.

На основании проведенных в нашей лаборатории исследований минеральной и органической массы сланцев в настоящее время успешно завершены полузаводские испытания и начато строительство промышленных предприятий по производству «карпазита», потребность в котором практически не ограничена.

Следует подчеркнуть, что перспективы промышленного использования менилитовых сланцев очень значительны, если учесть их огромное площадное распространение, большую мощность, относительно высокое содержание органического вещества и необыкновенно выгодные в смысле разработки условия залегания на всей территории Карпат, в том числе Румынии и Польши.

Настоящая работа состоит из двух частей. В первой части приводится анализ основной литературы и рассмотрены общетеоретические вопросы, в той или иной форме связанные с проблемой познания химической природы и условий образования карпатских битумов. При этом рассмотрен также ряд теоретических вопросов, связанных с химизмом образования, закономерностями состава и соотношения органической и минеральной массы исходных форм органического вещества.

Основные выводы и заключение первой общетеоретической части обусловили главные направления и методы проведения экспериментальных исследований, что является содержанием второй части работы.

Во второй лабораторно-экспериментальной части излагается комплекс аналитических и экспериментально-синтетических работ с обсуждением основных результатов исследований.

Переходя к изложению содержания основных разделов исследования считаем своим долгом отметить, что успешное завершение ряда экспериментальных работ, равно как и весь процесс разнообразных исследова-

ний, было бы невозможно без дружеской помощи коллектива сотрудников лаборатории горючих ископаемых М. Е. Петриковской, Л. А. Машуты, В. М. Шиманского и И. С. Варчевского, которым автор приносит свою глубокую благодарность.

С особой благодарностью должен отметить помощь советами и ценными указаниями академиков АН УССР В. Б. Порфирьева, А. И. Киприанова, Б. Г. Лазарева, А. И. Бродского и чл. корреспондента АН Эс. ССР, А. Ф. Добрянского.

ЧАСТЬ I

АНАЛИЗ ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ ПО ХИМИИ И ГЕНЕЗИСУ КАРПАТСКИХ БИТУМОВ

Глава

КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАРПАТСКИХ БИТУМОВ

Задача данной главы не заключается в том, чтобы дать полную хронологическую справку в области истории исследования и применения карпатских битумов, хотя такой труд был бы оправдан. До настоящего времени ни в советской, ни в иностранной литературе мы не находим такого критического обзора. Между тем Карпатский регион является самым первым в Европе по времени начала промышленной разведки, эксплуатации и неповторимым по оригинальности и разнообразию горючих ископаемых.

Уместно отметить, что вообще в области исследования истории развития науки о битумах, познания их химической природы и генезиса имеется весьма мало данных не только в нашей, но и в зарубежной литературе. В сущности, по вопросам истории развития химии нефти появились только недавно первые исследования [255].

По понятным причинам в указанных работах еще не могла быть отражена история развития карпатской нефтяной промышленности и, в частности, вопросы эволюции взглядов на генезис нефтяных битумов Карпат.

Данный раздел является попыткой привести основные этапы истории развития исследований и представлений в области генезиса нефтей Карпатского региона. Отметим также, что для карпатских нефтей были предложены в различное время буквально все возможные варианты как в отношении способа образования нефти, так и ее геологического возраста.

Задача данной главы заключается в попытке критического рассмотрения основных экспериментальных исследований химической природы и основных схем генезиса карпатских битумов в свете современных данных.

Как будет показано ниже, польская и румынская техническая литература богаты исследованиями, посвященными решению проблем генезиса карпатских битумов, однако эти работы написаны преимущественно в геологическом аспекте.

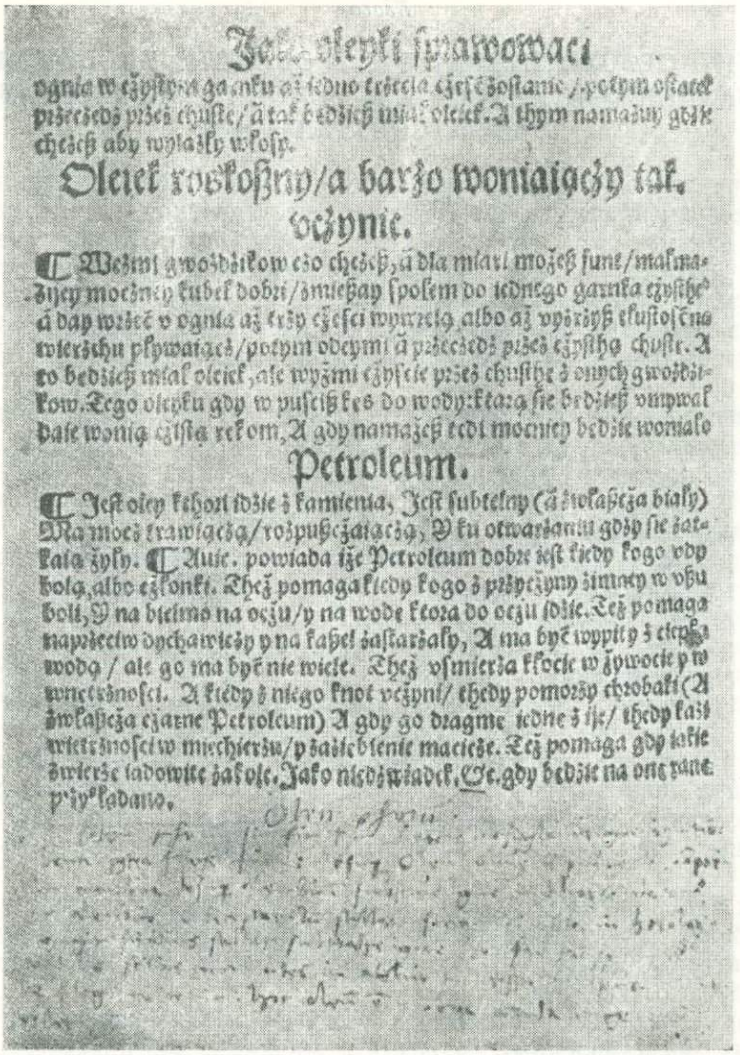
Карпатский регион отличается большим разнообразием горючих ископаемых, представленных твердыми и жидкими, мазеобразными и газообразными естественными органическими веществами: светлые и легкие, как бензин, естественные белые нефти, так наз. газовые конденсаты, с одной стороны, и вязкие, как каменноугольный пек, — с другой. В этом же районе встречаются редкие цветные органические минералы (кертисит, гатчетит и др.).

Особенно же богат Карпатский регион рассеянными формами органического вещества в виде так называемого керогена менилитовых и спасских сланцев, запасы которых практически неисчерпаемы. Именно этим

породам было суждено сыграть особую роль в вопросе о генезисе карпатских нефтей. Это обстоятельство и заставило обратить основное внимание на исследование химической природы и соотношений этих двух основных типов карпатских горючих ископаемых нефти и керогена сланцев.

Краткие замечания о начальном периоде изучения карпатских битумов

Представляют интерес в историческом плане первые упоминания о карпатских битумах, относящиеся к началу XVI века. В одной старинной книге 1534 г. Стефана Фалимежа [342, 393], мы находим первые упо-



Jako oleyki ſprawowaci

ognia w czyſtym garnku aż ſkoro trzecia cześć zoſtanie / potym oſtatek przecedź przez chuſte / a tak bedzieſz miał oleick. A tym namaſuy gdzie chcieſz aby wyſzły włoſy.

Oleiek roskoſzny / a barzo woniejący tak.

czynic.

Weźmi gwoździkow czo chcieſz, a dla miari możeſz funt / maſmaſzyey mocznego kubek dobri / zmieſzay ſpołem do iednego garnka czyſtego a day wrzeć v ognia aż trzy części wywrzą albo aż vpatrzyſz ekuſtoſcno wierzchu pływać / potym odeymi a przecedź przez czyſtą chuſte. A to bedzieſz miał oleick, ale wyżmi czyſcie przez chuſtę z onych gwoździkow. Tego oleyku gdy w puſcisz kes do wody: ktora ſie bedzieſz vmywał bale woniąc czyſta rekom. A gdy namażeſz tedi mocniey bedzie woniało

Petroleum.

Jeſt oley kthori idzie z kamienia, Jeſt ſubtelny (a zowią go białey) Ma moc trawiącą / rozpuſzczającą. V ku otwarciu gdzy ſie zakala zyły. Auic. powiada iże Petroleum dobre jeſt kiedy kogo vdy bolą albo członki. Też pomaga kiedy kogo z przyczyny zimney w vbu bolą, V na bielmo na oczu / y na wodę ktora do oczu idzie. Też pomaga naprzeciw dychawiczy y na kaſzel zaſtarzały, A ma być wypity z ciepłą wodą / ale go ma być nie wiele. Też vſmierza kłocie w żywocie y w wnętrznoſci. A kiedy z niego knot vczyni / tedy pomoże chrobakom (A zowią go czarne Petroleum) A gdy go dragme iedne z iż / tedy kaſz wnętrznoſci w miechierzu / y zaſie bienie macicze. Też pomaga gdy ſaſie zwierzę ladowite zakoli. Jako niedźwiadek, Oc. gdy będzie na one rane. przykładano.

Рис. 1.

минания о карпатских битумах. В этом интересном труде, охватывающем вопросы медицины, алхимии, астрономии и др., мы на стр. 23 впервые встречаем упоминание о карпатском «Petroleum» (рис. 1, 2). Автор также приводит характеристику нефти как лекарственного средства и при этом упоминает как хранить ее. С. Фалимеж подчеркивает, что «Petroleum» не

является маслом, образующимся из камня [342]. Следовательно, надо думать, что ему уже были известны различные виды жидких горючих ископаемых.

По-видимому, это первое печатное слово в истории познания битумов в Европе и находится, по нашим данным, в единственном экземпляре в



Рис. 2.

старинной библиотеке Львова (филиал Академии наук УССР). В этой же библиотеке хранится ряд других старинных книг, в той или иной форме упоминающих о битумах Карпатского региона.

Другие аналогичные работы, уже несколько позже изданные, но также относящиеся к истокам познания карпатских битумов, были изданы в середине XVI века. Укажем на некоторые из них.

В работе Heronium Spiczynski „O ziołach tutecznych i samorskich", изданной в Кракове в 1556 г., также упоминается о применении карпатского „Petroleum" для лечебных целей [425].

К этому же периоду — 1568 г. — относится работа Marcin Siennik „Herbarz ti ziol tutecznych, postronnych i samorskich opisanie“ [419]. В этой книге нефть рассматривается тоже с точки зрения ее лекарственных свойств. В отдельных работах указывается также, что нефть находила уже в то время (XVI век) применение для освещения улиц города Кросне.

Любопытно отметить, что в работах того времени, в частности в работе Mareina Urzedowskiego [446], изданной в 1595 г., упоминается группа природных битумов не только Карпатского региона, но и других месторождений. Приведем только одну цитату „A o takim mi powiadano, że jest w Czerkasiech góra, gdzie jest wosk w niej crarny, że tez z niego czynią cwiece“[1]

Наиболее крупной работой того времени следует считать работу Erazma Syxta „O cieplach w skle“ (1617 г.), в которой автор рассматривает ряд вопросов очистки естественной нефти и, что особенно интересно, упоминает в ней впервые о Дрогобычском (вероятно, Бориславском) нефтяном месторождении. В работе имеется описание основных деталей лабораторного аппарата для перегонки нефти и описание получения продуктов для медицинских целей [428].

Сообщение об источниках битумов возле Кросно приводится в работе Albert Tylkowski, опубликованной в 1695 г. [442]. Значительно больше сведений о карпатских нефтях находим в работе Gabryela Rzaczynskiego „Historia naturalic curiosa Regni Polonial“ 1721 г. издания. Ими же упоминается о нефтях не только Кросне, но и Покутья, Рунгуры, Стебника, Ясень и др. [413].

Описание этого периода даже в фрагментарной форме изложения было бы неполным, если не указать на работу Krzysztof Kluk „Rzeczy kopalnych osobliwie zdatniejszych szukanie. . .“ (рис. 3) 1781 г. [377]. В этой работе, имеющейся в трех изданиях, приводится большой и разнообразный материал о горючих ископаемых, в том числе о классификации битумов [378, 379].

Ни в одной из приведенных выше работ мы не встречаем в какой-либо форме упоминания относительно генезиса карпатской нефти. В связи с этим любопытно отметить, что в работе К. Клука [375] мы находим впервые высказывания о происхождении карпатской нефти, но в духе чисто религиозных представлений.

Автор в четвертой главе своей книги под названием «О жирностях земляных» дает некоторые элементы классификации горючих ископаемых, где нефть, озокерит, асфальты и др. называет «земляными жирностями». В пунктах с 21 по 26 указанной главы он излагает свои представления о происхождении горючих ископаемых. Этот раздел К. Клук начинает словами: «Могут быть два направления. Одни говорят, что земля получила эти жирности от растений и животных, приводя доказательства, что жирности растений и животных химически можно довести к подобным частицам, что и земляные жирности». Автор возражает против этого, говоря, что первые животные созданы были в небольшом количестве.

Другое мнение состоит в том, что эти «жирности» земного происхождения. Следовательно, К. Клуку было уже известно, что обсуждаются два варианта о происхождении нефти. Однако, как отмечалось, ни в одной из вышерассмотренных работ и у самого К. Клука мы не находим упоминания о других авторах этих представлений. Сам К. Клук пишет, что второе мнение о земном происхождении «земных жирностей» он считает правильным и увязывает эту теорию происхождения карпатской нефти в духе теологической схоластики «с гибелью жирной земли при грехопадении человека».

---

* «А о таком мне рассказывали, что в Черкассах есть гора, а в ней находится черный воск, из которого делали свечи».

Уместно напомнить, что эта «теория» была высказана спустя полвека после того, как Михаил Васильевич Ломоносов дал первое научное представление о природе и органическом происхождении горючих ископаемых [173, 174].

Из дальнейших работ, относящихся к начальному периоду в области исследования карпатских битумов, следует указать работу Stanisława


RZECZY KOPALNYCH

OSOBLIWIE ZDATNIEYSZCH

SZUKANIE, POZNANIE,
I ZAZYCIE.

TOMI.

O RZECZACH KOPALNYCH w POWSZECHNOŚCI,
O WODACH, SOLACH, TŁUSTOŚCIACH ZIEMNYCH,
I ZIEMIACH

Z FIGURAMI.

PRZEZ

X. KRZYSZTOFA KLUKA

KANONIKA KRUSWICKIEGO, DZIEKANA DR OHICKIEGO.
PROBOSZCZA CIECHANOWIECKIEGO.

W WARSZAWIE, Roku 1781.

Рис. 3.

Staszica [427], который дает широкое описание месторождений карпатской нефти. К этому же периоду относится работа Haequets, изданная в 1794 г. (рис. 4) [356], в которой приводятся данные о значительной добыче нефти. В это же время вырастает кустарная добыча нефти северо-западнее Борислава — в Нагуевичах. В 1792 г. на этом участке было добыто 69 911 *л* нефти.

В начале XIX столетия уже имелись первые установки по промышленной переработке карпатских нефтей для целей освещения Львова,

Дрогобыча, Праги и других городов. Можно отметить, что в это время была изготовлена первая керосиновая лампа львовским аптекарем И. Лукашевичем [437], и 31 июля 1853 г. зажглись впервые нефтяные лампы во Львовской больнице.



Рис. 4.

После этого началось массовое применение керосиновых ламп для освещения улиц Львова, Вены и др. городов. Однако добыча нефти на протяжении XIX ст. оставалась на весьма низком уровне и резко повысилась только к концу XIX в.

Потребность в нефти возросла во второй половине XIX ст. в связи с внедрением в промышленность двигателей внутреннего сгорания. С развитием глубокого бурения в районе Борислава в 1909 г. добыча нефти

достигала уже около 2 млн. *т*. Особое развитие добычи нефти в эти годы происходило в районе Тустановица—Борислав, Сходница, Рыпне, Битков и др. [87, 433, 435]. Постепенно нефть стала ценнейшим видом минерального сырья, играющим решающую роль в современной экономике и политике.

В связи с ростом потребности в нефти, возникла острая необходимость в разработке теоретических основ поисков новых месторождений и, следовательно, необходимость знания условий ее образования. Следует считать, что именно с этого периода, т. е. начиная с 60-х годов XIX ст., появляются первые научные попытки, главным образом с геологических позиций, разработки теории образования карпатской нефти.

Первые научные исследования в области генезиса карпатских битумов

Одним из первых авторов теории образования карпатских нефтей из рассеянных форм органического вещества следует считать Ф. Посепного, который в 1865 г. опубликовал работу [409], посвященную происхождению нефти Карпат, связав ее образование с менилитовыми сланцами. Таким образом, в текущем году исполняется 90 лет с тех пор, как менилитовые и другие сланцы Карпат, как увидим дальше, начали фигурировать в самых различных вариантах как основа образования карпатских нефтей. Между тем, анализ литературы за этот почти вековой период показывает отсутствие каких-либо химических исследований этих пород.

Столь популярная среди геологов-нефтяников идея прямой генетической связи менилитовых сланцев с карпатской нефтью, выдвинутая Ф. Посепным, осталась не аргументированной в химическом плане ни Ф. Посепным ни, как увидим ниже, рядом других специалистов, работавших в этой области, и основные идеи в области образования карпатских битумов из менилитовых сланцев развивались в чисто геологическом плане.

Позже, в 1875 г., появляется еще одна работа Е. Виндакевича, рассматривающая вопросы генезиса нефти и «земного воска» [451]. Интересно отметить, что автор связывает происхождение нефти не только со сланцами, но и с углями.

В работе Л. Штрипельмана [427а] придается большое значение давлению и температуре в процессе образования нефти; исходный материал автор связывает с накоплением органического вещества в силуре, девоне и карбоне.

Несколько иной точки зрения на происхождение нефти придерживается Миколайчик [453], утверждая, что источник нефтеобразования в Карпатах только растительного происхождения и нефть образовалась в более молодых отложениях, чем это допускает Штрипельман.

Из исследований в области происхождения нефти Карпат, относящихся к концу XIX ст., следует отметить еще работу С. Ольшевского [406], также сторонника образования нефти из рассеянных форм органического вещества силурийского возраста. Ольшевский признал необходимость воздействия при этом высоких температур. Однако никаких химических или геохимических характеристик источников этой рассеянной формы органического вещества он не приводит.

Последующие теории в области генезиса карпатских нефтей, в частности Р. Зубера [452], В. Шайнохи [429], Л. Мразека, В. Тейссейре [394, 395] и др., развиваются под влиянием первой концепции органического происхождения нефти, аргументированной по тому времени весьма полно и убедительно Энглером и Гефером [338]. Однако менилитовые и другие сланцы Карпат продолжают в той или иной форме фигурировать в качестве исходных для нефтеобразования.

В работах В. Шайнохи [429] встречаем впервые, кроме геологической аргументации, также некоторые общие рассуждения о содержании органического вещества в карпатских сланцах. Им были проведены специальные расчеты с целью доказать, что при так называемой «дистилляции» менилитовые сланцы могли создать карпатскую нефть. Для этого, по мнению В. Шайнохи, необходима температура порядка 365—420° С, что обеспечивается, по мнению автора, глубиной порядка 11—13 *км* при воздействии интрузий магмы.

Развитие вопросов миграции нефти из менилитовых сланцев и некоторые попытки аргументации вопросов происхождения карпатских нефтей с привлечением данных о ее свойствах мы находим в работах В. Лозинского [386] и Г. Маковея [387а, 387б]. Последний приводит любопытные расчеты: сколько получится нефти с 1 *га* сланцев.

В области происхождения карпатской нефти известно особое направление, признающее гипотезу так называемого «флишевого образования нефти». Основным ее автором является Р. Зубер. Им была опубликована целая серия работ, посвященных этому вопросу.

Наиболее полную по тому времени аргументацию представления в области генезиса нефти мы находим в известной его монографии «Flisz i nafta» [454]. В ней сделана попытка сформулировать схему превращения углеводов в битумы. Углеводы, по мнению автора, являются основным исходным материнским веществом для нефти.

Р. Зубер первый дает наиболее полный охват вопросов генезиса карпатских нефтей как в геологическом, так и в химическом плане. Приводимая автором аргументация представляет для нас особый интерес, так как Р. Зубер был не только геологом, но одновременно и химиком. В его работе рассматриваются следующие вопросы, связанные с генезисом карпатской нефти:

1) какие организмы могли доставить органические вещества для образования битумов и какого рода это вещество;

2) какие процессы могли образовывать из этой материи битумы;

3) каким образом могли образоваться соответствующие скопления нефти.

Отвечая на первый вопрос, Р. Зубер решительно отвергает животный мир, как явно неспособный дать значительные скопления исходного органического вещества. При этом, однако, основная аргументация развивается с геологической точки зрения.

Автор, рассматривая фациальные условия накопления и превращения исходной органической массы при этом, подчеркивает, что из всего обилия живого органического вещества в ископаемое состояние переходят только скелетные части. Органическое же вещество бесследно исчезает в интенсивных процессах гниения. Труд Р. Зубера писался почти сорок лет тому назад, когда в нашей стране зарождалась геохимия каустобиолитов и вопросы о консервирующей роли сероводорода, равно как и о всем сложном комплексе биохимических процессов в их анаэробных и аэробных модификациях, еще не были сформулированы. О жировом планктоне тогда еще не было известно. Р. Зубер отмечает очень большое развитие растительного мира, образующего большие скопления в форме растительного детрита и в данном конкретном случае — флишевых образований. Автор, в частности, указывает: «Так, как только растительная субстанция, а главным образом, целлюлоза, родственные ей соединения и первые продукты распада, т. е. гуминовые вещества, накопляются в значительных количествах в флишевых осадках, поэтому только из этих субстанций могли и могут образовываться битумы» [454].

Р. Зубер приводит также схемы «чередования отдельных стадий процессов карбонизации и битуминизации», исходя из целлюлозы. Вся хи-

мическая аргументация изложена в виде общих схем, где «процессы битуминизаций» и «карбонизации» характеризуются обильным выделением газов и чередованием отдельных стадий. Однако в чем заключаются эти процессы, характер и соотношение газов, выделяемых из целлюлозы, равно как и вопросы условий формирования битумного и угольного цикла, остаются без ответа.

Не трудно заметить, что в работе Р. Зубера доминирует геологический материал, а попытки анализа химической стороны вопроса имеют весьма поверхностный характер.

Однако работа Р. Зубера является одним из первых аргументированных построений, относящихся к проблеме нефтеобразования в пределах интересующего нас региона. Таким образом, обзор работ, посвященных генезису карпатской нефти, после первого выступления Ф. Посепного [409] показывает, что в сущности основные представления остались такими же, как и в вышеупомянутом варианте Ф. Посепного. Не изменились основные предпосылки этой теории. Следует, однако, отметить, что временами имели место решительные возражения против теории образования карпатской нефти из рассеянных форм органического вещества со стороны целого ряда видных геологов-нефтяников.

Представляется важным отметить полное отрицание возможности образования карпатской нефти из рассеянных форм органического вещества бывшим сторонником этой теории К. Фридлем [346].

Однако известно, что теория образования нефти за счет рассеянного в минеральной породе органического вещества является наиболее популярной теорией среди геологов. Поэтому неслучайны многочисленные попытки тем или иным путем доказать возможность получения из подобных пород той или иной «нефтеподобной массы».

Можно в первом приближении разделить все методы такого рода выделения нефтеподобных жидкостей из рассеянных форм органического вещества на следующие группы:

1. Методы различных экстракций органическими растворителями и некоторыми водными растворами.
2. Термическая переработка, в том числе сухая перегонка.
3. Высокое и сверхвысокое давление.
4. Различное комбинированное воздействие с помощью нескольких из приведенных методов.

Подробный анализ каждой из приведенных групп нами приводится в следующей главе и в экспериментальной части. В данном случае мы только отметим, что высокое и сверхвысокое давления испытывались на образцах других регионов. При этом предполагалось, что высокие давления, испытываемые сланцами в результате тектонических напряжений, приводят к «выжиманию нефти» из сланцев в смежные с ними пористые коллектора.

Основные исследования в этом направлении велись главным образом в Америке Е. Я. Трагером [443а], И. Е. Хаулей [357, 358] и другими, испытавшими целую серию сланцев из Кентукки, Кливленда, Огайо, Австралии и Манчжурии. В результате исследований, в которых, кстати, почти полностью отсутствуют химические характеристики, было установлено, что эффект изменения керогена сланцев под влиянием высоких давлений ничтожен и для решения проблем образования из них промышленной нефти не имеет значения.

Можно еще указать на ряд аналогичных, но несколько иного направления, исследований Кунио Уватоко [369], который, в отличие от Хаулея, испытал давления на сланцы не срезывающего, а статического, соответствующего прямому давлению груза и также получил отрицательные результаты.

Ни один из исследователей, работавших в этом направлении, не по-

Институт Геологических Наук

лучил каких-либо прямых или косвенных данных, подтверждающих образование нефти или «микронефти» [25] из сланцев с помощью даже самых высоких (до 254 000 фунтов и больше на 1 $дм^2$) давлений.

Приведенные экспериментальные данные не касаются карпатских менилитовых сланцев непосредственно. Последних также не коснулись какие-либо химические исследования и менилитовые сланцы продолжали оставаться основой гипотезы нефтеобразования без какой-либо химической аргументации.

Приведенный обзор исследований, посвященных генезису битумов Карпат, не претендует на исчерпывающую полноту. Мы привлекли только основные данные, важные в плане дальнейшего развития наших исследований. Остановимся еще на ряде работ, посвященных теории неорганического происхождения карпатских нефтей.

В начале второй половины XIX ст. теория неорганического происхождения карпатской нефти была выдвинута Кокандом и согласно Г. Маковею [387а, 387б], целый ряд ведущих геологов-нефтяников придерживались теории, в которой за основу принималась схема полимеризации газообразных углеводородов, выделяющихся из магмы. Наиболее полно эти представления были развиты Г. Кобалеско [329], и обосновывалась эта гипотеза данными румынских месторождений.

В связи с затронутым вопросом теории неорганического происхождения нефти мы хотели бы отметить, что очень широко в работах сторонников [148, 149] неорганической теории образования нефти используются данные по редким минералогическим находкам различных органических минералов, находящихся в контакте с интрузивными породами. Как видим, эти, казалось бы, второстепенные и редкие минералогические находки органических ископаемых играют довольно значительную роль в общей оценке центрального вопроса генезиса битумов. В этом плане представляет также интерес группа исследованных нами редких органических минералов Карпат типа кертисита, гатчетита и др., встречающихся непосредственно в контакте с магматическими породами [73, 177]. Кроме того, убедительным аргументом в пользу неорганической теории происхождения нефти вообще и карпатской нефти в частности было все возрастающее количество фактов глубинного происхождения нефти; это и ряд других обстоятельств сделало необходимым по-новому рассмотреть основные положения этой стороны проблемы и привлечь некоторые данные из области изотопных методов. В частности, нами поставлены широкие экспериментальные исследования соотношения водорода и дейтерия (H/D) в основных видах горючих ископаемых карпатского региона, в том числе в указанной группе «кертиситов».

Начиная с 30-х годов нашего столетия мы уже встречаем в польских, румынских и других литературных источниках попытки увязать происхождение карпатской нефти с данными современного физико-химического анализа битумов.

Рассмотрим и этот наиболее современный комплекс геохимических исследований карпатских нефтей.

Современные геохимические исследования карпатских нефтей

Нами уже отмечалось, что попытки привлечения химических данных для аргументации представлений об условиях образования карпатских нефтей мы встречаем у ряда крупных польских и румынских геологов 30-х годов нашего столетия.

Так, можно упомянуть о работах И. Новака [401—403], который пытался установить определенные закономерности в расположении нефтяных скоплений в Карпатской зоне, исходя из данных химических анализов нефтей. Примененный им метод заключается в проведении изолиний,

соединяющих цифры близких (но не идентичных) удельных весов нефтей. Единой системой охватывалась вся территория нефтяной зоны Восточных Карпат, включая район Ясло.

Сопоставляя данные анализов, И. Новак находит возможным выделить две зоны — центральную и внешнюю, которые характеризуются удельными весами: центральная — 0,730—0,943 и внешняя 0,701—0,950, и содержанием парафина: центральная — 0,2—9,8% и внешняя — 0,3—8,5%. Получающиеся фигуры рисовали какие-то «депрессии» и «поднятия», но попытка сопоставления их с тектоническими формами успеха не имела. На основании этих данных в заключительной части своей работы И. Новак утверждает, что скопления нефти в Карпатах являются «пост-тектоническими», т. е. он относит момент проникновения нефти в современные ее коллектора ко времени после формирования структур.

В 30-х годах нашего столетия появились работы К. З. Толвинского [434—436], А. Шайна-Эрлиха [431], А. Арктовского и И. Готтлиб [316, 327], посвященные изучению карпатских нефтей и содержащие некоторые обобщения.

В работе К. З. Толвинского мы встречаем попытки классификации нефтей по различным районам на базе большого геологического материала и аналитические данные, относящиеся к химическому составу нефтей. Автор стремился выделить определенные признаки, характеризующие нефти различных геологических горизонтов.

Беря за основу некоторые параметры нефтей, исследованных К. Катцем [370, 371], К. Толвинский делит нефти Бориславского района на следующие группы:

Группа А — Мразница в границах 2-й оровской чешуи.

Группа Б — залежи 1-й оровской чешуи.

Група В — залежи типа Мара, береговая складка.

Группа Г — залежи глубинных элементов.

Каждая из перечисленных групп имеет свои параметры.

Следует отметить, что деление это в значительной мере искусственно, потому что автор ограничивается для каждой группы средними значениями из различных скважин. Кроме этого, К. Толвинский неравномерно извлекает те или иные данные по физико-химическим константам для характеристики этих групп. Так, в одной группе он сравнивает только фракции до 15° С (группа «В»), в группе «Г» дается фракция до 150° С и 150—300° С, а в группах «А» и «Б» эти данные совсем не обсуждаются. То же и по другим константам (удельный вес и др.).

В целом все эти данные, привлекаемые К. З. Толвинским для деления на перечисленные выше группы нефтей, мало убедительны для того, чтобы говорить о какой-то принципиальной разнице в бориславских нефтях по указанным горизонтам. Но даже из тех данных, которые приводит К. З. Толвинский, можно сделать вывод, что по удельному весу все четыре группы в сущности одинаковы. Также близки во всех четырех группах показатели содержания фракции до 150° С, фракция 150—300° С по сути во всех группах одинакова (29,2; 21,1; 28,4 и 28,9%), то же можно сказать и о процентном содержании остатка.

Автор не учитывает не только основной групповой химический состав (ароматику, нафтены и парафиновые углеводороды), но даже те физико-химические параметры, которые приведены в работах К. Катца [370]. Между тем, анализ этих остальных параметров показывает, что по процентному содержанию фракционного состава нефтей, удельному весу, вязкости и другим константам нет оснований делить эти нефти на какие-то принципиально различные классы. Не учитывается также содержание так называемых неуглеводородных органических соединений (серосодержащие и др.).

Одной из последних и наиболее крупных работ, посвященных выясне-

нию закономерностей в распространении той или иной нефти вообще и в Западной Украине в частности, является работа Г. Глаушека, изданная в 1937 г. [361]. В 1950 г. им опубликована новая работа, посвященная этому же вопросу [362], но рассматривающая только румынские нефти.

Для своих построений Г. Глаушек использовал не только аналитические данные К. Катца [370], но и работу Шайна-Эрлиха [431], содержащую анализы 21 пробы западноукраинских нефтей. Некоторые особенности химического состава различных нефтей Г. Глаушек пытается объяснить различием их геологического возраста.

Автор строит таблицы зависимости физико-химического состава нефти в отдельных так называемых глубинных и средних покровах. Для обобщения им взяты упомянутые результаты 21 анализа, среди которых фигурирует процентное содержание фракции до 130°, содержание углерода и водорода в остатке выше 220° С, приводится содержание парафина, твердого и мягкого асфальта, а также содержание кислот по Гольде.

Что касается соотношения С и Н в остатках выше 220° С, то, как и следовало ожидать, учитывая природу этих показателей в нефти, трудно заметить какое-либо отличие в зависимости от покрова. Если к тому же указать на значительное количество отклонений от фактического, а не среднего количества данных по определению парафинов и нафтенов, то становится ясным, насколько натянута эта привязанность «закономерности» химического состава нефти к геологическим «глубинным» и «средним» покровам.

На основании указанных данных Шайна-Эрлиха [431] и частично Катца [370], Г. Глаушек приводит таблицу граничных значений анализов карпатских нефтей для «глубинного» и «среднего» покрова. Приводим основные данные из таблицы, составленные и использованные Г. Глаушеком (табл. 1).

Таблица 1

Граничные значения анализов карпатских нефтей
(по Г. Глаушеку [361])

	Глубинный покров, метановые или близко стоящие промежуточные нефти	Средний покров, промежуточные и парафиновые нефти
Углеводороды до 180° С метановые	61,0—76,9	42,0—68,5
Нафтены	13,0—26,0	19,0—43,0
Ароматические	6,5—14,5	3,0—21,0
Удельный вес	0,808—0,869	0,822—0,885
Содержание парафина	0,3—9,6	0,2—3—5,7
Твердый асфальт	0,0—0,3	0,1—0,2
Кислоты	0,05—0,2	0,1—3,0
Бензин до 180° С	16,0—33,0	16,1—44,0

Нетрудно заметить, что при использовании граничных значений для произвольно выбранных типов глубинных и средних нефтей различие еще менее заметно. Однако сам автор указывает, что количество отобранных анализов для данной таблицы еще весьма незначительно, чтобы утверждать наличие границы в природе указанных нефтей.

Основной идеей исследования автора является связь химического состава каждой данной нефти с особенностями исходного органического материала, давшего ей начало и различного для каждого комплекса, накоплявшего его. Привлекая химические данные, контролируемые геологическими соображениями, Г. Глаушек приходит к заключению, что в Карпатской зоне мы имеем дело с тремя разновозрастными нефтями — меотическими, дакийскими и «флишевыми» (древнее олигоцена). Основное внимание он сосредоточивает на анализе плиоценовых (меотических и дакийских) нефтей.

За основу своей классификационной схемы автор принимает только содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов, пренебрегая тем, что нефть еще характеризуется и такими параметрами, как ароматичность, смолистость, осерненность и т. д. «Современный характер природной нефти, — пишет Г. Глаушек в своих выводах, — может рассматриваться, как функция от характера исходного органического материала». Дальше автор указывает: «Ни температура, ни давление не способны определить природу нефтей» [361].

Наметив с многочисленными оговорками два типа румынских нефтей: дакийскую — нафтеновую и меотическую — парафиновую, Г. Глаушек объясняет образование первой лигнинно-гуминовым характером исходных для нее скоплений, а второй — углеводно-протеиновым с «некоторым количеством жиров». Автор подчеркивает, что находит возможным распространить это представление и на другие, не только румынские, нефтяные районы.

В основе этого представления лежит не новая и довольно популярная, в особенности среди геологов, мысль о том, что структуры углеводородов нефти наследуют структурный облик исходных органических веществ. Различный тип исходных скоплений, в смысле преобладания в нем того или иного компонента, обусловит преобладающий тип структуры углеводородов в образовавшейся из него нефти. Так, лигнино-гумусовые соединения превратятся в нафтены и ароматические, а жировые — в парафиновые углеводороды.

Преобладание же того или иного компонента в исходных скоплениях является функцией от палеогеографических и фациальных условий накопления исходного вещества. В прибрежной зоне накапливается лигнино-гумусовое вещество, а в удаленных от берега зонах преобладает жировое. Г. Глаушек находит что палеогеография и фации плиоценовых отложений отвечают этой схеме и что эта принципиальная закономерность может быть распространена и на любой другой район.

Г. Глаушек пишет: «Мы знаем, что лигнин и его дериваты содержат ароматические кольца и что они могут быть в лаборатории восстановлены до нафтено-ароматических углеводородов».

В главе, посвященной общетеоретическим вопросам и химизму образования естественной нефти (гл. II), мы еще вернемся к вопросу о роли унаследованных фрагментов исходного органического вещества в формировании облика естественной нефти, но данная работа по генезису карпатских нефтей является иллюстрацией того, насколько эти уже сравнительно новые представления (1950 г.) выглядят наивно в свете требований со стороны современной геохимии. Мы не находим какой-либо химической схемы перестройки исходных структур и структуры нефтяных углеводородов и ничего не известно о факторах, обуславливающих такую перестройку. Не затрагивается также вопрос об источниках водорода и о механизме гидрирования в таких масштабах и совершенно не учитывается тот факт, что даже гидрированный лигнин не обеспечит образования нужных нафтенов. Достаточно напомнить, что последние состоят из самых различных полиметиленовых конфигураций моно- и полициклов, причем не только шестичленных, что послужило, повидимому, источ-

ником недоразумений в некоторых работах, базирующихся на шестичленных циклах в лигнине. Наоборот, нафтены, как известно, характеризуются многочисленными производными пятичленных полиядерных и полиметиленовых циклов. Можно добавить, что по данным ряда исследований, даже гидрирование лигнина водородом в присутствии катализатора при сравнительно высоких температурах не приводит к образованию нефтяных углеводородов. Если к этому добавить, что Г. Глаушек считает нефть образованием низкотемпературным, то становится понятным, насколько малоубедительна химическая аргументация привлекаемая Г. Глаушеком для своей теории.

Этим в основном исчерпывается основной перечень опубликованных в досоветский период работ, в той или иной степени связанных с проблемой познания химической природы и генезиса карпатских битумов, в том числе опубликованных после Великой Отечественной войны за границей (работы Г. Глаушек, 1950 г.).

При этом мы вынуждены вновь отметить, что за весь почти вековой период, научного исследования вопросов генезиса карпатских нефтей, с увязкой их с менилитовыми сланцами, последние до недавнего времени в химическом или геохимическом плане не изучались. Известна работа, посвященная некоторой технической оценке отдельных образцов менилитовых сланцев, выполненная Ружицким [412], однако она нигде и ни в каком плане не связывалась и не обсуждалась с точки зрения отношения сланцев к карпатским нефтям.

С момента воссоединения западных областей Украины в едином Украинском социалистическом государстве значительный вклад в исследование химической природы и условий формирования карпатских каустобиолитов внесли советские ученые. К этому периоду, к концу 1939 г. и началу 1940 г., относятся первые геологические исследования, проведенные коллективом советских ученых. Уже в 1941 г. советскими учеными был опубликован труд по исследованию природы полезных ископаемых Западных областей УССР [21].

В связи с войной исследовательские работы в области познания химической природы и генезиса битумов Карпат были прерваны и возобновились в начале 1945 г. в стенах Львовского филиала АН УССР, созданного решением ЦК КПУ и Постановлением Президиума АН УССР.

Впервые в истории изучения карпатских нефтяных месторождений были поставлены работы по комплексному геохимическому изучению самой нефти и вмещающих ее так наз. битуминозных пород. Отдельные разделы этих исследований опубликованы нами и другими членами нашего коллектива в серии работ журнального и монографического характера по химии и геохимии карпатских нефтей, озокерита и менилитовых сланцев: В. Б. Порфирьев и И. В. Гринберг [219, 223], И. В. Гринберг [68, 69], И. В. Гринберг и В. М. Шиманский [72], С. Н. Попов и П. А. Зализна [212], А. Н. Снарский [259], Н. Р. Ладыженский [158а] и др.

В рассмотренной главе дан анализ основной литературы, касающейся в той или иной степени проблемы генезиса битумов Карпат.

Однако мы почти не затрагивали в этой главе ряда общих теоретических вопросов по генезису битумов и, в частности, вопросов терминологии и характеристики так называемых рассеянных битумов, вопросов из области химизма битумообразования и др. Все эти и близкие к ним вопросы в старой польской и австро-венгерской литературе почти не рассматривались. Отметим также, что Карпатский регион, как впрочем и другие месторождения горючих ископаемых Советского Союза, не подвергался исследованию в плане анализа изотопного состава водорода и углерода. Между тем, современное значение изотопного метода в расшифровке сложных проблем естествознания, в том числе генезиса битумов, выяснения отдельных разделов химизма процесса нефтеобразова-

ния, трудно переоценить. Весь этот комплекс теоретических вопросов не мог быть рассмотрен в данной главе, а дальнейшее изложение нашей работы было бы весьма затруднено без анализа литературы в этой области. Поэтому в следующих главах мы приводим анализ основных общетеоретических и частично методических вопросов, связанных с постановкой комплекса экспериментальных исследований, посвященных познанию химической природы и генезиса битумов Карпатского региона.

Глава II

ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ БИТУМОВ

В последующих двух главах мы формулируем ряд основных теоретических предпосылок, в свете которых развивается весь остальной комплекс исследований, посвященных установлению химической природы и условий образования карпатских битумов. Нельзя не отметить необычность и сложность задачи данной главы, связанной, прежде всего, с широким кругом специальных вопросов, разбросанных в самых различных литературных источниках. При изложении этих глав развиваются представления не только в плане анализа специальной литературы, но и частично уже на основании определенного комплекса опытных данных, изложенных в последующих частях. Анализ исследований в этом направлении, равно как и опыт работы, убеждают нас в том, что правильное решение этой сложной проблемы мыслимо только при широком и комплексном привлечении различных методов исследования с охватом основных представителей семейства каустобиолитов.

В любой форме постановка экспериментального и лабораторного исследования требует большой чисто теоретической подготовки и проектирования самого эксперимента, особенно экспериментальные исследования в области геохимии, являющиеся типичными комплексными исследованиями и требующие широкого привлечения данных из области не только химии, но и других смежных наук.

В соответствии со сказанным выше в данной главе будут рассмотрены материалы, в различных аспектах связанные со следующими группами вопросов:

1. О природе и классификации естественных битумов.
2. О составе и методике выделения битумной части керогена.
3. Соотношения углеводородных соединений нефти и керогена.

Каждая из приведенных групп вопросов в той или иной степени связана с соответствующими разделами экспериментальной части (часть II). Естественно, окончательные выводы по этим вопросам будут даны после изложения и детального обсуждения экспериментальной части.

О химической природе и классификации естественных битумов

Из всего вышеизложенного материала, посвященного анализу литературы по химии и генезису карпатских битумов, видно, как велика роль керогена карпатских менилитовых сланцев в оценке вопроса генезиса карпатской нефти. Известно также из целого ряда работ, какое большое значение для познания генезиса нефти придается экстрагируемым из осадочных пород битуминозным веществам и их углеводородным фрагментам. В связи с этим представляется важным остановиться более подробно на характеристике понятия «битум» и содержании, вкладывае-

мом в этот термин с точки зрения общей классификации каустобиолитов.

Термин «битум» используется чрезвычайно широко в литературе как относящейся к области технологии продуктов переработки различных видов горючих ископаемых, так и в геохимических трудах, трактующих проблемы образования и состава углей, нефтей, озокеритов и других представителей обширного семейства каустобиолитов.

Ряд авторов под естественными битумами понимают твердые, жидкие и газообразные органические вещества и их смеси, не содержащие кислородных соединений. При этом обычно подчеркивается, что битум отличается от углей своей растворимостью в хлороформе, бензине, бензоле и сероуглероде.

Кроме того, термин «битум» применяется для обозначения огромного количества разнородных продуктов, извлекаемых органическими растворителями — сероуглеродом, хлороформом, четыреххлористым углеродом, спиртом, эфиром, бензолом, ацетоном, толуолом и др. — из различных горючих ископаемых, в том числе из различных типов сланцев, торфов, бурых и других углей, а также для веществ, экстрагируемых из различных осадочных пород и вод.

Этим еще не исчерпывается круг проблем и направлений, использующих термин «битум» и вкладывающих в него далеко не однозначное содержание.

Применение таких расплывчатых понятий и геохимически неоправданное отнесение к этой группе веществ, по природе своей весьма далеких от нефти или таких, связь которых с нефтью весьма дискуссионна, приводит к ошибочным заключениям.

В связи с развитием применения битуминозных веществ уже давно имел место ряд попыток классификации естественных битумов и их технических аналогов. Однако они натолкнулись на большие трудности, связанные с непостоянством и сложностью состава, а также с неоднородностью органических минералов в пределах даже одной и той же представленной пробы.

К сказанному о весьма широком применении термина «битум» в нефтяной, угольной, сланцевой, торфяной промышленности и в особенности частом в области геохимии и химии так называемых рассеянных и редких битумов следует добавить, что сам смысл одного и того же термина «битум» порой настолько различен, что затрудняется пользование научной и технической литературой. Это положение осложнилось еще тем, что со второй половины прошлого столетия этим же термином, с некоторыми видоизменениями («битуминозные вещества», «пиробитумы» и др.), начали обозначать группу веществ, экстрагируемых различными, главным образом органическими, растворителями из осадочных пород.

Так как экстракция постепенно завоевала себе прочное место в методике исследования и технологии переработки горючих ископаемых, то характеристика содержания экстрагируемых веществ, оценка их природы, и, наконец, определение их отношения к битумам, приобрели для геохимии горючих ископаемых особое значение. Это тем более важно подчеркнуть, что группу битумов относят в большинстве классификаций к естественным нефтям и их спутникам (газовые конденсаты, озокериты и др.). Не останавливаясь на обзоре истории и характеристике всех предложенных классификаций битумов и связи последних с горючими ископаемыми вообще, что частично выполнено нами в другой работе [220], мы напомним только, что к классу битумов относят нефти работы В. В. Харичкова [299], Г. Абрагама [312], И. Маркуссона [181], Н. А. Орлова и В. А. Успенского [203], В. С. Веселовского [37, 38] и других.

При этом следует особо подчеркнуть, что к группе битумов относят также вещества, извлекаемые из различных осадочных пород экстрак-

цией органическими растворителями (бензол, хлороформ и др.). Эта методика экстракции пород широко применяется в практике полевой и промысловой нефтяной геологии, имеющей дело в основном с теми или иными осадочными породами, пропитанными более или менее измененной нефтью. Естественно, что окрашивание органического растворителя в этом случае логично принимается за доказательство присутствия в данной породе действительно нефтяного битума. Но если эти приемы оправданы и практические выводы этой методики правильны в условиях промысловой практики при разбуривании заведомо нефтеносного района, то, как будет показано ниже, требуется крайняя осторожность в выводах, основанных на этом приеме в районах, лишенных других нефтепроявлений, и уже весьма сомнительны выводы об условиях образования нефти вообще, основанные только на этом материале, без тщательного и глубокого геохимического его изучения в комплексе со специальными экспериментальными исследованиями. Между тем в последние годы в ряде опубликованных работ, посвященных генезису битумов, установилась традиция делать на основании этих данных ответственные выводы об образовании если не нефти, то хотя бы «микронефти».

Именно это обстоятельство было и в значительной мере остается основной «химической аргументацией» вышерассмотренных теорий о генетической связи карпатских менилитовых сланцев и нефти (см. гл. 1).

Так как выхода экстрагируемых веществ ничтожно малы и недостаточны для постановки исследования каждой пробы битума в отдельности методами классической органической химии, то здесь нашли себе широкое применение различные до крайности упрощенные методики, к числу которых следует отнести пробирочную методику, упрощенный до искажения люминесцентный метод и др.

В основе первой методики, как известно, лежит так называемая «избирательная растворимость» различных природных органических веществ в органических растворителях, что якобы обнаруживается различной интенсивностью окрашивания получающегося раствора и фиксируется визуально и колориметрически. Не останавливаясь на деталях этой методики, укажем только, что практически при наличии ничтожных количеств экстрагируемых веществ, возможность различать окраски растворов в плане оценки наличия «масел», «жидких углеводородов» и т. д. кажется, по меньшей мере, сомнительной.

Вторая методика основана, как известно, на интенсивности и оттенках люминесценции органических веществ при сильном ультрафиолетовом облучении хлороформенных экстрактов, капиллярных вытяжек и др.

Следует подчеркнуть, что природа извлекаемых битуминозных веществ настолько сложна и разнообразна, что даже методы классического органического анализа не в состоянии, порой, выделить и оценить отдельные их группы, а интенсивность люминесценции зависит, кроме всего прочего, от количества и качества вещества. Нельзя не согласиться с А. А. Карцевым [126], когда он, оценивая количественные и качественные возможности методики люминесцентных определений, пишет: «Поэтому она (люминесцентная методика) 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».

Далее автор отмечает, что «Поэтому сходство или различие в люминесценции хлороформенных экстрактов различных горных пород не может решить вопроса о сходстве или различии в природе содержащегося в породе органического вещества».

Можно привести целый ряд других замечаний о непригодности этих методов. Между тем, имеет место погоня за массовостью определений,

авторы которых не знают или забывают об условности этих определений. Приводятся сотнями и тысячами анализы пород указанными методами со смелой классификацией их на содержащие «масляные» и «углеводородные» фракции, после чего делаются решительные выводы о явной их связи с нефтью.

Несомненно, мы имеем в данном случае грубое упрощение одного из самых сложных и ответственных вопросов — вопросов диагностики битуминозных веществ и генезиса нефти в целом. Имеются многочисленные попытки химической аргументации генетической связи керогена различных осадочных пород и естественных скоплений нефти, однако они имеют обычно декларативный характер и в лучшем случае базируются на вышеуказанной общности свойств битумов по данным экспресс-анализов. Наиболее последовательными работами в этом плане являются исследования В. А. Успенского и О. А. Радченко [280], П. Смита [424] и Ю. Н. Петровой и др. [209]. Основная задача этих исследований установить наличие в керогене соответствующих групп углеводородов, генетическая связь которых с нефтью аргументируется тем или другим путем. К подробному анализу этой стороны проблемы мы еще вернемся ниже. В данном случае мы только остановимся на одной из последних работ В. А. Успенского и О. А. Радченко [280] в связи с разбором понятия термина «битум» и его отношения к процессу нефтеобразования. В указанной работе авторы рекомендуют следующую схему подразделения естественных битуминозных веществ:

1. Группа битумов, выделяющихся из пород в «условиях наиболее жестких, вследствие интенсивных термических воздействий». При этом допускается возможность образования этой группы битумов за счет «интенсивных термических воздействий» на исходные органические вещества. Авторы почему-то, по-видимому, из чисто геологических, но не физических или химических соображений, полагают, что этот тип битумообразования может иметь локальный характер.

2. Следующий тип битума характеризуется «выделением органического вещества из породы в менее жестких условиях, под влиянием тектонического давления и повышенной температуры». Этот путь они называют «выпотеванием». Отметим только, что с точки зрения физико-химических условий их образования мы не видим принципиального различия между первым и вторым типом битумов. При этом никаких диагностических признаков отличия также не приводится. Таким образом это деление имеет довольно условный характер и в химическом и в генетическом плане пока еще не аргументировано. Повидимому и сами авторы это чувствуют, замечая: «Возможные градации типов битумов этой категории («выпотов» и «возгонов» — И. Г.) не вполне ясны».

3. Третья группа битумов характеризуется выделением из осадков в условиях «...наименее жестких под действием в общем случае лишь факторов диагенеза и катагенеза».

На этой группе битумов следует остановиться более подробно, так как с этим процессом связывается основная форма образования естественной нефти. К сожалению, авторами здесь также совершенно не рассматриваются вопросы механизма удаления «выделившегося» органического вещества «вместе с водой».

Укажем только, что приведенные условия под названием «диагенеза» и «катагенеза» являются не столь определенными, чтобы заменить вышеупомянутые факторы образования первых двух типов битумов, а именно — интенсивное термическое воздействие и тектоническое давление. Все это полностью исключается и заменяется следующим пояснением: «Процесс (образования природной нефти, И. Г.) осуществляется за счет явлений, происходящих на поздних стадиях его, ведущих к частичному

освобождению связанных коллоидом минеральных и органических веществ».

Авторы, конечно, понимают значение отсутствия какой-либо физико-химической аргументации этого одного из самых сложных процессов нефтеобразования и переключают сразу центр тяжести своих рассуждений на то, что «Вместе с водой выделяется некоторая часть битуминозных веществ, преимущественно углеводороды...».

Этим исчерпывается весь химизм самого процесса образования нефтяных углеводородов и затем следует уже подчеркнутая нами самая сильная в этом вопросе аргументация — массовость запасов рассеянных битумов. И в этом случае также не приводятся какие-либо диагностические признаки отличия этих типичных нефтяных битумов от не нефтяных.

Авторы в заключение предлагают дать новое название «битумогены» всем растворимым в органических растворителях веществам, присутствующим в каждой осадочной породе и в современных осадках. Отдельно выделяется группа битумов, охватывающая вышеупомянутые «возгоны» и «выпоты» и, наконец, группа «нефти». Таким образом термин «битумогены», повидимому, призван создавать впечатление о их потенциальной возможности создавать нефтяные битумы в «определенных условиях». Эти битумогены и должны рождать нефть и стать источником промышленных ее запасов.

Нетрудно заметить, что мы в данном случае получаем новый термин, но отнюдь не приобретаем новые экспериментальные или теоретические данные в столь сложном вопросе химизма образования нефти. В дальнейшем эти «битумогены» уже рассматриваются как источник образования естественной нефти. Именно в таком плане написана статья В. А. Успенского и О. А. Радченко «О происхождении нефти» [280].

Кстати сказать, аналогичный термин — «bitumen» был предложен в 1949 г. В. А. Куркли при классификации битумов [383] для веществ, обнаруживаемых в углях и осадочных породах. В указанной классификации было предложено назвать «Bitumicarb» такие битуминозные соединения, которые образуются из воска, смолистых, или кутиновых веществ в угле. «Bituminoll» — битуминозные вещества, возникающие в сапропелитовых месторождениях из жиров, маслоподобных веществ и из белков флоры и фауны.

Таким образом слово «битум» незаметно стало синонимом естественных продуктов нефтяного и не нефтяного происхождения.

К вопросу о различии происхождения битумов «угольного и нефтяного» ряда, мы еще вернемся в дальнейшем после рассмотрения остального комплекса теоретических вопросов и экспериментальных данных.

В данном случае мы только в первом приближении хотим подчеркнуть принципиальные отличия этих двух крайних форм естественных битуминозных веществ: — «угольный битум» и «нефтяной битум», между которыми существует необозримый ряд образований переходного характера.

Нефтяные битумы, прежде всего, характеризуются углеводородным обликом, в составе которого находятся низкие, средние и высокомолекулярные вещества, лишенные унаследованных структурных соединений. Угольные битумы, наоборот, характеризуются неуглеводородным составом органической массы и практическим отсутствием углеводородных фрагментов. Последние, в случае их наличия, характеризуются преимущественно унаследованной структурой.

«Нефтяные» и «угольные» битумы, как это будет видно из последующего комплекса исследований, отличаются рядом физико-химических показателей.

При всем этом важно, прежде всего, подчеркнуть принципиальное

отличие комплекса геохимических условий формирования «угольных» и «нефтяных» битумов, что будет предметом последующего обсуждения.

В данном разделе мы считаем также уместным еще кратко остановиться на уточнении терминов «редкие», «рассеянные» и «концентрированные» или, как их еще называют, «гомогенные» битумы. В литературе, посвященной исследованиям каустобиолитов, мы не находим уточнения этих терминов и можно встретить отождествление понятий «редкие» и «рассеянные» в отношении вообще химических элементов. Например, О. К. Ланге пишет: «элементы, содержащиеся в земной коре в ничтожных количествах, позволяют называть их «редкими» или «рассеянными» элементами» [160]. Аналогичные замечания имеются и в ряде других работ.

«Редкими битумами» следовало бы называть группу углеводородных минералов (ряда кертисита, гатчетита и др.), имеющих сравнительно индивидуальный состав и встречающихся не только в малых концентрациях, но и весьма редко. Самой важной отличительной чертой редких битумов, как это было частично показано в нашей работе [72], является их относительно индивидуальная природа, что дает, кстати, полное основание относить их к органическим минералам.

Последние два обстоятельства — редкое нахождение в природе и относительно индивидуальный состав — резко отличают указанную группу углеводородных минералов от других органических ископаемых и именно для них должен быть сохранен термин «редкие естественные битумы (углеводороды)».

В отличие от «редких» естественных битумов, естественные рассеянные битумы характеризуются малой концентрацией, широким распространением в природе и ничтожной ролью в них углеводородной части. Характерной чертой этой группы органических ископаемых является, как это будет показано далее, преобладание органических соединений неуглеводородного характера. Таким образом, в отличие от редких битумов, а также от битумов концентрированных нефтяного и угольного ряда, они характеризуются не только неуглеводородным составом, но и весьма широким распространением в природе, что дает основание относить их к «рассеянным битумам» соответствующего класса и стадии метаморфизма.

Условия образований редких, рассеянных и концентрированных битумов, как и их химическая природа, принципиально различны. В плане развиваемых представлений о наличии «угольных» и «нефтяных битумов», эта редкая, но важная группа органических минералов логично укладывается в рамках «редких угольных» битумов» соответствующей стадии метаморфизма.

Совершенно очевидно, что правильная оценка вопросов условий формирования «угольных и нефтяных битумов» может и должна базироваться на широком привлечении ряда отраслей знания, тесно связанных с познанием природы битуминозных веществ.

Так, например, необходимы более глубокий анализ вопросов методики экстракции и механизма выделения так наз. битуминозных веществ из керогеновых пород. В связи с этим требуется более детальный разбор вопросов строения керогена осадочных пород и в данном случае керогена менилитовых сланцев.

Нельзя при этом не подчеркнуть, что глубокое изучение химической природы и структуры вещества сланцев является одной из самых сложных и ответственных, но неотложных задач для решения вопросов соотношения карпатских нефтей и менилитовых сланцев.

В связи с этим необходимо рассмотреть основные теоретические вопросы, связанные с превращением и формированием керогена менилитовых сланцев в строгой параллельной увязке этих вопросов с природой нефти.

Исследованию керогена различных осадочных пород посвящено значительное количество работ как за границей, так и в нашей стране. Наиболее полные и систематические исследования керогена сланцев у нас в Союзе ведутся во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке сланцев (Ленинград), в Институте горючих ископаемых АН СССР и в Институте химии АН Эст. ССР (г. Таллин).

Многое для познания природы керогена сланцев и ее битумной части может дать большой экспериментальный материал по исследованию «молекулы угля».

Ниже мы еще вернемся к рассмотрению этих работ. В данном случае следует только подчеркнуть, что в этих и в ряде других исследований, посвященных познанию природы керогена сланцев, вопросы об отношении последнего к процессам нефтеобразования по понятным причинам не рассматриваются и почти совершенно не затрагиваются в этом плане вопросы состава битумной части. Основной целью исследования керогена и, в частности, прибалтийских сланцев, является их технологическая оценка. Говоря об основных задачах исследования органической массы этих сланцев, С. С. Семенов пишет: «Мы считаем, что главной задачей изучения органического вещества является всестороннее раскрытие многообразных его свойств, проявляющихся в различных технологических процессах и особенно при термическом его разложении» [254].

Как уже указывалось в начале, одной из задач данной работы является выявление рациональных путей комплексного использования практически неисчерпаемых запасов менилитовых сланцев.

Однако в отличие от характера и задач вышеуказанных работ в области исследования керогена прибалтийских и других сланцев, основной целью нашего исследования является решение вопроса об отношении керогена менилитовых сланцев к карпатской нефти. Специфика этого направления неизбежно приводит к иному комплексу экспериментальных исследований. В этом плане представляет особый интерес так называемая битуминозная часть керогена.

Анализ понятия «битум» и его отношение к процессу нефтеобразования требует детального изучения в теоретическом и экспериментальном плане вопросов, связанных с техникой выделения экстрагируемых битумов, их связи с естественной нефтью с одной стороны, и соотношения теоретически возможных исходных форм органических веществ с составом естественных битумов, — с другой.

В заключение этого раздела приводим комплекс теоретических вопросов, посвященных выяснению условий превращения захороненного органического вещества и, в частности, выяснению роли водной среды при этих процессах.

Состав и методы выделения битумной части керогена

Говоря о значении рассеянных битумов для оценки их отношения к проблеме генезиса природной нефти, следует более детально остановиться на самой методике выделения и характеристике вышеупомянутых битуминозных веществ.

В практике исследования битуминозных веществ, как уже выше упоминалось, преобладающую роль играет процесс экстракции. Отметим, что именно этот метод и лежит в основе выделения и характеристики углеводородов, полученных из керогенов. С развитием этого метода количество растворителей, привлекаемых для экстракции твердых и других горючих веществ, значительно увеличилось, менялись также условия экстракции в сторону более форсированных методов извлечения и если в первые периоды экстракции были известны методы извлечения спиртом (этиловым и метиловым), хлороформом, бензолом, сероуглеродом и др., то в последние десятилетия были испытаны и вовлечены в процесс экс-

тракции в качестве растворителей такие активные органические вещества, как пиридин, α-нафтол, антраценовое масло, а также комбинации различных растворителей. Все это способствовало повышению выхода продуктов экстракции и увеличению ее скорости. А. Жилле [348], сообщает, что с помощью антраценового масла и нафтолов ему удалось растворить 70—90% угольной массы, содержащей 20% летучих.

Рассмотрим основные элементы механизма самого процесса экстракции. Известно, что последний трактуется, как процесс диффузионный, где движущей силой является разность концентраций растворенного вещества в соприкасающихся слоях жидкости, в результате чего экстрагируемое вещество перемещается в сторону меньшей концентрации. Необходимо при этом подчеркнуть, что в основе этого дифузионного процесса лежат молекулярные движения частиц. Эти положения применимы к экстракции веществ, находящихся в определенном так сказать индивидуально-молекулярном состоянии частиц, к каковым относятся различные истинные органические растворы или мазеобразные естественные смеси битумов. Однако положение, повидимому, значительно меняется, когда речь идет о заполимеризованных, химически связанных высокомолекулярных органических веществах. В этом случае процессы экстракции, очевидно, сопровождаются более сложными явлениями, чем простое извлечение свободных молекул органического вещества.

Вопросы механизма процесса экстракции и влияния различных факторов (температуры, давления, природы экстрагируемого вещества, полярности растворителя, соотношения и дозировки жидкой и твердой фазы и др.), еще очень мало изучены.

Рассматривая вопросы экстракции битуминозных веществ с точки зрения самой методики, необходимо подчеркнуть, что вопросы эти в теоретическом плане также мало разработаны. Механизм самого процесса извлечения битуминозных веществ из керогенов, условия экстракции, характер образования отдельных экстрагируемых групп — все это весьма важно для решения вопросов генезиса составных частей битуминозных веществ и их отношения к различным типичным нефтяным битумам.

Некоторые данные в этом плане дали опыты экстракции ископаемых углей различными органическими растворителями. В определенной мере этот материал может быть привлечен для характеристики аналогичных процессов экстракции керогеновых пород, учитывая известную близость природы органической массы углей, сланцев и осадочных пород с малым содержанием органического вещества соответствующих стадий метаморфизма.

Как это будет также показано в комплексе экспериментальных исследований керогена менилитовых и других карпатских сланцев, количество переходящих в раствор веществ при экстракции определяется составом, химическим и физическим свойствами горючего ископаемого и растворителя. Известно также, что количество экстрагируемых веществ зависит от температуры и давления процесса экстракции, причем с повышением температуры и давления растет количество экстрагируемых веществ. Однако мы располагаем лишь малым количеством данных о самом механизме процесса экстракции, природе взаимодействия растворителя и органического вещества, характере изменения исходного вещества в процессе экстракции. Эти вопросы весьма сложны и лишь частично освещены в отдельных смежных отраслях науки.

К вопросу о природе водных растворов органических веществ и роли при этом воды как растворителя мы еще вернемся ниже. В данном случае только отметим, что на основании известных классических исследований химической природы водных растворов Д. И. Менделеева [185], И. А. Каблукова [111] и др. следует признать, что процесс растворения нельзя рассматривать, как механическое смешение растворителя и рас-

творенного вещества. Между ними — растворителем и растворенным веществом — происходит глубокое взаимодействие не только физического, но и химического порядка. В области взаимодействия органических растворителей и сложных органических веществ, каковыми являются различные типы горючих ископаемых, происходит, повидимому, еще более сложное взаимодействие.

В отдельных современных работах, посвященных исследованию механизма растворения каменных углей, прямо ставится вопрос: не реагируют ли растворители с органическим веществом углей (В. И. Забавин и др., 96, 97, 98)?

Некоторые данные в области познания роли растворителя при растворении органических веществ, а также выяснения вопросов взаимодействия растворителя и органических веществ дают ряд исследований, посвященных изучению влияния различных органических растворителей на окраску органических красящих веществ. Работами А. И. Киприянова и его школы [132] установлено, что в зависимости от природы нейтрального растворителя меняется кривая поглощения и, следовательно, меняется окраска растворенного красителя. Это явление изменения цвета раствора при переходе от одного нейтрального растворителя к другому было названо сольватохромией. Исследование причин изменения окраски раствора одного и того же красителя в различных нейтральных органических растворителях является одним из важнейших вопросов в теории цветности. Мы не имеем возможности входить в подробное обсуждение этих работ, тем более, что комплекс проводившихся в этой области исследований касался, главным образом, органических соединений индивидуального состава с резко выраженными спектрами поглощения. Отметим только, что изменение окраски растворенного вещества связано с глубокими изменениями его структуры, обусловливающими сдвиги спектров поглощения.

В комплексе же наших исследований процессов растворения керогена мы имеем дело, в подавляющем большинстве случаев, с веществами сложного не индивидуального состава. Поэтому в плане рассматриваемых вопросов нам важно только подчеркнуть, что в процессе экстракции органического вещества растворитель совершает комплекс сложных физико-химических превращений. В зависимости от полярности растворителя меняется характер указанных воздействий на органическое вещество. Данное явление также весьма отчетливо доказывается на примерах растворов различных органических красителей. Известно, например, что при переходе от растворителей более полярных к растворителям менее полярным одни красители углубляют окраску, другие красящие вещества при тех же условиях окраску повышают.

Имеются данные [279б], говорящие о весьма энергичном воздействии растворителя на природу растворенного органического вещества, причем это воздействие иногда завершается разрывом отдельных химических связей даже типа С—С. В частности, такого рода действие растворителя, сопровождающееся разрывом связей, установлено в классе триарилметановых красителей.

Имеются также данные [279б], позволяющие утверждать, что в процессе растворения различных органических веществ в обычных растворителях, в зависимости от диэлектрических постоянных последних, происходит разрыв ковалентной связи. Причем разрыв последней, в зависимости от этих диэлектрических постоянных растворителей, происходит либо с образованием нейтральных радикалов, каждый из которых сохраняет один из электронов связывающей пары по схеме I:

$$A:B \xrightarrow[\text{гомолиз}]{} A^{\cdot} + B^{\cdot} \qquad (I)$$

или с образованием двух ионов по схеме (II):

$$A:B \xrightarrow[\text{гетеролиз}]{} (A)^{+} + (:B)^{-} \qquad (II)$$

В таких сложных системах, какими являются керогены осадочных пород, при обработке их одним из растворителей, приведенных в табл. 2, есть все основания ожидать разрыва в отдельных участках ковалентной связи в системе керогена с образованием «радикалов битуминозных веществ» и их дальнейшее превращение и растворение в органических растворителях. По данным У. Уотерса [279а], представляется возможным дать характеристику диэлектрических постоянных обычных растворителей с указанием условий, благоприятствующих образованию свободных радикалов (табл. 2).

Таблица 2

Диэлектрические постоянные обычных растворителей
(по данным У. Уотерса)

Растворитель	Диэлектрические постоянные	Растворитель	Диэлектрические постоянные	Примечание
Циклогексан	2,0	Бензол	2,3	Благоприятствует образованию родикалов
		Хлороформ	4,7	
Четыреххлористый углерод	2,0	Эфир	4,3	
Сероуглерод	2,6	Уксусная кислота	7,1	
Этилацетат	6,4	Ацетон	19,6	
Пиридин	12,5	Этиловый спирт	25,0	
Метиловый спирт	32,4	Муравьиная кислота	48	
Нитробензол	36	Цианистый водород	95	
Вода	80			

Приведенные факты свидетельствуют о весьма активной роли органического растворителя в процессе растворения органической субстанции, вообще, и керогена в частности. В этом плане следует считать оправданной дальнейшую оценку и классификацию растворителей для экстракции органического вещества в зависимости от степени их полярности и химической активности (нейтральные, кислые и др. [35]).

Эти рассуждения еще в большей степени справедливы в условиях экстракции сложных веществ, к каким относится керогеновая органика, и тем более при повышенных температурах и активных органических растворителях. При этом различные условия температуры экстракции имеют в основном количественный характер.

В работах В. И. Забавина [96, 97, 98], А. Жилле [348] и др., посвященных исследованию продуктов экстракции угля, мы также находим ценные указания в плане рассматриваемых нами вопросов, в частности, ряд попыток проведения аналогии между природой и процессами преобразования «молекулы» угля и природой и процессами превращения, происходящими при разрушении группы полиядерных ароматических органических красителей типа черного анилина, виолантрона и др. В исследованиях А. Жилле приводятся уже частично упомянутые данные о почти полном растворении каменного угля антраценовым маслом. При этом выделен ряд сложных органических соединений, входящих в состав экстракта.

Таким образом были получены продукты также своеобразного «разложения» при экстракции угля, и в целом такой экстракт был назван «угольное масло». При этом указывается, что уголь «деполимеризуется» на ряд относительно простых агрегатов, способных реагировать с олеиновой кислотой, образуя «композиции, растворимые в растворителях с маленькими молекулами» [348].

В данном случае для нас важны экспериментальные данные по исследованию процесса экстракции угля и, в частности, тот факт, что на первом этапе экстракции антраценовым маслом уголь, по выражению А. Жилле «деполимеризуется». При этом уголь, как известно, в его естественном виде весьма инертен, и никакой реакции между ним и таким относительно пассивным реагентом как олеиновая кислота не может быть. После же процесса этой экстракции получаем новые так называемые «деполимеризованные» продукты, способные уже реагировать с олеиновой кислотой, с образованием соответствующих химических композиций. Другими словами, мы имеем дело уже с «обломками» разрушенного угля, со «свободными» довольно активными единицами сродства, способными вступать в реакцию с олеиновой кислотой.

В вышеупомянутой работе В. И. Забавина находим следующий важный, с нашей точки зрения, вывод, базирующийся на значительном экспериментальном материале по экстрагированию каменных углей: «Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе растворения в антраценовом масле угольное вещество изменяется и его структура становится менее сложной, а часть угольного вещества, растворяясь в бензоле, также является продуктом деструкции».

Следовательно, мы располагаем данными, позволяющими утверждать, что в процессе экстракции органической массы углей происходит не простое извлечение растворенного вещества, как это имеет место, например, при экстракции нефтей, а предварительное разрушение или, как пишет Жилле, «деполимеризация» угля на более простые, но ненасыщенные и химически более активные соединения. Процесс этот при различных температурах для различных растворителей и соединений различен, но это различие, как уже подчеркивалось, носит более количественный, чем качественный характер.

Что процесс экстракции угля связан, по-видимому, с более глубокими реакциями, чем это вкладывается в понятие «деполимеризация», свидетельствуют также такие факты, как выделение при этом углекислоты, окиси углерода, метана и других низкомолекулярных углеводородов. Известны также факты, которые говорят о повышенной химической активности самого растворителя в процессе экстракции. Так, по данным И. Б. Рапопорта: «В процессе растворения различных горючих ископаемых в тетралине происходит образование нафталина за счет дегидрирования тетралина и выделения водорода» [232].

В свете вышеизложенного материала, посвященного вопросам экстракции, приходится по иному оценивать результаты экстракции «битуминозных веществ» из различных осадочных пород, на основании которых авторы этих исследований делают столь ответственные заключения об образовании углеводородов, в дальнейшем аккумулирующихся в крупные скопления природной нефти.

Есть основание предполагать, что и при экстрации битуминозных веществ из осадочных пород мы, по-видимому, разрушаем единый химически связанный комплекс керогена, природа которого близка, как это будет показано, природе угольного вещества соответствующих стадий метаморфизма.

Нам представляется более правильным характеризовать экстракцию как сложный процесс извлечения своеобразных продуктов превращения, в отличие от более простого процесса растворения. По этой же причине

необходимо говорить о «выходе» битума вместо «содержания» битума. Ниже мы еще вернемся к этим вопросам в главе, посвященной природе керогена сланцев и характеристике ее битуминозной части. Пока же можем на основании приведенного материала считать, что существуют определенные и довольно резкие различия в самих условиях «рождения» битуминозных веществ, извлекаемых экстракционными методами из захороненной органической массы керогенового типа и органической массы типично нефтяного ряда, что дополнительно будет рассмотрено после анализа характерных свойств последней.

Все это говорит о том, что и при экстракции керогена мы вправе полагать, что имеют место процессы, сопровождающиеся определенными физико-химическими явлениями, в результате которых получаются продукты своеобразной «деструкции» исходного органического вещества.

При всем этом приходится признать, что экстрагируемые вещества из керогена, в том числе углеводородные фрагменты, являются, по-видимому, продуктами превращения в процессе экстракции.

В плане рассматриваемых вопросов представляют интерес данные по геохимической характеристике органического вещества девонских отложений Волго-Уральского региона, изложенные в работе Ю. И. Петровой, И. П. Карповой и И. Ф. Касаткиной [209].

В работе указанных авторов находим следующие выводы: «...нельзя считать породу нефтепроизводящей на основании лишь качественного сходства битума или его компонентов с нефтью до тех пор, пока не будет доказана возможность их перемещения в соответствующих природных условиях». Другими словами, авторы также переносят центр тяжести из области химии образования нефти к вопросу о ее миграции. Нет надобности в доказательстве важности решения проблемы миграции нефти, но для обсуждения вопросов миграции нефти следует, прежде всего, выяснить когда и как образуется то, что должно мигрировать. Отход от этих последних вопросов становится понятным из этой же работы, где обнаруживаются совершенно справедливые глубокие сомнения авторов в том, что является ли экстрагируемая часть керогена той подвижной частью — «будущей нефтью».

Оценивая работы К. Ф. Радионовой и Н. М. Страхова [236], применявших ацетон для более глубокого отбора битума, авторы справедливо замечают, что «В действительности же ацетоновый экстракт можно в большей степени считать фракцией нерастворимого органического остатка, чем способным к миграции битумом, в котором мы предполагаем видеть черты будущей нефти». С этим замечанием следует полностью согласиться и оно совпадает с приведенными выше рассуждениями о том, что в экстрагируемых битумах различными органическими растворителями (в различной степени в зависимости от их полярности) нельзя «видеть черты будущей нефти». В данном случае Ю. Н. Петрова и др. [209] даже пошли дальше. Они не только не допускают аналогии, но, как видим, даже не допускают возможность «видеть черты будущей нефти». Ацетон в этом отношении не является каким-либо особым исключением.

Соотношение углеводородных соединений нефти и керогена

В свете изложенного нам необходимо еще отдельно остановиться на одной из составных частей экстрагированных из керогена битумов — углеводородной части. Напомним, что именно эта последняя часть и является объектом многочисленных поисков и главной базой доказательства генетической связи рассеянных битумов и естественной нефти.

Известно, что в целом ряде работ придается большое значение для познания генезиса нефти не столько экстрагируемым из осадочных пород битуминозным веществам, сколько выделенным из них углеводородам.

Такая мысль, как уже подчеркивалось, развивается в работах В. А. Успенского [280, 282], П. Смита [424], Н. Б. Вассоевича [24, 25] и др.

Это обстоятельство налагает большую ответственность при анализе этих вопросов и к окончательному решению мы еще вернемся ниже.

В данном случае обратим внимание на то обстоятельство, что данные целого ряда исследователей, в том числе результаты наших наблюдений, показывают ничтожное содержание в осадочных породах углеводородных фрагментов, характеризующихся цифрами табл. 3.

Таблица 3

Содержание углеводородов и их производных в различных осадочных породах
(по данным П. Смита, В. В. Вебера и др.)

	Содержание в %
Керны донных осадков Мексиканского залива у Грен Айл, Луизиана	0,009
Керны донных осадков у о-ва Пеликан	0,0045
Керны донных осадков у залива Корпус Кристи, Техсас	0,002
Керны донных осадков бассейна Санта Круц у побережья Калифорнии	0,006—0,02
Альговый ил лагуны Мадре, Техсас	0,01
Альговая глина лагуны Мадре, Техсас	0,004
Керн глубоководных осадков у побережья Африки	0,003
Керн осадков дельты р. Ориноко	0,002
Донный осадок эстуарии, Калифорнии	0,08
Донный осадок дельты р. Миссисипи	0,006
Донный осадок оз. Стони, Нью-Йорк	0,02
Донный осадок оз. Вапалани, Нью-Йорк	0,01
Торф, Миннезота	0,09
Болото, Лузиана	0,0009
Почва, Индиана	0,003
Водоросли	0,005
Устрицы	0,004
Осадки Азово-Черноморского и Каспийского бассейнов	0,007—0,025
Среднее содержание углеводородов в древних осадочных породах	0,005

Отметим, например, что В. В. Вебер, касаясь этого вопроса в докладе на Львовской дискуссии по проблеме нефтеобразования [28], считает, что «указанного», хотя и возрастающего, но еще рассеянного содержания углеводородов, даже при самой эффективной их аккумуляции, с количественной стороны вопроса еще недостаточно для образования нефти».

Теоретически мы в каждом сколько-нибудь заметном скоплении захороненного органического вещества должны встретить, в зависимости от условий превращения и стадии его метаморфизма, то или иное количе-

ство углеводородного материала, представляющего фрагменты относительно более устойчивой части исходной органической массы. При этом следует подчеркнуть, что в основе того или иного индивидуального соединения, унаследованного из «живого» органического вещества, сохраняется его углеводородный скелет и разрушается только та или иная функциональная группировка, главным образом карбоксильная. По такой схеме, например, представляется образование биохимическим путем в

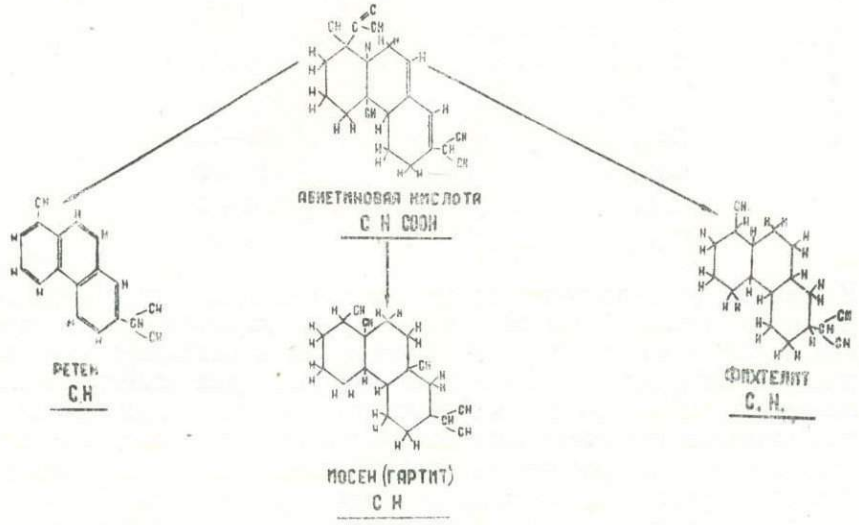


Рис. 5. Схема связи абиетиновой кислоты и некоторых циклических углеводородов.

торфяниках углеводорода фихтелита ($C_{28}H_{32}$) путем декарбоксилирования абиетиновой кислоты (рис. 5). Тоже можно сказать относительно углеводорода ретена ($C_{18}H_{18}$), известного под названием минерала шеерит.

Эти и ряд других известных фактов нахождения углеводородов в торфяной и буроугольной стадии показывают характер химических процессов их образования. Совершенно очевидно, что ни одна из этих схем не может быть ответственна за образование огромной массы низких, средних и высокомолекулярных углеводородов жирного (нормального и разветвленного строения), ароматического и нафтенового рядов, характерных для типичных нефтяных битумов.

Согласно данных Н. Г. Титова [279], воски, выделенные из торфа, также содержат такие высокомолекулярные углеводороды как $C_{33}H_{68}$, $C_{35}H_{72}$. Отметим также, что среди омыленных компонентов битума выделены ангидриды кислот и лактоны.

В экстрактах не только из керогена, но и из каменных углей также установлены углеводороды всех гомологических рядов, начиная с C_nH_{2n-2} до C_nH_{2n-12}, парафины, нафталины, полициклические углеводороды и их производные.

Укажем, например, на работу М. В. Киблера [373] по исследованию экстрактов саарских бурых углей. Им было проэкстрагировано 5,2 *кг* саарского угля с высоким содержанием летучих и после соответствующей обработки петролейным эфиром были получены углеводороды, состоящие на 25% из насыщенных и на 75% из ненасыщенных соединений. Автор приводит такой состав отдельных из констатированных им углеводородов:

Нафтены насыщенные	Точка кипения, С°
C_8H_{16}	118—122
C_9H_{18}	135—138
$C_{10}H_{20}$	172—174
$C_{11}H_{22}$	190—192
$C_{12}H_{24}$	215—216
$C_{13}H_{26}$	227—229
Мелены	
$C_{30}H_{60}$	300—302
Нафтены ненасыщенные	
C_7H_{10}	108—110
C_8H_{12}	135—137
C_9H_{14}	166—168
$C_{10}H_{16}$	214—216

Как видим, углеводороды входят в состав не только природной нефти, но и в состав битумной части других каустобиолитов, торфа, сланцев, бурых и каменных углей. Имеющийся к настоящему времени фактический материал позволяет провести некоторые сопоставления в отношении содержания различных углеводородных соединений, входящих в состав исходных скоплений органического вещества и различных горючих ископаемых, в первую очередь нефти, подавляющую часть которой, как уже подчеркивалось, составляют именно углеводороды. Такое сопоставление может дать объективный материал для суждения об «унаследованности» углеводородов природной нефти и действии различных факторов в истории формирования ее химического облика.

В этом плане представляют интерес данные, относящиеся к распространению и характеру углеводородов среди различных представителей живых существ, могущих считаться исходными для образования нефти. В упомянутой выше работе И. Б. Вассоевича [25] и др., этот «арсенал» углеводородов вновь привлекается для решения проблемы генезиса нефти. Мы не стремимся сколько-нибудь полно охватить все известные углеводороды животно-растительного происхождения что нами выполнено в другой работе ([218]. В данном случае мы только напомним основные моменты из этого анализа.

В зависимости от вида естественной органической субстанции, содержание в ней того или иного углеводорода выражается в сотых и тысячных долях процента от общей органической массы.

Из углеводородов парафинового ряда в животно-растительной органической массе встречаются, главным образом, высшие парафиновые углеводороды. Исключением является гептан нормального строения (C_7H_{16}) и некоторые другие, встречающиеся в эфирных маслах различных растений. Уместно отметить, что среди углеводородов парафинового ряда изомеры гептана широко представлены в нефтях и неизвестны в животно-растительной субстанции [56].

Из сводной таблицы естественных углеводородов животно-растительного происхождения парафинового ряда (см. табл. 4) видно, что подавляющая масса этих углеводородов относится к соединениям сравнительно высокомолекулярным и твердым при обыкновенных условиях. В тех случаях, когда строение углеводорода было изучено, всюду было установлено, как указывает А. М. Голдовский [55], что они относятся к парафиновым углеводородам нормального строения. Для углеводородов же парафинового ряда нефтяного происхождения характерно наличие представителей всех гомологов алканов, в том числе углеводородов изостроения.

Таблица 4

Некоторые представители углеводородов растительно-животного происхождения

Название	Эмпирическая формула	Структурная формула	Молекулярный вес	Температура плавления в °С	Температура кипения в °С	Происхождение углеводородов
		Парафиновые углеводороды				
Гептан	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	100,02	—90,6	98,4	Скипидар — *Pinus sabiniana, Pinus Ieffrey*
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	Структура не установлена	352,67	53,3 *	284 * (40 *мм*)	Составная часть пчелиного воска
Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	» »	380,72	59,5 *	270 * (15 *мм*)	Составная часть восков табачных листьев и яблочной кожуры
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	» »	394,74	61,6 *	317 * (40 *мм*)	В жире куколок шелкопряда
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	» »	408,77	63,8 *	347 * (40 *мм*)	Составная часть воска пчелиного и кожицы яблок
Гентриаконтан	$C_{31}H_{64}$	» »	436,82	68,1 *	302 * (15 *мм*)	Выделен из пчелиного воска
Пентатриаконтан	$C_{35}H_{72}$	$CH_3(CH_2)_{33}CH_3$	492,93	75	331 * (15 *мм*)	Составная часть листьев и корковых тканей многих растений
		Олефиновые углеводороды				
Изопрен	C_5H_8	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	68,11	—120	33,5	Продукт термического разложения естественного каучука, скипидара и других природных углеводородов
Мирцен	$C_{10}H_{16}$	$CH_2=CH-C(=CH_2)-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$	136,12	—	67 (20 *мм*)	Составная часть различных эфирных масел лавровых ягод
Оцимен	$C_{10}H_{16}$	$CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	136,12	—	81 (30 *мм*)	Константирован в маслах душистого василька (*Ocimen basilicum*)
Сквален	$C_{30}H_{50}$	$CH_3-(C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2)_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-(CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2)_2-CH=C(CH_3)-CH_3$	410,70	—	—	Составная часть печеночных жиров некоторых морских позвоночных (из подкласса Clasmobranchii)

* Данные для изомеров нормального строения.

По сравнению с парафиновыми, олефиновые углеводороды представлены в животно-растительной материи значительно шире. Таковыми являются полимеры изопрена, входящие в состав естественного каучука, скипидара и ряда других природных образований. Важно подчеркнуть, что изопрен в подавляющем большинстве случаев входит в состав высокомолекулярных соединений (молекулярный вес порядка сотен тысяч единиц). Заполимеризовавшийся сок каучукового растения, так называемой латекс, содержит: высших углеводородов 90—95%, жирных кислот — 2,5—3% и небольшое количество смол и азотосодержащих веществ белкового характера. Однако только высокая температура крекинга способна выделить из этих полимеров в качестве продуктов разложения изопрен.

Другими словами, изопрен и его полимеры являются не свободной составной частью естественной органики, а продуктами ее разложения при высокой температуре. В естественном виде, как это явствует из многочисленных исследований, молекула данного углеводорода представлена большими и сложными цепями, что видно из табл. 4. Данные эти также свидетельствуют о высокомолекулярном характере углеводородов этиленового ряда животно-растительного происхождения. Среди них полностью отсутствуют индивидуальные, химически несвязанные низкомолекулярные олефиновые углеводороды. Что же касается олефинов нефтяного происхождения, то известно, что даже сам вопрос об их присутствии в нефтях до последнего времени является дискуссионным.

Полиметиленовые углеводороды или, как их еще называют, циклопарафины представляют большой интерес в плане рассматриваемого вопроса ввиду того, что в состав этого класса входит целый раздел нефтяных углеводородов, названных В. В. Морковниковым «нафтены». В данном случае приводим также только некоторые представители животно-растительных углеводородов этого класса (табл. 4).

Вопросы химизма образования углеводородов природных нефтей нами отдельно рассмотрены ниже. В данном случае отметим только, что образование нафтенов по Г. Л. Стадникову идет за счет полимеризации непредельных кислот [268]. А. Ф. Добрянский рассматривает образование нафтеновых углеводородов как результат процесса метаморфизма нефти и упрощение сложных молекул сперва в полициклические ароматично-полиметиленовые углеводороды, а затем в полициклические полиметилены с параллельными возникновениями метановых и простейших ароматических углеводородов [83].

Исходными для нафтеновых углеводородов А. Ф. Добрянский принимает полициклические системы продуктов превращения смол, лигнина, гуминовых кислот и др.

Интерес представляют природные полиядерные углеводороды и их производные. Среди этих соединений встречаются уже не чистые углеводородные формы, а с тем или иным количеством различных кислородосодержащих функциональных групп. Такова, например, абиетиновая кислота — $C_{19}H_{29}COOH$, в состав которой входит трехядерная основа, являющаяся, как известно, составной частью смолы хвойных деревьев.

Другим представителем группы циклических углеводородов, констатируемых в сравнительно мало метаморфизованной органической массе торфяников, является фихтелит.

Сопоставление структуры фихтелита со структурой абиетиновой кислоты $C_{19}H_{29}COOH$ дает возможность утверждать, что вещества эти генетически связаны между собой и фихтелит несомненно является продуктом декарбоксилирования абиетиновой кислоты (рис. 5). Следует, однако, отметить, что фихтелит отличается от абиетиновой кислоты не только отсутствием карбоксильной группы, но и одной метильной группы и двух этиленовых связей. Для этих, равно как и для других циклических есте-

ственных соединений, характерно сохранение исходного циклического углеродного ядра. Другими словами, мы не встречаем среди углеводородных молодых, мало метаморфизованных, каустобиолитов ароматические системы новых структур.

В основе своей, по углеродному скелету, как уже выше подчеркивалось, они идентичны с исходной формой органического соединения, что для наглядности приводится в схеме рис. 5.

Рассмотренные данные в отношении природы углеводородов животно-растительного происхождения показывают, что отдельные представители этих естественных углеводородов представляют теоретический интерес, но по своей химической природе, как это видно из схемы соотношений животно-растительной органической массы и естественных битумов (рис. 6), все они глубоко отличимы от углеводородов нефти. Кроме того, уместно напомнить, что основная масса животно-растительных углеводородов встречается в таких типах органических веществ, как пчелиный воск, мозговая ткань и т. п. и, конечно, эти естественные образования с количественной точки зрения не могут являться нефтеобразователями, так как само содержание углеводородов в них ничтожно.

Таким образом, следует полностью согласиться с замечанием А. Ф. Добрянского о том, что «В живом веществе нет ни метановых, ни нафтеновых углеводородов, содержатся лишь вещества, образующие эти углеводороды» [83].

Тем не менее известно, что рядом современных работ эти резервы углеводородов животно-растительного происхождения все же привлекаются для решений проблемы образования естественной нефти.

Имеются крупные исследования специально в области поисков углеводородов животно-растительного происхождения, например, работа Уитмора [450], которые привели к выводам, отрицающим роль этих углеводородов в образовании нефтяных соединений.

Таким образом, основной вывод из рассмотренного материала по сопоставлению исходных растительно-животных углеводородов с нефтяными заключается в том, что среди углеводородов отсутствуют унаследованные соединения. Больше того, чисто ароматические углеводороды типа бензола и его гомологов, практически отсутствуют среди растительно-животных углеводородов. При этом нельзя ссылаться на естественные производные ароматических соединений, например, типа ализарина, индиго и др. и на изредка обнаруживаемые в нефтях естественные порфириновые пигменты, так как эти соединения также ничтожны по своим количествам и не могут быть приняты в «счет» исходного материала для образования ароматики нефти. Образование углеводородов нефти, как основной ее части, требует более богатых источников органической массы, чем известные и все вместе взятые углеводороды животно-растительного происхождения. Они не решают и количественную сторону проблем, а главное — они существенно отличимы по своей структуре от углеводородов природной нефти. При всех случаях превращения различных исходных форм животно-растительной органической массы требуется коренная перестройка их структуры.

Взгляды об унаследованности структурных форм высказывались в свое время и в геохимии ископаемых углей. Следует подчеркнуть, что советская геохимия углей значительно шагнула вперед по сравнению с химией битумов, решительно отбросив подобные метафизические взгляды в области проблемы генезиса углей. Важнейшее значение в области геохимического формирования углей и торфов придается синтетическим процессам, доказанным рядом специальных исследований.

В резолюции 1-го Всесоюзного совещания, проведенного Институтом горючих ископаемых АН СССР и Всесоюзным химическим обществом им. Д. И. Менделеева в январе 1950 г. по химии и генезису твердых го-

рючих ископаемых, записано: «Методы изучения происхождения твердых горючих ископаемых посредством установления аналогии между химической структурой вещества растений и химическим составом твердых топлив, без учета неизбежных синтетических процессов, неправильны и не соответствуют действительности» [300].

Говоря об источниках исходных форм углеводородной массы животно-растительного происхождения, нельзя не отметить крайне противоречивые и неточные высказывания по этому вопросу. В отдельных случаях эти высказывания вызывают недоумение. Так, в недавно переведенной на русский язык монографии К. Ван-Нес и Х. Ван-Вестон — «Состав масляных фракций нефти и их анализ» — II глава посвящена вопросу происхождения нефти [23]. В ней авторы, ссылаясь на вышеупомянутые исследования Уитмора [450], указывают, что последний «пытался определить количество углеводородов», вырабатываемых растениями и животными, и при этом пришел к заключению, что *живые организмы не производят достаточно углеводородов,* чтобы обеспечить количество их, находимое в виде нефти» (подчеркнуто нами, — *И. Г.*). Между тем, в этой работе Уитмора в том же издании, на которое ссылаются К. Ван-Нес и Х. Ван-Вестен, утверждается совершенно противоположное. Этот факт любопытен в том отношении, насколько формально порой излагаются вопросы генезиса нефти даже в таких солидных монографиях, как работа указанных авторов.

К совершенно справедливому замечанию, сделанному А. Ф. Платэ, в предисловии к указанной книге о том, «что изложение вопросов генезиса и геохимии нефти недостаточно полно, отражая, преимущественно, англоамериканские работы» [23], можно, следовательно, добавить, что и англо-американские работы также изложены не вполне точно.

Говоря о работах, посвященных вопросам выделения и оценке углеводородных фрагментов в осадочных породах, необходимо еще раз вернуться к работам П. Смита [424] и некоторых других авторов [209]. В свете изложенного можно отметить, что вряд ли требовалась такая огромная чисто эмпирическая работа для доказательства известного факта, что в каждом органическом веществе осадочного происхождения в ранней стадии метаморфизма имеется то или иное количество углеводородных фрагментов.

Мы считаем также возможным отметить, что для нас осталась непонятной значительная часть экспериментальных данных П. Смита с точки зрения возможности выделения и характеристики отдельных фракций углеводородов (парафиновых, нафтеновых и ароматических) из битуминозных веществ, экстрагированных из отдельных кернов.

Даже учитывая огромные возможности, которыми располагают современные оптические методы и, в частности, инфракрасные, ультрафиолетовые, спектроскопические методы, которые привлекались П. Смитом, остается непонятным, как были определены в углеводородах, выделенных из битумов (тысячные доли), которые были получены из кернов (сотые и тысячные доли) при общем малом весе каждого керна, не только отдельные вышеуказанные классы углеводородов, но и соотношение их структурного состава, на основании чего делается вывод о генетической связи с соответствующим структурным составом углеводородной нефти.

Из имеющегося уже значительного материала в этой области, изложенного в атласах избранных спектрограмм (инфракрасных, ультрафиолетовых, комбинационного рассеяния света и масс спектрограмм) известно, что эти данные особенно ценны, когда они относятся к характеристике индивидуальных соединений [163]. Известно также, что при наличии примесей в ничтожных долях к основному индивидуальному соединению установить природу последнего этим путем практически уже нельзя.

Следует еще добавить, что спектр поглощения исследуемого индиви-

Схема соотношений элементарного и структурного состава исходных органических веществ и природных битумов

Основные компоненты исходной органической массы	Средний элементарный состав в %					Групповой структурный состав исходных органических веществ и продуктов первичных их превращений																								
						углеводороды с открытой цепью			углеводороды циклического строения				Кислородсодержащие органические соединения												азотсодержащ. органич. соединения				серусодержащ. органич. соединения			
	C	H	O	S	N	алканы	изо-алканы	алкены	нафтены	производные бензола	производные нафтал.	производные антрацен	гуминовая кислоты	ароматические кислоты	жирные кислоты	нафтеновые кислоты		фенолы	нафтолы	крезолы и др. изомеры	альдегиды	спирты	эфиры	аминокислоты	пиридин	хинолин	производные порфирина	тиофен	мерканаты	сульфиды	полисульфиды
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Углеводы (целлюлоза, гемицеллюлоза)	44,50	6,20	49,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—	—	—	—	●	●	●	—	—	—	—	—	—	—	—
Лигнин	60,0	5,50	28,50	—	—	●	—	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—	●	—	—	—	●	●	—	—	—	—	—	—	—	—
Группа жиров: с высшими предельными кислотами (стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$)	76,00	12,65	11,35	—	—	●	—	—	—	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Группа жиров: с высшими непредельными кислотами (олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$)	76,60	12,65	11,35	—	—	●	—	●	—	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Группа жиров: с циклическими кислотами (хальмугровая)	77,18	11,41	11,41	—	—	●	—	●	●	—	—	—	—	—	●	●	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Протеины	50,00 55,00	-6,50 -7,30	-21,00 -24,00	-0.0 -2,40	-12,00 -15,00	●	●	●	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—	—	—	●	—	—	●	—	—	—	—	—	●	—
Углеводороды (терпены)	85,71	14,29	—	—	—	●	●	●	●	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пигменты (хлорофилл и гемоглобин)	76,03	8,41	9,11	—	6,45	●	—	●	—	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●	—	—	—	—
Смолы	70-85	5-10	2-20	2-3	1-2	●	●	●	●	●	—	—	—	●	●	—	—	—	—	—	—	●	●	—	—	—	—	—	—	—	—
Природные битумы	**Групповой состав**																														
Нефть	83,00 -84,00	11,00 -14,10	0,20 -1,70	0,03 -4,30	0,06 -1,70	●	⊙	●	●	●	⊙	⊙	◐?	—	●	●	⊙	⊙	⊙	⊙			●		⊙	⊙	●	⊙	⊙	●	●
Озокерит	84,47	14,12	1,21	0,04	0,16	●	●	—	?	—	—	—	—	—	◐?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	?	—	●	●	—
Асфальты: бескислородные	86,60	11,40	1,40	0,40	0,20	●	◐	●	●	●	◐?	◐?	◐?	—	◐?	◐?	◐?	—	—	—	—	—	?	—	—	—	●	?	?	?	?
Асфальты: кислородные	70,50	8,60	4,20	16,70	следы	●	?	●	●	●	◐?	◐?	●	—	●	●	●	—	—	—	?	?	?	—	—	—	●	◐?	●	●	●
Мальты	78,80	9,30	(10 | 00)	1,40	●	?	●	●	●	●?	◐?	◐?	—	●	●	●	—	—	—	?	?	?	—	?	?	●	●	●	●	●

Условные обозначения: ●— заведомо установленные структуры; ?— предполагаемые структуры;
◐— структуры, не строго доказанные; ⊙— структуры, присущие только нефти.

Рис. 6.

дуального неизвестного соединения можно определить с помощью сопоставления со спектром уже известного, полученного синтетическим путем индивидуального соединения.

Таким образом, этот метод весьма ценный при решении, главным образом, вопросов структуры чистых индивидуальных соединений, при сопоставлении спектрограмм неизвестного с уже известным индивидуальным соединением.

В свете этих данных нам и осталось непонятно, как удается П. Смиту из столь сложной смеси, какой являются экстрагированные битуминозные вещества из каждого керна, выделять углеводороды, определять их принадлежность к тому или иному классу, характеризовать структуру и устанавливать генетические связи с аналогичными структурами нефтяных месторождений.

Следует также отметить, что, рассматривая отдельно углеводородные фрагменты, составляющие тысячные доли органической массы керогена, очень часто забывают о природе остальной части керогена и ее просто характеризуют как неуглеводородную массу, содержащую O, S и N.

Так поступает в своей недавней работе П. Смит. Между тем, говоря о природе углеводородной части органической массы, следовало бы хотя бы в общей форме коснуться и химического облика другой части, характеризующейся, кстати сказать, значительным содержанием серо-, азото- и кислородосодержащих соединений, в том числе гуминовых кислот.

В этом плане важно также отметить имеющее место игнорирование неуглеводородных органических соединений. При этом производятся необоснованные операции по исключению элементов O, S и N из органического соединения, и дальнейшие расчеты ведутся как бы для углеводородов. Расчеты соотношения углерода к водороду, выбор гомологического ряда и даже вывод эмпирических формул производится из расчета чистых углеводородов. В дальнейшем проводится аналогия между «углеводородами» битумов и соответствующими углеводородами нефти.

Так, например, в недавней работе З. Л. Маймин [176], на основании исследований Ю. П. Петровой, приводятся данные по характеристике элементарного состава нефтей месторождения Ромашкино и хлороформенных экстрактов из пород скважины Пестова:

Нефти: C=85,23%, а для H=14,79%
C=85,02%, „ H=15,01%
C=86,7 %, „ H=12,50%
C=88,51%, „ H=11,50%

Для хлороформенных экстрактов приводятся рядом следующие цифры:

C=86,21%, а для H=13,70%
C=85,31%, „ H=11,13%
C=88,46%, „ H=11,54%

Другими словами, по этим данным можно говорить о полной идентичности элементарного состава углеводородов для нефтей и экстрагированных битумов, что дает основание З. Л. Маймин говорить о значительном сходстве их (нефтей) с углеводородами битумов пород нефтеносных районов.

Однако при более внимательном анализе этих цифр выясняется, что содержание чистых битумных углеводородов из скважин Пестово C=86,46% и H=11,54% вычислено без учета кислородо-, азото- и серосодержащих соединений, т. е. искусственно неуглеводородная часть битума

произвольно вносится в графу «углеводороды» (табл. 4 в упомянутой работе З. Л. Маймин [176]) при полном удалении O, S и N.

Можно было бы об этом не упоминать, ибо для подобного рода геохимических исследований больше с геологическим, чем с химическим уклоном эти «незначительные отличия» углеводородных соединений от неуглеводородных, выражающихся в единицах процентов, можно было бы не заметить, но все дело в принципиальности и ответственности выводов, вытекающих из факта наличия именно углеводородов.

В связи с этим позволим себе напомнить, что для того, чтобы углеводород был превращен в соединение неуглеводородного типа, вовсе не обязательно наличие большого количества кислорода, серы или азота. Достаточно привести такой простой пример, как соединение C_6H_6O и просто C_6H_6, отличающиеся содержанием одного атома кислорода — первый простой фенол, а второй — бензол. Однако очень хорошо известно как сложны пути преобразования и какие энергетические барьеры требуется преодолеть для превращения одного соединения, содержащего в данном случае кислород, в другое — углеводород.

При всем этом очень часто игнорируют «ничтожное» процентное содержание O, S и N. Между тем малое количество последних говорит не только о процентном содержании именно этих элементов, а о наличии сложных кислородо,- серо- и азотосодержащих органических соединений. Известно, например, что с ростом температур фракции сланцевой смолы падает процентное содержание серы, однако это еще не означает, что падает количество серосодержащих соединений. Это только говорит о росте величины самого серосодержащего соединения в высших фракциях сланцевой смолы.

Таким образом, нам представляется совершенно неоправданным то доверие, с которым было встречено нефтяными геологами «открытие» углеводородов в керогене современных и древних осадков, якобы решающее убедительно и бесповоротно сложную проблему образования природной нефти.

На основании критического рассмотрения лабораторных приемов выделения битумов методами экстракции из керогеновых пород не представляется возможным признать доказанным идентичность полученных «битуминозных углеводородов» с углеводородами природной нефти.

Рассмотренный в данной главе экспериментальный и литературный материал в области исследования и классификации различных типов естественных битумов, в том числе рассеянных битумов, экспериментальные данные по исследованию соотношения химической природы и структуры углеводородов животно-растительного происхождения естественной нефти и различных битумов угольного происхождения, позволяют допускать существование и возможное выделение двух основных классов естественных битумов: нефтяного и угольного ряда.

К анализу этих вопросов мы ниже еще вернемся отдельно после рассмотрения всего комплекса экспериментального материала. В данном случае мы только предварительно отметим, что комплекс геохимических условий, необходимых для формирования битумов нефтяного ряда и угольного ряда, качественно отличны, как и отлична их химическая природа. Таким образом, совершенно очевидно, что ответ на вопросы о взаимосвязи карпатской естественной нефти и керогена менилитовых сланцев может быть решен только при глубоком исследовании химической природы и структуры как в плане их общего анализа, так и в отношении экспериментального изучения условий их формирования.

Все эти вопросы требуют всестороннего разбора химизма процессов превращения захороненного органического вещества в различных условиях.

Нет надобности подчеркивать сложность этих вопросов, учитывая многокомпонентность системы и разнообразие протекаемых процессов. Однако нам представляется, что дальнейшее научное развитие в области генезиса битумов и, в частности, решение основных вышепоставленных вопросов невозможно без изучения в теоретическом и экспериментальном плане хотя бы основных направлений и характера протекающих при этом химических реакций.

Глава III

ВОПРОСЫ ХИМИЗМА ПРОЦЕССОВ БИТУМООБРАЗОВАНИЯ

В общей проблеме химии каустобиолитов вопросы химизма их генезиса наименее разработаны. Имеются различные схемы преобразования органического вещества в захороненном состоянии, детальные характеристики возможного исходного состояния органического вещества и конечных форм каустобиолитов.

Однако мы почти не располагаем конкретными экспериментальными данными о механизме преобразования захороненного органического вещества. Если на основании всего вышерассмотренного материала можно считать выясненным, в первом приближении, само состояние битумов в их естественном виде, то вопросы химизма протекающих при этой реакций, роль и условия среды вообще, а водной в частности, не исследовались вовсе. Именно эти вопросы с полным основанием могут относиться к области химизма процесса битумообразования.

Не представляется возможным исчерпать весь комплекс вопросов, связанных с химизмом процесса битумообразования. Мы считаем наиболее важным остановиться на одном из центральных и, надо сказать, наиболее дискуссионных вопросов в области химизма генезиса битумов — на вопросе об условиях и механизме обогащения водородом захороненного органического вещества. Известно, что в этой области имеются совершенно противоположные, взаимоисключающие представления.

Решение этих вопросов лежит в плане анализа конкретных экспериментальных данных, посвященных исследованию условий формирования нефтяных углеводородов.

В наших экспериментальных исследованиях мы пытались в известной мере моделировать некоторые условия геохимической обстановки превращения органического вещества. В связи с этим мы именно с этой точки зрения рассмотрим основные экспериментальные исследования, посвященные в той или иной форме вопросам химизма битумообразования.

Некоторые экспериментальные исследования в области химизма нефтеобразования

Как уже отмечалось выше, одним из наиболее сложных вопросов в области химии битумообразования был и остается вопрос об источниках и путях обогащения водородов исходного материнского вещества, во всех случаях содержащего значительное количество кислорода. Последние десятилетия в области битуминологии характеризуются накоплением значительного аналитического и экспериментального материала, в той или иной степени связанного с вопросами химизма процессов битумообразо-

вания. Критический обзор этих работ можно найти в ряде монографий советских и зарубежных ученых: Г. Л. Стадникова [267, 268], В. Б. Порфирьева [213], А. Ф. Добрянского [83], В. А. Соколова [262], К. Ван-Нес и Ван-Вестен [23], И. О. Брода [15, 16] и частично в опубликованных нами работах [218, 219].

В данном случае мы только кратко рассмотрим некоторые из известных экспериментальных работ, важных для дальнейшего анализа вопросов химизма нефтеобразования.

Прежде всего напомним, что вопрос о виде исходного материнского вещества для нефтеобразования был и остается дискуссионным.

Мы уже подчеркивали, что при исследовании вопросов генезиса карпатских нефтей, до работ Р. Зубера [452, 453, 454], в качестве исходного материала привлекался, главным образом, жировой комплекс животного происхождения. Идеи растительного и смешанного происхождения нефтей развивались в 30-х и 40-х годах Ф. Фишером [344], И. М. Губкиным [75], Г. Л. Стадниковым [267, 268], В. Б. Порфирьевым [213], А. Ф. Добрянским [8], В. А. Соколовым [262] и др.

Гипотезу растительного происхождения нефти (из морской травы), развивал в чисто геологическом плане К. П. Калицкий [116, 116а, 117, 118].

Хэкфорд в своих исследованиях [354] пытается также дать химически обоснованную схему превращения альг в нефть. Центральным местом исследований автора является изучение продуктов гидролиза альг и доказательство того, что полученные обескислороженные продукты, как выражается автор, «совершенно походят на природную нефть». При этом, например, описывается полученный им после кислотного гидролиза альг осадок, причем часть этого раствора «очень напоминает природные битумы». В этом плане особый интерес имеют исследования М. Д. Залесского, описавшего так называемый «балхашит» — темно-серое, напоминающее каучук, упругое вещество.

Ценные экспериментальные работы с привлечением органических веществ из класса углеводов для получения искусственных битуминозных веществ были проведены Е. Берлем [322, 323].

Автор исследовал продукты щелочного гидролиза целлюлозы при высокой температуре и давлении. При этом было получено вязко-жидкое вещество, в состав которого входят спирты, кетоны, непредельные и другие органические соединения.

Полученная Е. Берлем «углеподобная масса» давала до 15% экстракта, в состав которого входило 40% фенолов, 16% фенол-карбоновых кислот, 6,5% кислот и 25,5% нейтральных веществ.

Нетрудно заметить, что вещество это весьма далеко по своей природе от угля, а экстракт от битума и, тем более, от нефтяного. Автор также получил в других условиях опыта [323] вязкую пластичную массу с элементарным составом С=78—85%, Н=12—13%, О=2—5% вместо исходной целлюлозы с элементарным составом: С=44,2%, Н=6,4% и О=49,49%. При этом жидкая часть не растворимых в воде продуктов содержала также спирты, кетоны и непредельные углеводороды.

Е. Берль эту массу назвал «протонефть», подвергал ее гидрированию по схеме Ф. Бергиуса в присутствии иода и получил маслообразную «нефтеподобную массу». В целом процесс гидрирования «протонефти», с получением настоящей естественной нефти Е. Барлю не удалось осуществить. Сам же процесс с температурой 350—400° С и аппаратурное оформление этой схемы являются весьма абстрактными и несопоставимыми с реальной геологической обстановкой. Эти работы в определенной мере легли в основу теории образования естественной нефти за счет «внешнего водорода» (по Г. Л. Стадникову [268]).

Опыты Е. Берля, равно как и ряд других аналогичных химических

исследований, посвященных проблеме генезиса нефти, имели определенное значение при расшифровке химизма процесса нефтеобразования. Не меньшее значение имели новые научные открытия, связанные с развитием промышленности искусственного жидкого топлива. Представляется уместным подчеркнуть, что вопросы химизма нефтеобразования всегда прямо или косвенно решали кардинальные задачи нефтяной промышленности (гидрирование, контактно-каталитические превращения углеводородов, крекинг, ароматизация и дециклизация и др.). При этом важно отметить, что почти все экспериментальные исследования, в том числе даже специальные, в области генезиса нефти имеют технологический уклон, и вопросы химизма генезиса нефти собственно решались как бы попутно.

Новое плодотворное направление было разработано Н. Д. Зелинским [103, 104, 106], А. Ф. Добрянским [81, 85], А. В. Фростом [296, 297, 298] и их школами. Ими изучалось каталитическое влияние алюмосиликатов при превращении исходных органических веществ в нефтяные битумы.

На первом этапе этих исследований изучалось действие хлористого алюминия на различные органические продукты, встречающиеся в растительном мире. При этом было установлено, что при действии хлористого алюминия в соответствующих лабораторных условиях на холестерин, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую, абиетиновую кислоты и др. аналогичные органические вещества были получены продукты, по ряду физико-химических свойств похожие на нефть.

Этим исследованиям придавалось особое значение в связи с тем, что была показана возможность значительного снижения температурного уровня процесса естественного нефтеобразования, так как считалось, что работами А. Трейбса [444], Я. И. Постовского [225, 226], Н. А. Орлова [204] и др., доказавших наличие в нефтях и других битумах порфириновых соединений, исключалась якобы возможность допущения температуры нефтеобразования выше 200° С, что определялось геологическими представлениями того времени.

Вопрос о роли порфиринов в оценке температурного режима образования нефти нами рассмотрен в ряде опубликованных работ [218 и др.], в данном случае подчеркнем только, что значение порфиринов в оценке термических условий превращения исходной органики в нефть было явно преувеличено.

Ценность исследований Н. Д. Зелинского, А. Ф. Добрянского и А. В. Фроста выходит далеко за пределы значения момента снижения температуры нефтеобразования. Они положили начало экспериментальным исследованиям в области превращения растительных и других веществ в битуминозные с участием факторов катализа.

Естественно, хлористый алюминий со всеми его известными специфическими свойствами (по отношению к воде и др.) не может быть принят как реальный катализатор в геологических условиях, ибо хлористый и другие галоидные соединения алюминия при контакте с оводненными средами разлагаются. Существует ряд возражений, в особенности со стороны геологов, против самого факта привлечения холестерина для доказательства процессов нефтеобразования, как вещества крайне редкого. Следует, однако, отметить, что задачей этого исследования было показать влияние каталитического воздействия на превращение различных природных продуктов и рассмотреть вопросы химизма процесса. Как писал в 1937 г. Н. Д. Зелинский, «химику удается, таким образом, природный органический материал превратить в нефтяные масла» [103].

Дальнейшие исследования в этом направлении должны были заключаться в приближении этих чисто химических лабораторных опытов к реальной геологической обстановке.

В этом же плане представляют интерес исследования Л. Г. Гурвича, начатые еще в 1912—1915 гг. и посвященные превращению (полимеризации) олефинов над активными глинами из Флориды, известными под названием флоридинов и по высоко адсорбционным свойствам, представляющим разновидность отбеливающих глин [78].

В таком же направлении были проведены исследования С. В. Лебедева [167], посвященные изучению полимеризации и деполимеризации над флоридином.

Интересны в этом плане работы японских химиков Ямамото и Кобаяши, изучавших влияние кислых японских глин на изменение состава продуктов термического разложения жиров и на процесс распада нефтепродуктов при высоких температурах.

Весьма ценный для геохимии битумов комплекс исследований был проведен А. Ф. Добрянским и его сотрудниками в плане изучения каталитической роли майкопской и чокракской глин и превращения нефтяных фракций в условиях автоклава. В этом же направлении развиваются исследования А. И. Богомолова [11] по каталитическому превращению высокоплавкого церезита над глинами.

Действие алюмосиликатов на механизм процесса превращения различных органических веществ наиболее полно было изучено А. В. Фростом. Из серии опубликованных им исследований видно, что действие алюмосиликатов при низких температурах на углеводороды, в принципе, такое же, как действие хлористого алюминия. При повышении температуры полимеризационным процессам начинают сопутствовать процессы изомеризации и диспропорционирования водорода, и, наконец, при более высоких температурах имеет место крекинг предельных углеводородов.

Указанный комплекс исследований А. В. Фроста по сопоставлению активности алюмосиликатов и хлористого алюминия привел к мысли, что и глины могут катализировать процессы нефтеобразования [296].

В ряде лабораторных опытов, в том числе в автоклаве с коэффициентом заполнения порядка 0,4—0,5, различные вещества (главным образом жиры и жирные кислоты) подвергались превращению под действием температуры порядка 130—160°, 200—240° над глиной, прокаленной при 240° С, или, в отдельных случаях, 240—300° С.

Следует обратить внимание на тот факт, что эффект превращения указанных органических веществ при пониженной температуре (160—240°) достигается при условии, подчеркнутом авторами, наличия прокаленной глины с температурой прокаливания 240° С. Эти требования известны и по заводской практике, например, дегидратация октилового спирта в октилен происходит при помощи отбеливающей бентонитовой глины, требующей обязательной ее прокалки при температуре 240° С.

В плане дальнейшего развития геохимических исследований в этой области важно отметить, что указанные условия, очевидно, далеки от реальной геохимической обстановки превращения органических масс в ископаемом состоянии — выдержанная оводненность исходной органической массы, закупоренность и изолированность ее, что будет рассмотрено ниже.

Приведенные данные позволили во многом приблизить разрешение вопросов химизма нефтеобразования. Нельзя, однако, не отметить, что основные моменты этих процессов оставались попрежнему неясными. Прежде всего, это вопросы самого механизма и источника обогащения водородом, условия формирования отдельных индивидуальных углеводородов.

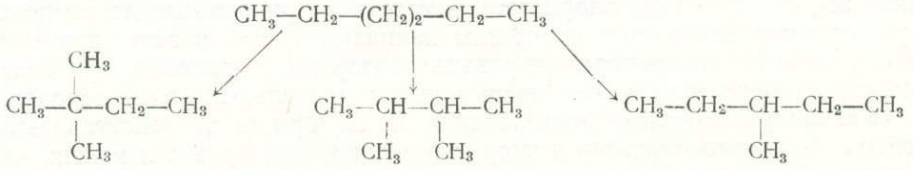
До настоящего времени остается открытым вопрос о соотношении и первичности целого ряда установленных индивидуальных углеводородов в естественной нефти. Неясен также вопрос о первичности углеводородов нормального и изостроения. Известно, например, из частично упо-

мянутых исследований Голдоского А. М. в области познаний закономерности химического строения растительных веществ, что углеводородные радикалы исходной животно-растительной органической массы и, в частности, жировой комплекс, как правило, содержат углеводородные цепочки нормального строения [56]. Между тем нефтяные алициклические углеводороды, как правило, содержат углеводороды изостроения.

Каковы же условия их образования и превращения? Остановимся только на самых простых и достоверных примерах из этой области и на основе имеющихся теоретических и экспериментальных данных определим, насколько различны, например, углеводороды нормального и изостроения. Различие между ними выражаются не только в их физико-химических свойствах, но и в термодинамических условиях образования. Так, например, взаимопревращения трех известных нефтяных углеводородов, изомеров пентана (C_5H_{12}) : n-пентан, тетраметил-метан, диметил-этил-метан — может быть осуществлено только через целый ряд промежуточных довольно энергоемких процессов с участием таких активных катализаторов, как $AlCl_3$ или других специальных катализаторов.

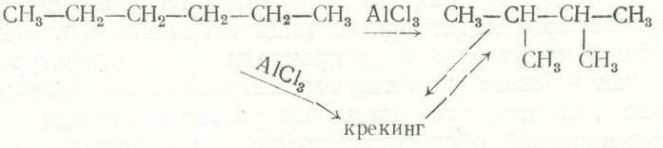
По исследованию превращения n-гексана и его изомеров, установленных в естественных нефтях, имеется ряд работ Р. Д. Оболенцева [198], А. В. Фроста [296а], С. Н. Обрядчиковой [199] и др.

Превращение n-гексана в изогексан в их опытах протекало при действии катализатора в общем по следующей схеме:



Было выяснено, что изомеризация достигает максимум 97% от n-гексана. Однако вопрос кинетики самой реакции превращения нормальных углеводородов в изонормальные в значительной мере остается дискуссионным.

Представлялось существенно важным выяснить, имеет ли место до изомеризации явление крекинга или, наоборот, сначала изомеризуется нормальная структура углеводорода и только последняя крекируется. Другими словами, важно было определить основные направления возможной схемы:



Были также проведены исследования по превращению этого углеводорода. Эти опыты показали большую устойчивость нормальных структур по сравнению с изоструктурами.

Р. Д. Оболенцев полагает возможным сделать допущение, что «процесс изомеризации n-гексана предшествует расщеплению (крекингу)». А. Фрост считает, что при изомеризации связь С—С рвется.

В работах В. И. Ипатьева [110] и ряда других исследователей, этот процесс рассматривается как автодеструктивное алкилирование. Р. Д. Оболенцев в своих схемах превращения углеводородов в изостроение полагает возможным принять следующее уравнение:

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_nH_{2n} + 2H.$$

т. е. при всех этих превращениях, каков механизм бы не был их углеводороды должны все же пройти через стадию непредельных — C_nH_{2n} или этиленового ряда, или циклопарафиновых (полиметиленовых, нафтеновых) углеводородов.

Ни одна из известных групп установленных естественных углеводородов животно-растительного происхождения не может быть признана источником нефтяных парафиновых углеводородов. В одинаковой степени трудно разрешимы вопросы происхождения и низко- и средне- и высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

А. Ф. Добрянский и А. И. Богомолов отмечают, что самым загадочным является происхождение твердых углеводородов нефти [85]. Имеются исследования, посвященные именно этому вопросу. Так, в работах А. И. Богомолова [11], являющихся развитием идеи А. Ф. Добрянского о механизме образования парафиновых углеводородов, высказывается ряд предположений о возможных источниках образования высших парафиновых углеводородов. В литературе почти полностью отсутствуют экспериментальные исследования в плане познания химической природы и генезиса высших парафиновых углеводородов нефти.

В этом плане представляют интерес исследования А. И. Богомолова и А. Н. Смирнова [12], посвященные каталитическому влиянию пород на изменение состава церезина. На основании своих экспериментальных наблюдений, авторы указывают, что при температуре 300° С высокомолекулярный церезин не изменяется и только в присутствии алюмосиликатных катализаторов имеет место его распад. При этом отмечается, что продукты распада получаются за счет превращения наиболее изомеризованных молекул церезина, с обогащением последних метановыми углеводородами нормального строения. Следовательно, приходится допускать, что идет отщепление радикалов от разветвленных молекул церезина. При такой схеме должны неизбежно образовываться или непредельные высокомолекулярные углеводороды, или другие жидкие непредельные продукты. Однако авторы, наоборот, указывают, что «Подобные превращения привели, с одной стороны, к образованию высокоплавких парафинов нормального строения и, с другой стороны, жидких углеводородов с относительно невысоким молекулярным весом». При этом подчеркивается, что последние «имеют предельный характер». Так как работы такого характера преследуют цель решить, главным образом, вопросы генезиса, то следует заметить, что обстановка опыта, к сожалению, игнорирует реальные геохимические условия. Остается также неясным почему именно церезин берется авторами за первичное вещество в геохимическом процессе битумообразования.

В связи с вопросами условий нефтеобразования, нужно упомянуть еще об одной работе А. В. Фроста, рассматривающего гексанафтены в нефтях, «как меру температуры образования нефти» [295].

Обобщая данные по вопросу равновесия циклогексана и метилциклопентана при определенных температурах, а также результаты своих наблюдений над превращением циклогексана над глиной при t=200—240° С, автор приходит к выводу, что наступающее равновесие между метил-циклопентаном и циклогексаном соответствует определенной температуре.

Не останавливаясь на вопросах об условности соотношений циклогексана и метилциклопентана в различных нефтях, рассмотрим только насколько применимо утверждение, что данная температура равновесия является температурой образования нефти.

В указанной работе читаем: «Если стать на точку зрения, что нефти образовались в результате действия глины на растительные остатки или продукты, образовавшиеся в результате их частичного разложения, то, в свете сказанного, нужно ожидать, что отношение концентрации цикло-

гексана и метилциклогексана в нефтях будет иметь величину, близкую к равновесным при температурах нефтеобразования» [295].

Из этой цитаты видно, что автором отождествляются процессы образования нефти с температурой равновесия отдельных ее компонентов. Между тем, от любого вида исходной органики до упомянутых компонентов уже сформировавшейся нефти лежит длительный и сложный путь химических превращений. Поэтому исследования А. Фроста очень важны для решения вопроса метаморфизма естественной нефти и ее углеводородного состава и требуют дополнительного учета необходимой энергии превращения исходных органических соединений в нефть в начальных ее стадиях.

Любопытно отметить в связи с этим оригинальные расчеты, выполненные в свое время В. Сейер [416, 417], о необходимом периоде для некаталитического крекинга парафиновых углеводородов при 150° С. По данным автора, крекинг высокопарафиновых углеводородов при этих условиях требует для полураспада $1{,}15 \cdot 10^{10}$ лет, что исключает возможность допускать образование нефти при этой температуре, так как геологически установленная длительность периодов в прошлом равна от 10^7 до $3 \cdot 10^8$ лет.

Вопросы химизма процессов нефтеобразования обсуждаются в ряде работ В. А. Соколова [260, 261, 262, 263 и 264]. Основные направления исследований, развиваемые автором, лежат в плане анализа сложного комплекса вопросов, связанных с физической стороной проблемы генезиса нефти. В них мы находим наиболее полные обобщения современных данных в области геологии, физики, биохимии и частично химии, связанные с проблемой генезиса нефти. Наиболее важные выводы из комплекса исследований В. А. Соколова получены для разработки теории миграции нефти и газа. Однако вопросы химизма температурных условий образования нефтяных углеводородов рассмотрены, главным образом, в плане аналогии.

Подвергая объективному критическому пересмотру весь арсенал идей и комплекс фактических данных, имеющих отношение к проблеме нефтеобразования, В. А. Соколов приходит к выводу о решающей роли термической деструкции высокомолекулярных соединений. Но будучи вынужден считаться с давлением чисто геологических представлений о малой реальности высоких температур в геохимическом прошлом природной нефти, автор стремится преодолеть это затруднение гипотезой процессов, протекающих крайне медленно, но в аспекте геологических периодов времени, суммирующих неуловимо малый эффект и дающих нужный результат.

Автор аргументирует это чисто геологическое требование, приводит анализ физико-химической схемы распада органического вещества на пути формирования нефтяных углеводоров, допуская при этом, что процесс распада органических веществ можно рассматривать, как протекающий в плане мономолекулярной реакции (см. рис. 7 по В. А. Соколову).

Нельзя признать обоснованным принятие столь сложного комплекса химических реакций, характерных для процесса нефтеобразования, за мономолекулярный. Автор вынужден для указанных построений привлечь те данные, которыми располагает современная кинетика химических реакций. Однако совершенно очевидно, что в исключительно сложном химическом процессе нефтеобразования, образование любого из индивидуальных углеводородов не является результатом реакции, где каждая молекула исходного вещества реагирует независимо от других, т. е., по типу мономолекулярной реакции. Как будет показано ниже, есть все основания признать обратное, т. е. что процесс превращения исходных форм органического вещества до нефтяных углеводородов является продуктом и результатом сложных деструктивно-синтетических процессов органи-

ческого вещества и водной среды. Кроме того, вещества, например, из класса азосоединений (R—N=N—R), привлекаемые для построения указанного графика (рис. 7), совершенно не типичны не только для нефтяного цикла, но и вообще для природных продуктов и известны как исключительно малоустойчивые, спонтанно разлагающиеся синтетические вещества.

Следует полностью согласиться с автором, когда он говорит о важности для познания проблемы генезиса нефти постановки опытов по ис-

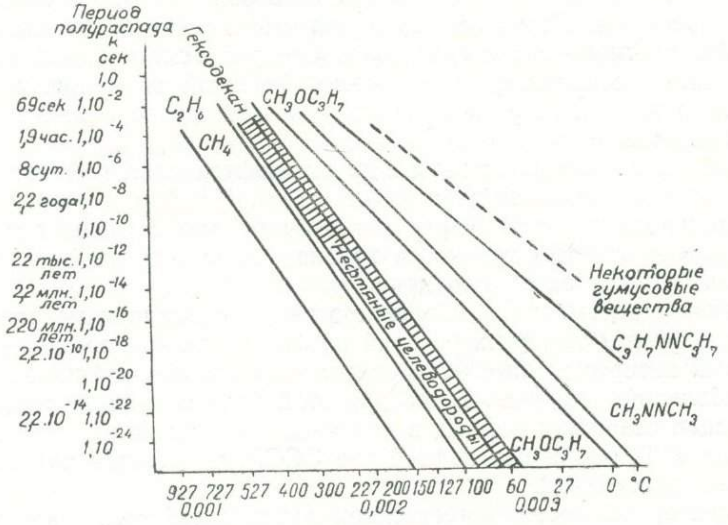


Рис. 7. Начальный мономолекулярный распад некоторых органических веществ экстраполированный в область невысоких температур.

следованию превращения исходных органических веществ в условиях, близких к природным, т. е. «в условиях рассеянных органического вещества в насыщенной водой породе, высокого давления и т. д.» [262].

Ниже, в экспериментальной части, мы вернемся к рассмотрению этого комплекса вопросов.

В плане дальнейшего развития исследования химической природы и генетических соотношений карпатских битумов интересно еще отметить, что в ряде опубликованных в этой области работ допускается, что распад гуминовых и азотистых веществ приводит к образованию нефтяных углеводородов. К сожалению, такие химические аргументации мы встречаем и в весьма крупных исследованиях П. Траска [443]. Последний не пытался углубляться в геохимическую сторону проблемы и все свои дальнейшие рассуждения и построения повел в плоскости чисто геологической аргументации. Геохимические же основы его концепции представлены рядом известных априорных положений: «Повидимому, нефть образуется из устойчивых азотистых и неазотистых комплексов»; «Повидимому, в нефть переходит $^1/_{10}$ часть исходной органики»; «Повидимому, нефть находится поблизости от места своего рождения» и другие аналогичные геохимические аргументации [443].

Во всем вышерассмотренном комплексе исследований мы почти не встретили работ, посвященных исследованию механизма обогащения водородом нефтяных углеводородов в условиях реальной геохимической обстановки, что является одним из центральных вопросов химизма нефтеобразования вообще. Нельзя при этом не подчеркнуть известную относи-

тельную однотипность в химическом облике естественных нефтей и их спутников.

В этом же плане важно отметить определенное относительное постоянство элементарного состава всех нефтей мира. В ряде случаев имеют место ответвления отдельных редких типов нефтяных проявлений, резко отличающихся по составу и свойствам, в одном и том же регионе. Так, например, в Предкарпатье как будет показано ниже, наряду с общей низкосернистостью всех известных нефтей этого района, недавно обнаружена мазеобразная нефть (Судовая Вишня) с количеством серы, превышающим в десятки раз содержание ее в обычной для этого и других нефтяных регионов. При этом указанная нефть резко отличается по всем другим физико-химическим свойствам. Следует отметить, что район Судовой Вишни расположен уже в платформенной зоне, вне собственно Карпатского нефтяного региона и здесь не исключено влияние специфических факторов.

Подобные случаи известны и в других нефтеносных районах [86, 183]. Природа этих редких ответвлений естественной нефти и их отношение к общей проблеме генезиса нефти нами будут рассмотрены отдельно. В данном случае отметим только те показатели естественной нефти, которые характеризуют ее общую природу.

В связи с рассматриваемым вопросом об однотипности или неоднотипности нефтей и основных условий их формирования представляют определенный интерес данные об элементарном составе нефтей мира. Приведем небольшие подсчеты. Всего для этой цели было привлечено около 100 образцов советских нефтей, в том числе исследованные нами карпатские нефти и 140 образцов нефтей вне СССР, по данным различных литературных источников.

Элементарный состав естественной нефти колеблется в весьма узких пределах для углерода, водорода и азота.

Таблица 5

Средний элементарный состав нефтей мира

Нефти	Элементарный состав				
	C	H	S	N	O
СССР	85,32	12,80	0,27	0,29	0,73
Вне СССР	85,04	12,72	0,63	0,42	1,64
Мировые	85,10	12,73	0,79	0,39	1,44

Так, например, из табл. 5 видно, что для группы нефтей СССР средний процент углерода равен 85,32%, а вне СССР — 85,04%. В среднем для основных нефтей мира C=85,10%. Содержание водорода в нефтях СССР — 12,80%, вне СССР — 12,72%, а для основных нефтей мира H=12,73%. То же, в основном, можно сказать относительно азота и кислорода. Несколько иная картина в отношении содержания серы. Последняя, как известно, дает более широкие колебания показателей. Результаты элементарного анализа, конечно, не могут дать конкретных указаний об условиях формирования нефти, но в определенной мере, в сочетании с другими физико-химическими показателями, говорят об относительной однотипности условий образования основной углеводородной массы нефти. В свете этих данных нельзя согласиться с мнением ряда, главным образом, иностранных специалистов-нефтяников, что сколько нефтей, столько и происхождений (Tot olea guot origines) [23].

Весь вышеприведенный анализ и сопоставление всех теоретически возможных исходных органических животно-растительных веществ с естественной нефтью показывает отсутствие оснований принимать какую-либо форму исходной органической массы за прямые источники нефтяных углеводородов. С другой стороны, видно, что в природе вообще нет более обогащенных водородом органических веществ по сравнению с нефтью. Естественно поэтому, что основное внимание при изучении химизма нефтеобразования должно быть посвящено анализу вопросов источников и условий обогащения водородом исходных форм органического вещества или, как говорят, восстановлению органического вещества.

Каков же химизм этого необычного по своей выдержанности естественного процесса обогащения водородом основных исходных форм животно-растительной органической массы?

Основные химические схемы обогащения водородом нефтяных битумов

До настоящего времени основные вопросы обогащения водородом в различных теориях генезиса битумов решаются по-разному. Как уже подчеркивалось, имеются диаметрально-противоположные представления в этом вопросе. Мы, например, уже упоминали, что в одной из современных теорий генезиса нефти (сороковые годы нашего столетия) проблема водорода в процессах нефтеобразования решается привлечением водорода для гидрирования «протонефти» из глубинных магматических источников (схема Г. Л. Стадникова, [268]).

Известен некоторый комплекс экспериментальных данных в области изучения влияния радиоактивного распада на процесс формирования нефтяных углеводородов [416], однако нет оснований считать, что эти исследования имеют какое-либо отношение к формированию реальных нефтяных месторождений. Анализ этих работ нами в свое время был опубликован [219]. Мы упоминаем о них еще потому, что они весьма близко связаны с новыми чисто геологическими схемами образования нефти из природного метанового газа [227]. В данном случае приходится допускать, что метан, содержащий, как известно, 75% углерода и 25% водорода, должен стать как бы материнским веществом всей огромной гаммы нефтяных углеводородов. Если даже полностью игнорировать вопрос об условиях и источниках образования неуглеродных соединений нефти, то теоретический расчет преобразования чистого метана в нефтяные углеводороды с 88,0% углерода и 12,0% водорода приводит к огромному избытку свободного водорода.

Достаточно привести одну самую простую схему превращения CH_4, например, в C_5H_{12}, чтобы убедиться в накоплении свободных 8 атомов водорода на каждую вновь образующуюся молекулу пентана. Нетрудно заметить, что и в химическом плане схему образования нефти из метана трудно было бы научно аргументировать. При этом также полностью игнорируются вопросы условия течения таких процессов.

В целом ряде вышерассмотренных работ, специально посвященных проблеме генезиса нефти из рассеянных органических веществ, вопрос о химизме обогащения водородом нефтяных битумов собственно не затрагивается.

Известны работы по выяснению «окислительно-восстановительных» условий нефтеобразования, однако вопросы химизма этого процесса также не рассматриваются. В последнее время проведен комплекс исследований Л. А. Гуляевой [77] по выяснению роли так называемой восстановительной обстановки, по данным анализа серий неорганических минералов и ассоциированных с ними битуминозных веществ. На значительном аналитическом материале пород Среднего и Нижнего Поволжья

установлено наличие четырех «окислительно-восстановительных обстановок осадкообразования» и определены их геохимические показатели.

В указанной работе Л. А. Гуляевой представляет интерес вывод о том, что так называемые «геохимические показатели процессов вторичного восстановления и вторичного окисления пород» связаны с миграцией нефти и разрушением нефтяной залежи. В данном случае мы, к сожалению, вновь встречаемся с уже отмеченным выше явлением, когда вопросы химизма генезиса нефти переносятся в область ее миграции. Что же касается самого химизма формирования индивидуальных нефтяных углеводородов, то эти вопросы остаются без ответа. В данном случае мы также не находим исследования источников и условий непосредственно гидрирующих («восстанавливающих») агентов и механизма взаимодействия среды и захороненного органического вещества.

Следует подчеркнуть, что впервые трактовку вопросов химизма нефтеобразования с попыткой детального рассмотрения вероятного механизма обогащения исходного вещества водородом на уровне современных научных данных из областей органической химии и геохимии каустобиолитов мы находим в уже частично упомянутых работах А. Ф. Добрянского [81, 82, 83, 84].

Основная его идея заключается в том, что процесс обогащения водородом нефтяной органической массы решается потенциальными резервами водорода за счет обогащения одних и обеднения водородом других исходных соединений органического вещества. При этом происходит, как уже указывалось выше, «метанизация», т. е. формирование углеводородов метанового ряда.

При разработке этой схемы А. Ф. Добрянский широко использовал материал современных исследований природы и состава многочисленных представителей различных типов образования нефтяного и угольного рядов различных стадий метаморфизма.

В результате анализа этого материала автор формулирует свое представление о вероятном механизме образования промежуточных и конечных форм каустобиолитов нефтяного и угольного рядов. При этом основная идея автора по этому вопросу выражена в следующем абзаце:

«Так как кислород древесинного материала представлен преимущественно гидроксильными группами, выделяющимися в виде воды, а в материале животных и низших растительных организмов, в белках, жирах и восках, где весь почти кислород имеет карбонильный характер, выделение его возможно только в виде углекислоты, результат распада обоих типов веществ должен дать существенно различные продукты. В первом случае удаление кислорода вместе с водородом обогащает остаток углеродом, во втором — удаление кислорода с углеродом приводит к обогащению водородом. Первый процесс можно назвать поэтому карбонизацией, второй — гидрогенизацией» ([83], стр. 412).

На основании этих теоретических предпосылок А. Ф. Добрянский приводит ряд расчетов с принятым эмпирическим составом исходной органической массы.

Удаление из последней в различных соотношениях CO_2 и H_2O приводит в конечном счете к угольной или нефтяной форме каустобиолитов. В результате автор на основании материала, полученного теоретическими расчетами с различными вариациями соотношений продуктов дегидратации и декарбоксилирования, строит треугольную диаграмму (рис. 8) теоретического состава различных типов каустобиолитов до исходного материала, соответствующую треугольной диаграмме эмпирического состава каустобиолитов (рис. 9).

Следует, однако, заметить, что мы еще не располагаем какими-либо экспериментальными данными о такой направленности процесса отщепления CO_2 и H_2O в соотношениях 1 : 5 и 1 : 1, следовательно, еще трудно

говорить о количественных расчетах в этом процессе, так как основы химизма реакций превращения захороненного органического вещества находятся еще в начальной стадии разработки.

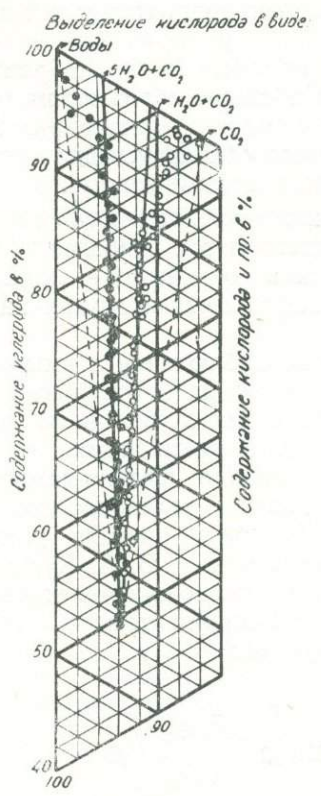


Рис. 8.

Еще более сложными являются вопросы дальнейшего обогащения водородом усредненных форм органического вещества, промежуточных на пути к нефти.

В этом направлении имеется также стройная теоретическая разработка А. Ф. Добрянського и его школы вопросов диспропорционирования водорода в приложении к данной проблеме.

Согласно этой теории, источником водорода является сама усредненная органическая масса, которая «ароматизируется», и при этом, за счет освободившегося водорода протекают процессы гидрогенизации и раскрытия циклов с формированием нафтеновых и парафиновых углеводородов. В новой работе А. Ф. Добрянский [84], затрагивая вопрос о характере нефтематеринского вещества, пишет: «Если учесть, что чисто метановый или чисто ароматический характер нефтематеринского вещества

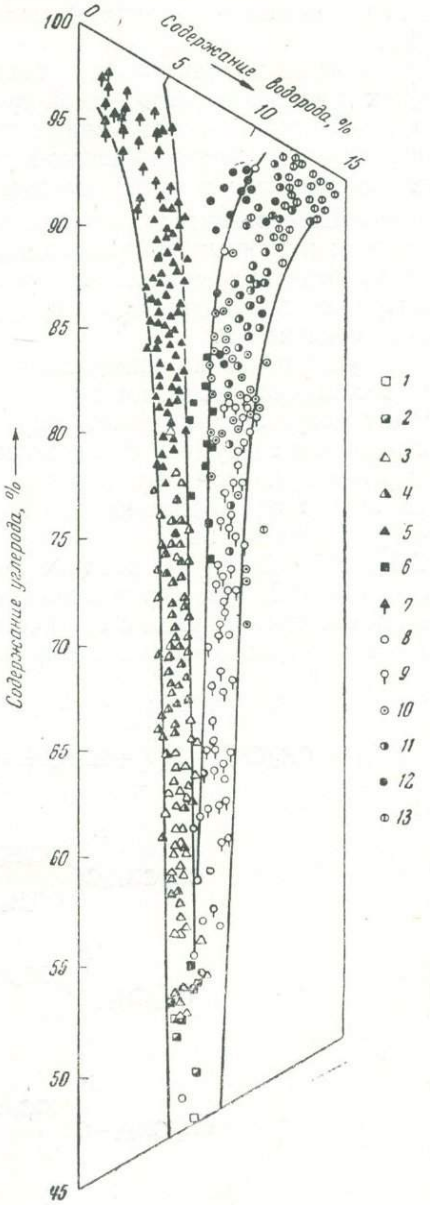


Рис. 9. Диаграмма горючих ископаемых А. Ф. Добрянского [41].

1 — клетчатка; *2* — дерево; *3* — торф; *4* — бурый уголь; *5* — каменный уголь; *6* — полосчатый уголь; *7* — антрацит, *8* — сапропели; *9* — сланцы; *10* — сапропелевый уголь; *11* — асфальты; *12* — асфальтит; *13* — нефть.

невозможен по геохимическим соображениям, а циклизация метановых углеводородов в нафтеновые исключается в условиях зоны нахождения нефти в земной коре, то станет очевидным, что исходное вещество, давшее то, что мы называем нефтью, носило именно полинафтеновый характер» [84].

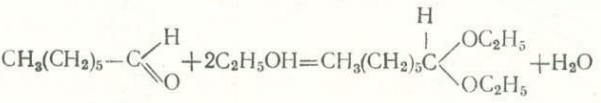
Это важное дополнение к прошлым работам А. Ф. Добрянского, равно как и вопрос о роли водной среды в процессе образования нефти, весьма перспективно и, как увидим ниже, сильно сближает различные точки зрения в понимании физико-химического облика усредненного материнского вещества и путей его химического превращения.

Дальнейшее развитие исследования геохимических вопросов в области естественных нефтяных углеводородов представляется наиболее перспективным на базе индивидуальных органических соединений — модельных углеводородов, полиядерноароматических, нафтеновых и других индивидуальных соединений.

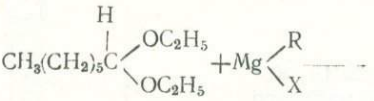
Как будет показано ниже, плодотворные наблюдения в смысле познания механизма диспропорционирования водорода в отдельных углеводородах могут быть получены над соединениями с третичным углеродом, связанным с двумя и более ароматическими радикалами.

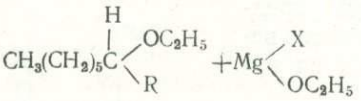
Отметим при этом, что с целью исследования физико-химических свойств и условий образования и превращения углеводородов нефтяного ряда нами была синтезирована на базе ацеталя энантола $CH_3(CH_2)_5CH(OC_2H_5)_2$ по разработанной совместно с В. А. Кузьминым методике [65, 152, 153], серия индивидуальных углеводородов жирного и жирно-ароматического ряда с третичными углеродными атомами (табл. 6).

Приводим только общую схему их получения (I, II):

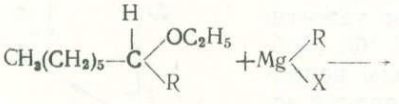


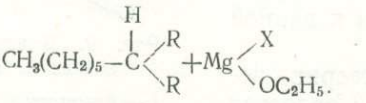
I





II



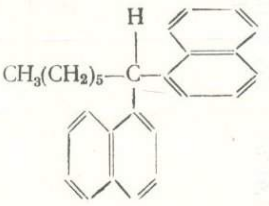


где R — различные органические радикалы магний-органического комплекса, X — различные галоиды: Cl, Br.

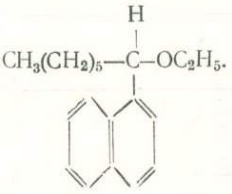
В зависимости от условий реакции, температуры и продолжительности преобладают выхода простых эфиров или третичных углеводородов. Однако во всех случаях продуктов реакции с меньшими или большими выходами выделены методами хроматографии и индентифицированы впервые описанные нами индивидуальные углеводороды жирного и жирноароматического ряда с третичным углеродным атомом.

Условия и результаты исследования их свойств нами опубликованы в ряде работ [65, 67, 152] и в данном случае отметим, что только отдельные представители из синтезированных углеводородов, максимально утяжеленных у третичного углеродного атома нафталиновыми ядрами, склонны к реакции диспропорционирования.

В плане рассматриваемого вопроса особо заслуживает быть отмеченной склонность к спонтанному разложению углеводородов *n*-гексил-*α*-динафтил-метана (I) с выделением молекул нафталина. Особо отчетливо выделение нафталина было замечено [153] на синтезированном нами, по указанному выше методу, и индектифицированном соединении: *n*-гексил-α-нафтил-этиловый-эфир-карбинола (II):



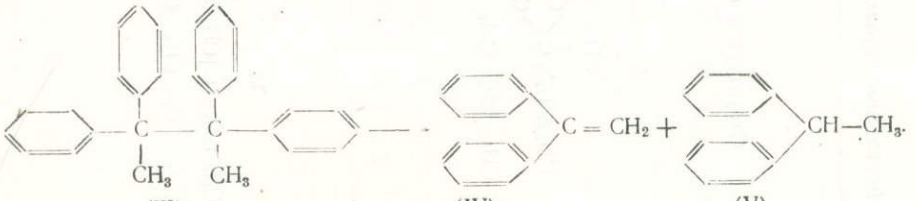
(I)



(II)

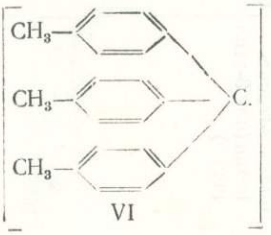
Между тем как остальные синтезированные углеводороды, в том числе с третичным углеродным атомом ароматического ряда, тенденции к спонтанным превращениям не проявляют.

Имеется ряд новых данных, подтверждающих способность к диспропорционированию с разложением и образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Отметим некоторые из них. Так, например, превращение тетрафенилдиалкилэтана (III) протекает спонтанно с образованием насыщенного (V) и ненасыщенного (хиноидного строения) (IV) углеводородов по схеме:



(III) (IV) (V)

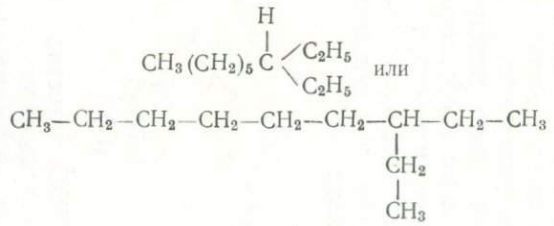
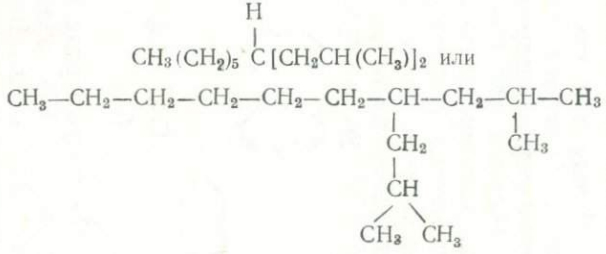
По данным ряда авторов [279б], известно, что углеводород три-*n*-толил метил (VI) спонтанно превращается с образованием насыщенных (VII) и ненасыщенных (хиноидного строения) (VIII) углеводородов за счет реакции диспропорционирования. При этом отрыв и «атака» совершаются водородными атомами метильных групп по следующей схеме:

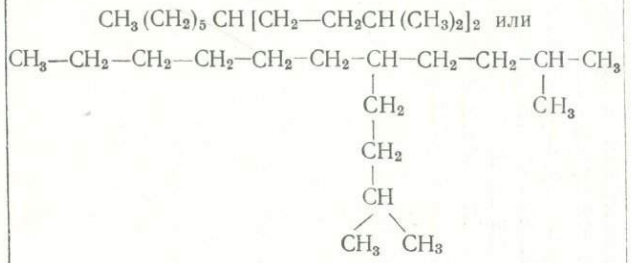
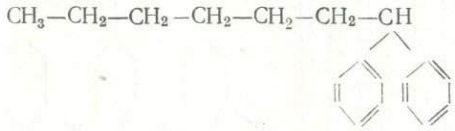
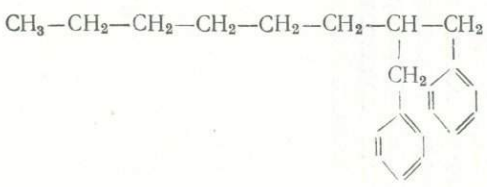


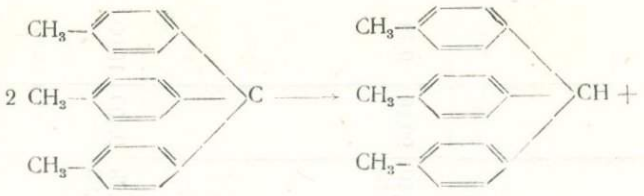
VI

Таблица 6

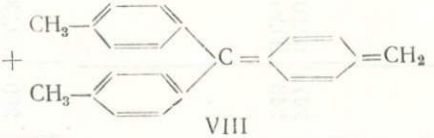
Физико-химические свойства некоторых синтезированных углеводородов жирного и жирноароматического ряда

Название синтезированного углеводорода на базе энантола	Эмпирическая формула	Структурная формула	Температура кипения °С	Удельный вес d_2^{20}	Коэффициент преломления, n_D^{20}	Молекулярный вес (по криоскопии)		Элементарный состав в %			
						Вычислено	Найдено	Найдено		Вычислено	
								С	Н	С	Н
Диэтил-*n*-гексилметан (или 3-этил нонан)	$C_{11}H_{24}$		82—85 (5 *мм*)	0,7329	1,41855	156	151 151	84.60 84,28 84,31	15,00 15,25 15,26	84,62	15,38
Диизобутил-*n*-гексилметан (или 2-метил, 4-изопропил декан)	$C_{15}H_{32}$		102—105 (7—8 *мм*)	0,7797	1,44011	212	216 218	84,60 84,49	14,95 14,88	84,90	15,10

Диизоамил-*n*-гексилметан (или 2-метил, 5-изоамил ундекан)	$C_{17}H_{36}$	$CH_3(CH_2)_5CH[CH_2—CH_2CH(CH_3)_2]_2$ или 	135—137 (4 *мм*)	0,8010	1,40778	240	234 233	84,85 84,66 84,88	14,80 14,71 14,78	85,00	15,00
Дифенил-*n*-гексилметан (или 1,1′ дифенил гептан)	$C_{19}H_{24}$	$CH_3(CH_2)_5CH(C_6H_5)_2$ или 	123—125 (6 *мм*)	0,9015	1,49668	252	247 246	90,20 90,25	9,40 9,48	90,48	9,48
Дибензил-*n*-гексилметан (или 1-фенил, 2-бензил октан)	$C_{21}H_{28}$	$CH_3(CH_2)_5CH(CH_2C_6H_5)_2$ или 	135—136 (7 *мм*)	0,8806	1,48546	280	269 272	89,83 89,62	10,25 9,96	90,00	10,00



VI VII

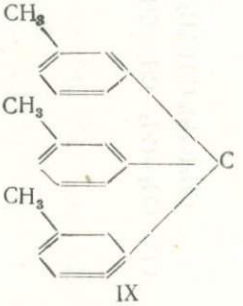


VIII

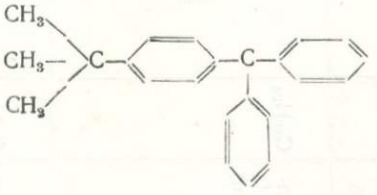
Нельзя, однако, не отметить, что далеко не во всех случаях реакция диспропорционирования водорода имеет место, больше того, имеется ряд структурных форм органических соединений, где диспропорционирование не только затруднено, но и невозможно.

Для уточнения этого положения необходимо несколько глубже рассмотреть сам механизм процесса на некоторых конкретных примерах.

Выше было подчеркнуто, что в процессе диспропорционирования указанных углеводородов образуются соединения хиноидного типа (IV, VIII). Они же являются как бы донором водорода. Если в структуре исходного соединения не заложены потенциальные возможности преобразовываться в хиноидную структуру, то реакции диспропорционирования весьма затруднены или вовсе исключаются. Так, например, тот же по химическому составу углеводород, но с иным расположением метильных групп не в пара, а в мета положении: трифенилметаметил (IX) по понятным причинам преобразовываться в хиноидную структуру (VIII) не может, вследствие чего ни одна из молекул не может стать донором водорода, и реакция диспропорционирования водорода не происходит. В согласии с этими же положениями находится факт стабильности и неспособности подвергаться реакции диспропорционирования углеводород-паратретичный бутилфенилдифенилметил (X):



IX



X

Не трудно заметить, что данное соединение также не в состоянии формировать хиноидную структуру при потере от боковых метильных групп атома водорода и, как следствие, диспропорционирование водорода в этом соединении также не происходит.

Таким образом мы видим, что реакция диспропорционирования водорода как метод гидрирования имеет определенную теоретическую и экспериментальную базу, но с весьма ограниченными реальными возможностями.

Следует учитывать, что мы привлекали для анализа вопросов диспропорционирования углеводороды из класса ди- и триарилметановых углеводородов, которые, с точки зрения диспропорционирования, наиболее перспективны. Поэтому, говоря о других группах, а тем более сравнительно устойчивых нефтяных углеводородных соединениях вообще, следует быть еще более осторожным в отношении признания за процессом диспропорционирования единственного пути возможного обогащения водородом одних соединений за счет других исходной органической массы. Гидрирование за счет диспропорционирования или, вернее, только за счет диспропорционирования не дает исчерпывающего объяснения пути образования нефтяных углеводородов. Если даже допустить крайние формы гидрогенизации за счет полной дегидрогенизации одной части «исходных форм» органического вещества, то при этом неизбежно накопление графитообразных масс.

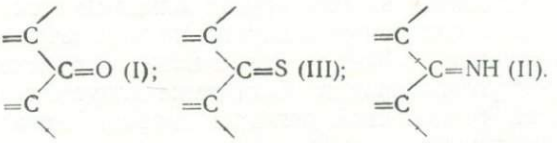
Эти «узкие места» в теории диспропорционирования видны, прежде всего, самому автору. Это ясно из следующих замечаний А. Ф. Добрянского: «Относительное гидрирование одной части нефти за счет другой непременно связано с образованием высокоуглеродистых компонентов, ранее в нефти не присутствовавших». Автор это затруднение в некоторой степени решает далее так: «Проще всего было бы допустить, что такими соединениями являются смолистые вещества, впоследствии при миграции нефти поглощенные породами». Однако вряди ли объяснение можно считать удовлетворительным по следующей основной причине. Только наличием смолистых веществ объяснить огромное обогащение водородом основной массы нефтяных углеводородов нельзя, ввиду почти полной равноценности соотношения водорода и углерода смолистой части. Здесь требуются накопление обедненных водородом продуктов до «коксовых» и графитовые соединения, которые должны быть в высшей степени устойчивы и находиться повсеместно с нефтяными месторождениями.

Нет сомнения в том, что глубоко аргументированная, впервые химически разработанная схема обогащения исходного органического вещества водородом за счет реакции диспропорционирования определила основное представление о направлении химизма процесса нефтеобразования в общей форме. Однако при конкретной разработке и развитии этой схемы обнаруживаются недостатки прошлых схем и, прежде всего, «водородный дефицит». Последнее обстоятельство является, как будет показано ниже, следствием игнорирования в схеме химизма нефтеобразования роли среды и, прежде всего, водной среды.

В самом деле, весь сложный процесс с многостадийными химическими превращениями захороненного органического вещества по нефтяному пути протекает в водной среде. Однако даже глубинные процессы после биохимического преобразования усредненного органического вещества, протекающие в водной среде при высоких температурах и давлении, рассматриваются так, словно водная среда не оказывает какого-либо заметного влияния на течение процессов превращения захороненного органического вещества. Здесь, повидимому, упущено важное отличительное звено в возможном химизме процессов угле- и нефтеобразования. Последние два процесса ведь не отличаются только количественным соотношением удаляющихся CO_2 и H_2O.

При дальнейшем анализе этих вопросов химизма нефтеобразования нельзя не учитывать возможные сложные процессы превращения и взаимодействия органического вещества и водной среды в условиях высокого давления и температур. Следует при этом иметь в виду, что исходная

усредненная органическая масса материнского вещества для нефтеобразования содержит в высшей степени сложные смеси: кислородо-, азото- и серосодержащие органические соединения, в составе которых имеется ряд активных функциональных групп: карбоксилы, эфиры, ангидриды, лактоны, циклические кетоны и др. При этом следует помнить, что даже в плане чистых реакций диспропорционирования, как показано выше, имеет место накопление весьма активных хиноидных структур. Последние будут в форме различных сложных хиноидных соединений, содержащих карбонильные (I), кетоиминные (II) и тиокетонные группировки (III);



Кроме того, следует помнить, что уже первые этапы реакции дегидратации и декарбоксилирования приводят к выделению не инертных, а активных с большой свободной энергией органических соединений. В результате реакции дегидратации и декарбоксилирования образуется ряд новых активных ненасыщенных функциональных групп. Следовательно, можно ожидать, что вся промежуточная органическая масса («полинафтенового характера» — А. Ф. Добрянский [84]), в процессе формирования новых, в том числе активных, органических веществ не будет оставаться инертной по отношению к воде, находящейся в огромном избытке, и к тому же при определенном воздействии температуры и давления.

Все это заставляет думать, что процесс формирования каустобиолитов и в особенности процессы нефтеобразования не являются только результатом одностороннего течения (декарбоксилирования и дегидратации и т. п.) сложных химических преобразований. Мы не ставим своей целью и нам представляется нереальным охватить в одной работе все стороны сложных и многостадийных химических процессов превращения захороненного органического вещества. Мы только попытаемся рассмотреть некоторые из основных сторон химизма этого процесса и, в частности, вопросы роли среды в условиях формирования нефтяного или керогенового цикла.

Значение фактора выдержанного оводнения именно для нефтяного цикла нами подчеркивалось неоднократно [69, 218]. В настоящее время это положение находит все большее признание. Мы можем с удовлетворением отметить, что в одной из своих недавних работ, уже цитированной выше, А. Ф. Добрянский, при обсуждении вопросов условий нефтеобразования и характера так наз. «действующей системы» отмечает, что последней «является система из захороненного органического вещества, сопутствующей ему воды и окружающей породы или также система: нефть—вода—порода» [84].

В чем же роль воды, которая является неизбежным и обязательным спутником исходной органической массы от ее начальных до конечных глубинных процессов геохимического превращения? Это и есть, по-видимому, важнейший неучтенный вопрос «химического понимания процесса (нефтеобразования — И. Г.), в котором теперь надлежит разобраться».

Ответ на эти весьма сложные вопросы может быть получен при анализе широкого комплекса работ, в той или иной степени связанных с проблемой обогащения водородом органического вещества различных классов и затем путем специально поставленных экспериментальных наблюдений.

О возможной роли водной среды в естественном процессе битумообразования

О недооценке среды и активной роли растворителя в процессе самого исследования битуминозных веществ мы уже говорили при характеристике методов экстракции и оценке естественных битуминозных веществ. Необходимость по-новому оценивать роль среды в протекании самого механизма химических реакций подчеркивается в ряде современных работ [206, 234, 265].

В нашу задачу не входит анализ всех сторон проблемы влияния среды на характер течения реакции, мы, главным образом, пытаемся выяснить влияние водной среды на характер преобразования органического вещества, с одной стороны, и принципиальную возможность взаимодействия молекулы воды, при соответствующих условиях, со сложным комплексом захороненной органической массы, — с другой. При этом мы не рассматриваем вопросы каталитической роли растворенных солей в процессе формирования битумов не потому, что исключаем их роль в таких процессах. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют об активной роли растворенных солей в восстановлении органических субстанций. Присутствие их влияет на скорость процессов, протекающих в растворах, так как известно, что скорость реакции в большей степени зависит от общей ионной силы раствора.

В этом плане изучения химических условий формирования торфяных битумов проведен ряд специальных исследований Н. Г. Титовым [278], показавшим значение для этих процессов растворов кальциевых солей.

Нас же интересует более узкий вопрос о роли и механизме действия самой воды в этих процессах. В чем сущность процесса преобразования органического вещества в водной и безводной среде при прочих равных условиях?

При этом, конечно, речь идет не об известной роли воды в процессах омыления и гидролиза различных форм глицеридов и углеводов исходной органической массы. Имеется в виду возможное химическое участие воды на более поздних стадиях превращения биохимически усредненного материнского вещества.

При этом необходимо отметить, что вода как среда, даже независимо от ее химического участия в процессе превращения вещества, в ходе химических реакций имеет огромное влияние на течение той или иной реакции.

Эти вопросы нами будут рассмотрены при изложении и обсуждении экспериментальной части. Здесь мы только приводим несколько предварительных замечаний.

В чисто теоретическом плане следует ожидать принципиально иные результаты течения реакции в условиях свободного выделения газов или сплошной упаковки, в условиях сохранения подвижной среды или в твердой фазе. При этом процессы образования из молекул «обломков» радикалов, продолжительность их жизни, свобода пробега и их дальнейшая судьба будут различны. Эти положения весьма важны в плане подготовки опытов, задача которых моделировать геохимические условия образования и метаморфизма каустобиолитов.

Из практики органического синтеза известно, что среда является одним из решающих условий определенного течения процесса, и надо подчеркнуть, что роль растворителя часто не ограничивается созданием определенной среды, но характеризуется активным химическим участием в реакции, протекающей в этой среде. Можно было бы привести серию различных синтезов, где решающим фактором в течение реакции в определенном направлении является та или иная среда.

Отсутствие такой среды приводит к разрушению и почти полному «обугливанию» исходного органического вещества.

Естественно, что в реальной геохимической обстановке обязательным условием при захоронении и превращении органического вещества является водная среда. Это обстоятельство имеет огромное значение для понимания химизма процессов формирования каустобиолитов, и весь рассмотренный комплекс вопросов логически приводит к признанию обязательных условий протекания процессов нефтеобразования в однофазовой системе.

Переходя к оценке химической роли воды как растворителя, необходимо также отметить, что с точки зрения электронных представлений в органической химии растворители подразделяются на четыре группы: [206, 234а]:

1. Кислотные растворители, главным образом, отдающие протоны.
2. Основные — воспринимающие протоны.
3. Апротические растворители — которые не отдают и не воспринимают протонов в сколько-нибудь заметном количестве.
4. Амфипротические растворители — отдающие и воспринимающие протоны с одинаковой легкостью.. Вода, благодаря своей способности легко отдавать и воспринимать протоны, одновременно может проявлять кислотные и основные свойства, вызывая самоионизацию или так называемый «автопротолиз»,

$$H_2O + H_2O \rightarrow \underset{\text{ионгидронный}}{H_3O^+} + OH^-,$$

что является характерной реакцией для амфипротических растворителей. В тех случаях, когда молекулы этого растворителя присоединяют протоны, принято говорить, что они проявляют при этом свою основную функцию. В общей форме она выражается следующим уравнением:

$$HX + H_2O \rightarrow H_3O^+ + X^-.$$

Вода проявляет свои кислотные функции, если она соприкасается с сильным основанием, например, с ионом этилата.

Из вышеизложенного видно, что вода по своей природе при определенных условиях является довольно активным химическим агентом и если к тому же иметь в виду специфику «водородной связи», то можно предположить, что при соответствующих форсированных условиях и состоянии органического вещества, вода способна оказать глубокое влияние на процессы формирования того или иного вида каустобиолита.

В свете изложенного представляется уместным напомнить те из известных в смежных отраслях науки и техники методов обогащения органических веществ водородом, где активная гидрирующая роль принадлежит молекуле воды.

Приведенные (рис. № 10) основные схемы химизма восстановления относятся к обогащению водородом исходных органических веществ, главным образом, с так называемыми азотосодержащими и карбонильными функциональными группами.

В плане дальнейшего изложения нам важно только отметить, что в подавляющем большинстве случаев обогащенные водородом продукты получаются восстановлением в водной среде и при непосредственном химическом участии воды. При этом сама среда, в данном случае водная, становится источником водорода.

Вопросы обогащения соединений полиядерного типа, какими, например, являются гуминовые кислоты, путем такого рода восстановления не рассматривались, ибо для восстановления ароматики существуют уже иные промышленные методы непосредственного гидрирования водородом (рис. 10).

Схема классификации основных направлений обогащения водородом органических ископаемых («реакции восстановления»):

Декарбоксилирование

$$RC\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow RH+CO_2$$

Гидрогенизация

$$R{-}CH{=}CH{-}R+H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}R$$

Гидротация

$$R{-}CH{=}CH{-}R+HOH \longrightarrow R{-}\underset{H}{CH}{-}\underset{OH}{CH}{-}R$$

Метанизация

$$C_nH_{2n} + C_nH_{2n-2} \longrightarrow C_nH_{2n-4} + C_nH_{2n+2};$$

$$C_nH_{2n-2} + C_n^1H_{2n-2} \longrightarrow C_nH_{2n-6} + C_n^1H_{2n+2} \text{ и т. д.}$$

Другие реакции восстановления, где вода — источник водорода:

1) $ArNO_2+3Fe+4H_2O \longrightarrow ArNH_2+3Fe(OH)_2$
2) $ArNO_2+6Fe(OH)_2+4H_2O \longrightarrow ArNH_2+6Fe(OH)_3$
3) $4ArNO_2+6Na_2S+7H_2O=ArNH_2+3Na_2S_2O_3+6NaOH$
4) $ArNO_2+4Na_2S+4H_2O=ArNH_2+Na_2S_4+6NaOH$
5) $ArNO_2+3NaS_4+6NaOH+2H_2O=5ArNH_2+6Na_2S_2O_3$.

Рис. 10.

Значительно ближе к комплексу рассматриваемых нами вопросов находится область различных форм восстановления карбонильных функциональных групп и их производных. Подобные примеры находим в практике восстановления полиядерно-ароматических систем из класса кубовых, в том числе полициклокетоновых красителей.

Как уже отмечалось выше, исходная органическая масса на поздних этапах своего биохимического превращения с известным основанием принимается за сложную полиядерную циклическую систему. Ряд работ, посвященных исследованию «молекулы угля» и гуминовых кислот [90, 348], привлекают для изучения природы этих соединений вещества из класса приведенных синтетических полиядерных ароматических систем, в том числе из класса полиядерных анилиновых красителей типа черного анилина и полициклокетоновых красителей.

Приведенные данные важны не только с точки зрения оценки возможной роли среды вообще и водной в частности при преобразовании захороненного органического вещества. Изложенный комплекс вопросов в определенной мере ориентирует выбор условий, которые необходимо учесть при проектировании и проведении экспериментальных наблюдений в этой области. В равной мере следует считать обоснованным выбор исходных объектов органических материалов из класса индивидуальных полиядерноароматических систем для наблюдения механизма взаимодействия с водой в условиях, моделирующих геохимическую обстановку.

Однако весь вышерассмотренный комплекс примеров обогащения водородом исходных форм органических веществ представляет интерес в плане доказательства активной роли водной среды. Сама же форма внедрения водорода, условия и объекты исходных органических материалов

не могут быть сравнимы с условиями реальной геохимической обстановки. Больше того, процесс выделения и внедрения водорода ближе стоит к первой группе гидрогенизации (рис. 10), где водород проходит определенную стадию освобождения, выделения («свободный водород») и затем тем или иным путем гидрирует.

Нас же интересует развитие этих вопросов в приложении к реальной геохимической обстановке, т. е. к объектам усредненной органической массы, и возможность непосредственного ее взаимодействия с водой. В данном случае мы сталкиваемся с полным отсутствием каких-либо прямых или косвенных экспериментальных данных. Другими словами, нет каких-либо работ, которые доказывали бы или отрицали миграцию водородных атомов из воды тем или иным путем в конечные формы нефтяных углеводородов.

Имеются некоторые отдаленные примеры, несколько ближе стоящие к комплексу наших задач как по характеру исходного материала, так и по условиям процесса. В этом плане представляют также интерес наши первые, разведывательного характера наблюдения превращения различных типов органических веществ в условиях выдержанного оводнения, т. е. увеличение количества фрагментов, обогащенных водородом, образовавшихся за счет фактора выдержанного оводнения. Эти и ряд других экспериментальных наблюдений легли в основу нашей схемы парагенезиса угольного и нефтяного цикла, где для последнего одним из обязательных и решающих условий предполагается выдержанное оводнение [215]. Однако это больше можно было бы оценивать как догадку, так как мы не располагали полными данными о конкретных условиях и механизме действия воды, о возможных путях миграции из воды водорода. Некоторые косвенные данные можно извлечь из литературы в смежных областях науки и технологии. Представляют определенный интерес, например, некоторые исследования по термомеханическому обезвоживанию торфа [194]. В принципе метод заключается в термической обработке торфа паром в пропарочных котлах при давлении 11—12 атмосфер и температуре 185° С.

При изучении механизма обезвоживания торфа в указанных условиях были установлены основные отличия в природе торфа до и после термообработки, изложенные в табл. 7. Следует отметить, что в приведенных цифровых данных по результатам исследований превращения торфа в данных условиях до и после обработки обычно обращалось внимание на изменение калорийности торфа, элементарного состава и других показателей.

Мы только хотели бы обратить внимание на изменение содержания гуминовых кислот и битума. Весьма важен тот факт, что в результате обработки торфа в указанных условиях, как это видно из табл. 6, возрастает процентное содержание гуминовых кислот (с 30,05 до 44,10%) и содержание битума с 11,77 до 18,36%, что полностью совпадает с данными наших нижеприведенных экспериментальных наблюдений при исследовании керогена менилитовых сланцев. При этом, как будет показано ниже, идет речь об увеличении битуминозных веществ не за счет чисто термического эффекта, а за счет влияния фактора выдержанного оводнения.

В исследованиях Г. Е. Фридмана [293а] была осуществлена серия опытов по изучению влияния температуры, давления и оводненности на процесс превращения органической массы торфа. При этом удалось доказать, что происходит также значительное увеличение битумной части. Указанный вывод ценен в том отношении, что дает основание надеяться на возможное облагораживание торфа без удаления огромной массы воды. Результаты этих экспериментальных исследований являются известным подтверждением некоторых наших ранее опубликованных работ по исследованию процесса образования естественных нефтяных битумов [215].

Таблица 7

Результаты термообработки оводненного торфа по М. И. Муравьевой [194]

Компоненты торфа	Естественный торф в %	Пропаренный торф в %
Растворимость в холодной воде	0,75	8,56
То же при 95°	6,90	22,68
Гидролизуется 2%-м HCl	35,25	2,35
Гуминовые кислоты	30,05	44,10
Лигнин + целлюлоза	12,85	12,30
Зольность	3,16	5,73
Битумы	11,77	18,36
Теплотворная способность абсолютно сухого торфа в калориях	5060	5470

Во всех упомянутых работах почти полностью отсутствуют химическая характеристика изменения органической массы и какие-либо пояснения механизма обогащения ее битуминозными веществами. Отсутствует также характеристика роли воды в этих процессах.

Опыты, посвященные непосредственно проблеме генезиса нефти в условиях выдержанного оводнения, ставились также А. Д. Петровым [208]. Им была доказана возможность образования нефтяных углеводородов из высокомолекулярных жирных кислот при высокой температуре, давлении и выдержанном оводнении. При этом, однако, изучение роли и вопросы химизма действия воды также не рассматривались.

Все вышеизложенное с той или иной достоверностью подтверждает вероятность активной роли водной среды в процессах преобразования захороненного органического вещества по нефтяному пути. Однако, кроме бщего показателя, увеличения выхода битуминозных и гуминовых веществ в результате термической обработки различных твердых горючих ископаемых в условиях выдержанного оводнения, никаких конкретных экспериментальных данных нет. При этом следует подчеркнуть, что сам факт увеличения выхода битуминозных веществ является дискуссионным ввиду одновременного действия температуры.

Условия проведения процессов обработки горючих ископаемых в вышеприведенных опытах весьма далеки от реальной геохимической обстановки. При всем этом остался неясным основной вопрос — можно ли признать химическое участие воды и, в частности, атомов водорода воды в формировании битуминозных, т. е. обогащенных водородом фрагментов исходных форм органического вещества.

В такой же степени представляется важным выяснить, принимает ли химическое участие молекула воды и, в частности, кислород воды в формировании функциональных кислотных групп вновь образующихся гуминовых кислот.

На основании продолжительной работы в этой области и всестороннего анализа теоретической стороны вопроса мы пришли к заключению, что расшифровка химизма действием воды на захороненное органическое вещество может быть, в известной степени осуществлена с помощью изотопного метода и, в частности, с помощью тяжеловодородной воды ($Д_2О$). Разработка методики использования этих приемов в решении отдельных

вопросов химизма битумообразования представляет большой научный и практический интерес. Известно, что изотопный метод помогает решать однозначно ряд сложнейших проблем современного естествознания и последние годы в этой области характеризуются привлечением методов изотопного анализа для оценки отдельных вопросов генезиса горючих ископаемых.

Следует также заметить, что вопрос об органическом или неорганическом происхождении нефтяных битумов в значительной степени может быть решен изучением изотопного состава водорода.

Эти исследования в области геохимии ведутся как за пределами нашей страны [109, 368 и др.], так и в Советском Союзе, главным образом школами, руководимыми А. П. Виноградовым [41] и А. И. Бродским [17, 18].

Что касается исследований изотопного состава горючих ископаемых Карпатского региона и в частности содержания в них дейтерия, то таковые исследования ставятся нами впервые не только в плане специальных экспериментальных наблюдений, но и в отношении определения содержания изотопов водорода—дейтерия.

Основные данные в области исследования изотопов в приложении к геохимии битумов, а также вопросы, связанные с техникой применения изотопного метода, равно как и описанные схемы экспериментальной установки с элементами моделирования геохимических условий нами приводятся в следующей экспериментальной части работы.

ЧАСТЬ II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава IV

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из рассмотренного выше литературного материала и анализа общетеоретических вопросов видно, что исследование химической природы многокомпонентных органических систем, каковыми являются, в подавляющем большинстве, естественные горючие ископаемые, представляется сложной теоретической и экспериментальной задачей.

Н. М. Караваев, обсуждая вопросы современного состояния науки о химии и происхождении твердых горючих ископаемых, пишет: «Освещение вопроса современного состояния науки о твердых горючих ископаемых, включающего их происхождение и химическую природу, представляет задачу крайне сложную и трудную при существующих противоречиях во взглядах и недостаточности наших знаний» [123].

Опыт работы в этой области также показывает, что использование чисто геологических данных, равно как и только чисто химической методики, в решении вопросов генезиса того или иного минерала не дает однозначных выводов. Поэтому в нашей работе, кроме общеаналитических данных по химической характеристике горючих ископаемых, мы пытаемся, как уже подчеркивали, расшифровать отдельные вопросы химической природы и условий формирования исследуемых каустобиолитов Карпатского региона методами дополнительных экспериментально-синтетических наблюдений. Постановка такого рода исследований требует хотя бы краткого изложения общеметодической стороны вопроса.

Методические вопросы экспериментальной части

Рассмотрение методических вопросов должно быть посвящено двум уже упомянутым приемам экспериментальных исследований: накопление лабораторно-аналитических данных по нижеперечисленным объектам горючих ископаемых Карпат и постановка специальных экспериментально-синтетических наблюдений. Совершенно очевидно, оба эти направления должны быть органически увязаны.

В комплексе наших исследований должны быть охвачены, согласно поставленной цели, основные представители рассеянных битумов Карпатского региона, известные в виде керогена битумов, а исследование их должно проводиться параллельно с исследованиями основных типов карпатских нефтей.

Характер и последовательность изложения указанных разделов экспериментальной части, равно как и обоснования выбранных объектов для экспериментальных исследований, будут еще в отдельных случаях рассмотрены.

Применяя различные виды химических и физико-химических исследований, исследователю удается, на базе огромного аналитического ма-

териала, установить некоторые эмпирические закономерности в естественных ассоциациях различных элементов земной коры.

Мы уже отмечали, что даже самые внимательные полевые, геохимические и химические исследования все же недостаточны для определения условий и природы процесса образования минералов, прежде всего потому, что полевые геохимические наблюдения относятся, в подавляющем большинстве случаев, к объектам конечной стадии давно прошедших геологических процессов. Указанные замечания в особенности относятся к битуминозным веществам флюидного характера, вторичность местонахождения которых не вызывает сомнений.

Исходя из этих представлений, мы на протяжении ряда лет пытались сочетать метод чисто аналитических исследований, определенным образом отобранных естественных образцов каустобиолитов, с методом специальных экспериментально-синтетических исследований.

Наряду с характеристикой органической массы нефтей и керогена сланцев была проведена серия исследований их минеральной части методами химического, спектрального анализа и других современных лабораторных приемов наблюдения.

Отдельный раздел, как уже указывалось, представляет комплекс экспериментально-синтетических исследований в специально разработанной автоклавно-бомбовой аппаратуре с элементами моделирования природной геохимической обстановки.

Совершенно очевидно, что рассмотрение методических вопросов, касающихся всех привлеченных методов экспериментальных исследований, было бы излишним, равно как и обсуждение степени точности широко используемых и общеизвестных стандартных методов лабораторных анализов в практике исследования горючих ископаемых. Однако мы считаем оправданным дать в экспериментальной части сравнительно полное изложение содержания методики и техники приемов исследования, применяемых нами по сравнению с существующими методами или впервые, или значительно измененными.

В соответствии с этим, при дальнейшем изложении экспериментальной части мы остановимся на описании только некоторых методических вопросов, касающихся комплекса экспериментальных работ.

В ходе изложения самой экспериментальной части, в особенности таких разделов эксперимента, которые в основном разработаны и применены в нашей лаборатории, им дополнительно даем небольшие теоретические и литературные изложения вопросов, касающихся уже непосредственно данных работ.

Другие важные показатели, как, например, данные выходов битума, гуминовых кислот, продуктов полукоксования, элементарный состав, химический анализ минеральной части и ряд других аналитических данных, полученных в нашей лаборатории и другими организациями, будут изложены в виде сводных таблиц, соответствующих графиков и выводов по ним.

К группе общеметодических вопросов нам необходимо еще добавить несколько замечаний о методах и приемах, принятых при отборе различных проб каменного материала.

Пробы сланцев отбирались из определенных зафиксированных реперами точек по 3—5 *кг* в одной порции, упаковывались в специально приготовленные для этой цели жестяные пятилитровые банки с плотно закрывающейся крышкой, и вся техника отбора проб была с максимальной возможностью унифицирована. В отдельных пробах, в частности, для операции по специальной экстракции комбинированными растворителями и хроматографического разделения продуктов экстракции образцы помещались в особо упакованных сосудах Дюара с замораживанием естест-

венных образцов сланцев. По месту отбора пробы устанавливались железные репера с указанием на металлических жетонах номера проб.

Измельчение проб производилось частично на шаровой мельнице системы ВТИ, а частично вручную. Разделка, сокращение и отбор представительных проб производились вручную. В отдельных случаях, кроме средней пробы, при наличии редких образцов, с точки зрения их залегания и контакта с другими породами, брались также типичные пробы. Кроме того, для проведения крупных исследований по сухой перегонке в укрупненной вращающейся реторте брались периодически крупные партии по 300—500 *кг*.

Переходя к изложению и обсуждению результатов аналитической группы исследования менилитовых сланцев, нельзя не заметить, что из всех видов горючих ископаемых органическая масса сланцев является наиболее зашифрованной по своей физико-химической природе и, повидимому, в связи с этим наименее изученной. Что же касается природы карпатских менилитовых сланцев, то сложность и трудность в познании истинной физико-химической картины их состава и структуры еще усугубляется спецификой их природы. Известно, что точное определение содержания в них органического вещества затруднено наличием огромного избытка минеральной части.

По этому вопросу имеется значительное количество исследований и рекомендаций. Известен также ряд стандартизованных методов. Согласно ранее существовавших и новых ГОСТ'ов [35, 36, 257], сланцы характеризуются по содержанию золы, влаги, органической массы, по выходу смолы, летучих, теплотворной способности, по элементарному составу и другим показателям, что в определенной мере отвечает на вопросы о технической пригодности сланцев. В значительной степени эти же приемы мы используем для оценки вопросов о природе сланца в целом и его органической части в отдельности.

Следует, однако, отметить, что для решения ряда научных вопросов общепринятые и стандартные методы исследования явно недостаточны, а для карпатских менилитовых сланцев, вследствие их относительно большой зольности, порой просто непригодны.

Наличие в сланцах огромного избытка минеральной массы, в частности — карбонатов, химически связанной воды и др., весьма затрудняют определение и делают условным истинное содержание органического углерода, водорода и других элементов органической части сланцев.

Как уже указывалось в начале, одной из основных задач нашего исследования было проследить методами аналитических и экспериментально-синтетических приемов исследования возможную генетическую связь между керогеном менилитовых сланцев и карпатской нефтью.

Поэтому дальнейшее изложение всего экспериментального материала базируется на сопоставлении результатов различных методов исследований этих двух основных ветвей карпатских горючих ископаемых: керогена менилитовых сланцев и нефтей.

В соответствии с этим в последующих разделах дается прежде всего общая региональная оценка этих двух каустобиолитов Карпат, уже на основании определенного комплекса лабораторных наблюдений.

Мы уже в первой части отмечали, что в этом общем комплексе вопросов нефть несравнимо более изучена в химическом плане и, в отличие от сланцев, уже привлекалась для обсуждения генетических вопросов, в то время как химическая природа менилитовых сланцев и, в частности, их органическая часть в этом плане вовсе не исследовалась.

Естественно, что в нашей работе из группы аналитических исследований основное внимание сосредоточено на изучении химической природы карпатских менилитовых сланцев.

При выборе и обосновании основных методов исследования мы руководствовались уже частично изложенной в начале целью работы — познание не только химической природы и соотношения карпатских нефтей и рассеянных форм органического вещества, но и получение комплекса технических данных для решения вопросов сланцевой химической промышленности.

Исходя из этого, мы привлекали, кроме технических показателей по характеристике менилитовых сланцев (выхода сланцевой смолы и других продуктов сухой перегонки, гуминовых и битумных веществ, содержание органического углерода, водорода, серы, характер минеральной части по данным химического и спектрального анализов), ряд других специальных лабораторных методов исследования, позволяющих судить о возможном превращении керогена сланцев в условиях максимально приближенных к реальной геохимической обстановке (выдержанное оводнение, высокое давление и температура). При этом мы надеялись получить некоторый комплекс дополнительных данных по геохимической части проблемы.

В настоящее время в лабораторной практике известно весьма значительное количество разнообразных методов исследования химической природы керогена, а также разнообразные приемы выделения и концентрации керогена. Как будет показано ниже, специфика природы менилитовых сланцев требует специальных комбинированных методов разрушения минерально-органической связи с привлечением физических, физико-химических и чисто химических методов обработки.

В литературе давно известны многочисленные попытки максимального выделения керогена из сланцев и исследования путей отделения органической массы угля от ее минеральной части.

Один из первых комбинированных методов химического выделения минеральной части угля был разработан Н. М. Караваевым и И. Б. Рапопортом [124]. Метод заключается в обработке угля неорганическими кислотами при комнатной температуре с последующим растворением и отделением основной массы зольной части угля.

В лабораторной практике обогащения керогена эстонских сланцев И. Нарбутт также удалял минеральную массу кислотами, а затем обогащенную органическую массу экстрагировал при помощи метанола [400].

Известен целый ряд работ как в нашей стране, так и за рубежом, посвященных экстракции органической массы сланца, однако полного извлечения керогена получить не удается.

Известны, например, значительные работы по экстракции керогена сланцев, проведенные А. Л. Довн [336], который применяет метод, в сущности не отличающийся от упомянутой выше методики Н. М. Караваева и И. Б. Рапопорта [124]. Автор так же последовательно при комнатной температуре обрабатывает неорганическими кислотами сланец, удаляя карбонаты, сульфаты и пириты. Для более полного удаления силикатов А. П. Довн обрабатывает обогащенные керогеном остатки плавиковой кислотой, но следует отметить, что при этом все же получить полное удаление минеральной массы не удается. Кроме того, при обработке органической массы столь агрессивными реактивами, как азотная и плавиковая кислоты, органическая масса сланца, безусловно, подвергается значительному превращению и, как указывает А. П. Довн, при обработке керогена азотной кислотой для удаления пирита имеет место реакция нитрования органической массы. Имеется, кстати, в литературе указание на возможность удаления пиритов действием порошкообразного Zn с добавлением HCl. При этом сера уходит в формы H_2S, а Fe переходит в раствор в виде хлоридов. Эти приемы обогащения органической массой развивает, главным образом, Г. В. Химус [360] при исследовании «углистых материалов, содержащих высокий процент минеральных веществ».

Известны и другие методы обогащения керогена, которые в той или

иной степени приводят в конечном счете к глубокому изменению природы исходного органического вещества керогена.

Проверка перечисленных и других аналогичных методов выделения органической массы из менилитовых сланцев показала принципиальную возможность обогащения органической массы, что имеет огромный прикладной интерес. Однако совершенно очевидно, что для сопоставления керогена в менилтовых сланцах и карпатских нефтях эти методы применены быть не могут ввиду глубоких превращений извлекаемой органической массы керогена менилитовых сланцев. Поэтому в плане выявления соотношений органической массы керогена менилитовых сланцев и карпатских нефтей важны были методы выделения, приводящие к минимальному разрушению керогена. Выше нами эти вопросы частично рассмотрены во II главе I части. В данном случае отметим только, что в оценке природы битуминозных веществ сланцев мы стремились применять так же и мягкие («холодные») приемы выделения исследуемых веществ с широким привлечением хроматографических методов разделения как органической массы сланцев, так и естественной нефти.

В аналитической части нашей работы, там где мы стремились выявить естественную природу исследуемых каустобиолитов, мы привлекали методы, ведущие к минимальным превращениям исходных веществ и максимально приближенные к возможным естественным процессам извлечения битуминозных веществ. В этом плане наиболее близкими к таковым следует считать поставленные опыты по обработке сланцев в условиях выдержанного оводнения, температуры и высокого давления, что будет подробно рассмотрено ниже не в аналитической, а в экспериментально-синтетической части работы.

Общая оценка природы и объектов карпатских менилитовых сланцев

Нашими исследованиями охвачены основные нефтяные и сланцевые месторождения западных областей УССР и серия сопутствующих редких и рассеянных битумов. Исследование их органической и минеральной массы велось всеми доступными для нас современными лабораторными методами в плане сопоставления их химического состава и природы.

На основании всего комплекса химических экспериментальных лабораторных исследований, выявлены и охарактеризованы основные физико-химические показатели четырнадцати месторождений менилитовых сланцев. Последние представлены 96 точками отбора образцов по отдельным месторождениям с общим количеством в 549 представительных проб, в том числе 56 проб глубинного происхождения.

Нефть, как будет показано в следующем разделе, характеризовалась по специально отобранным «индивидуальным пробам» из отдельных скважин определенных стратиграфических горизонтов: 1) ямненский песчаник, 2) нижний и верхний эоцен, 3) бориславский песчаник, 4) менилитовая серия, 5) поляницкая серия и 6) воротыщенская серия с общим количеством 80 проб естественных нефтей. Часть этих исследований нами рассматривалась в работе по геохимии карпатской нефти [68]. Основные результаты исследований, представленных в работе, получены с 1945 г. в нашей лаборатории.

В работе также отражен, в той или иной степени, комплекс редких битумов, генетически связанных с нефтями или сланцами битумов Карпат: редкая нефть Судовая Вишня и группа редких битумов-минералов кертисит и его спутники, общим количеством 17 образцов.

Таков специально отобранный и годами накопленный естественный каменный материал, результаты исследования которого лежат в основе данной работы.

В ряде случаев для аналогии и сравнения нами привлекались результаты исследований в нашей лаборатории отдельных видов горючих ископаемых из других районов, по своей природе близких карпатским и представляющих общий интерес. Таковы, например, фукозиты из Средней Азии и Западной Украины, Садкинские и Албанские асфальтиты и др.

Наиболее часто в качестве нефтематеринских пород, в состав которых входит определенный комплекс органического материала, как мы убедились, фигурируют спасские и менилитовые сланцы.

Спасские сланцы сосредоточены в мало доступных местах для непосредственных наблюдений. Само название происходит от места их обнажения в окрестностях села Спас, юго-западнее г. Старый Самбор.

По возрасту они относятся теперь к баррему (нижний мел) и известны под названием черного мела. В рассмотренной литературе, как это показано в 1-й части, эти породы, наряду с менилитовыми сланцами, фигурируют в качестве нефтематеринских. В геохимическом отношении они весьма близки по природе и составу к менилитовым сланцам, к обсуждению природы которых мы переходим.

В литологическом и в химическом отношении менилитовая серия не является однородной, в ее составе различают песчаники, сланцеватые аргиллиты и сланцы, прослои кремней — «роговиков». Необходимо особо подчеркнуть наличие обнаруженных в последнее время горизонтов вулканических туфов [47]. Как видно из табл. 16—23 и описания отдельных месторождений Предкарпатья и Закарпатья, сами менилитовые сланцы в своей минеральной основе и по свому внешнему виду весьма разнообразны. В подавляющем большинстве менилитовые сланцы окрашены в темно-бурый и шоколадный цвет. В этом отношении особо глубокой окрашенностью выделяются сланцы месторождения Сколе, Синеводско-Выжне, Делятин и др. Встречаются желтоватые и даже белые сланцы, но содержащие относительно высокий процент органического вещества (Сходница, Делятин и др.). Подавляющая масса менилитовых сланцев имеет типично листоватый характер и расщепляется на тонкие (по 1,5—2,5 *мм*) листочки площадью в 3—5 *дм*^{2}. Отдельные образцы (рис. 11, 12) буквально напоминают аккуратно сложенную книгу («бумажные сланцы» месторождения Пасечна и др.). В огромном большинстве хорошая листоватость совпадает с высоким содержанием органического вещества (24—30%).

Химический состав минеральной и органической массы сланцев колеблется в весьма широких пределах, что, кстати, резко их отличает от сравнительно однородной органической и минеральной массы карпатских нефтей. Все же в пределах одного и того же месторождения намечается определенный и характерный химический облик менилитовых сланцев. Так, для менилитовых сланцев Предкарпатья по минеральной части, например, содержание CaO колеблется в основном в пределах 1—2%, в то время как для района Закарпатья содержание окиси кальция достигает 23,56% (в районе Мартынка).

Из общих черт для менилитовых сланцев хотелось бы вновь подчеркнуть участие в образовании менилитовой серии вулканического материала, что важно для дальнейшей оценки условий формирования и превращения органической массы менилитовых сланцев.

Общая геохимическая обстановка характеризуется различной интенсивностью окислительно-восстановительной среды, о чем свидетельствует, в одном случае, наличие сингенетичного глауконита и сидерита, а в другом — наличие пирита. Однако основной составной частью минеральной основы менилитовых сланцев является кремнезем, который представлен аморфным опаловым веществом, иногда раскристаллизованным до халцедона. Большей частью он пропитывает глинистую массу и реже образует линзовидные прослои. Глинистая масса представлена, главным об-

разом, мелкочешуйчатым серицитом. Чешуйки эти часто ориентированы в одном направлении, чем обусловливается сланцеватость породы.

В литологическом плане органическое вещество, как это еще отдельно будет рассмотрено, бесструктурное, красно-бурого цвета, равномерно пропитывает основную массу сланца, обусловливая его темную окраску.

Исследование сланцев в тонких шлифах, а также целый ряд других специальных наблюдений (получение вяжущих и других материалов) по-

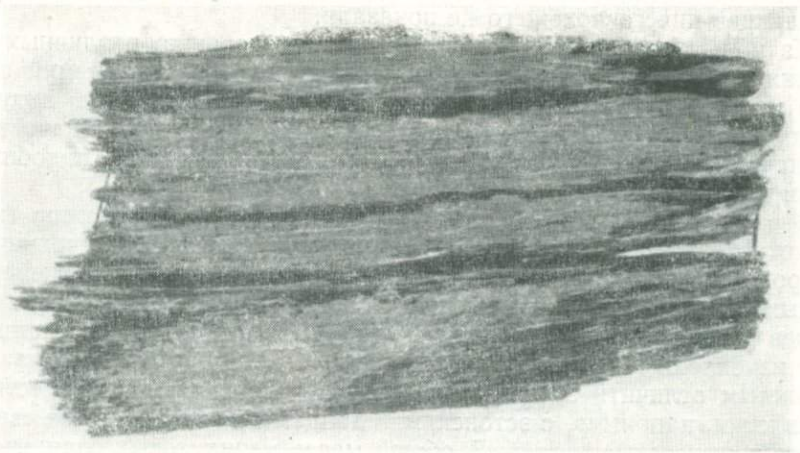


Рис. 11.

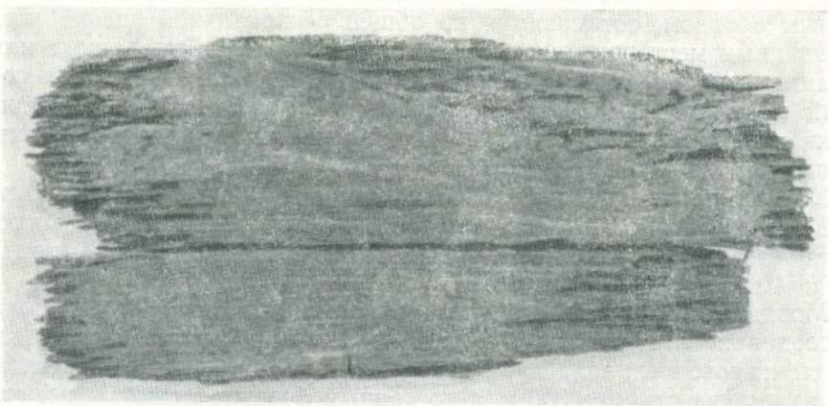


Рис. 12.

казывает, что SiO_2, составляющий основную массу минеральной части, представлен халцедоном и полуопалом.

Нижняя менилитовая свита представлена черными или шоколадно-бурыми, тонкослоистыми или листоватыми аргиллитами с частыми прослоями светло-серых песчаников и реже сидеритов. Лопянецкая свита (средняя часть комплекса) представлена известковыми аргиллитами, переслаивающимися с известковыми песчаниками.

Верхняя менилитовая свита в литологическом отношении сходна с нижней менилитовой и отличается от нее меньшим количеством прослоек песчаников.

После рассмотрения всего аналитического и экспериментального материала в области исследования химической природы органической и ми-

неральной массы сланцев, мы еще вернемся к вопросам об условиях их формирования. В данном случае при общей региональной оценке природы менилитовых сланцев отметим только, что попытки сравнения, даже в общем плане, природы горючих сланцев других месторождений (Волжское, Эстонское и др.) с менилитовыми показывает их глубокое отличие. Если в сланцах других месторождений, по данным Г. Канахера [82, 350], при микроскопическом исследовании обнаружены «обломки» обугленных растений и изредка мелкие споры, желтые тельца водорослей и др., то специальные исследования многочисленных образцов менилитовых сланцев ничего похожего не показали.

Из новых сообщений, посвященных исследованию различных типов горючих сланцев и, в частности, по данным ряда исследований сотрудников института энергетики АН Эст. ССР Х. К. Труу [279а] видно, что сланец можно рассматривать, как дисперсную систему, где в качестве фазы фигурируют микрогнездышки органического вещества, подобные остаткам водорослей.

Весь нижеприведенный комплекс данных по исследованию физико-химических свойств менилитовых сланцев — химических, технических, электрономикроскопических, а также комплекс специальных экспериментальных исследований минеральной и органической массы менилитовых сланцев показывает, что органическая масса менилитовых сланцев состоит из сплошной «однородной» массы, в которой не представляется возможным отличить отдельные фрагменты минерального вещества или по аналогии, например, с эстонскими сланцами, изолированные «зернышки органического вещества». В общей массе менилитовых сланцев мы не находим отдельных фрагментов органического вещества, контактирующего с минеральными частицами.

К этим вопросам мы еще вернемся ниже. В данном разделе мы, главным образом, остановимся на общей региональной оценке исследованных нами месторождений менилитовых сланцев. Эти данные нам необходимы как в плане решения проблемы химико-генетических соотношений менилитовых сланцев и карпатской нефти, так и в отношении оценки некоторых вопросов прикладной стороны проблемы менилитовых сланцев.

Как видно из прилагаемой общей карты проявления менилитовых сланцев, последние широко распространены в пределах восточных и западных Карпат (рис. 13) и уходят вглубь территории Румынии, Польской и Чехословацкой республик.

Мощность отложений менилитовой серии в различных районах Карпат неодинакова. Ниже мы кратко приводим по каждому участку данные об ориентировочных запасах. Если учесть, что при расчете принята глубина залегания сланцев 100 *м*, а по данным бурения менилитовые сланцы на глубине более 1000 *м* встречаются мощными пластами (Долина и др.), то ясно, что ниже приводимые цифры весьма занижены. В данном случае только отметим, что, например, мощность отложений менилитовой серии в районе Улично достигает 700 *м*. Еще дальше к юго-востоку в долине р. Стрый общая мощность менилитовой серии достигает 850 *м*. Максимальная мощность всей менилитовой серии наблюдается в долине р. Чечвы — 1200—1500 *м*. В целом следует подчеркнуть, что запасы менилитовых сланцев практически неисчерпаемы.

Мы не имеем возможности в данной работе изложить основные, разработанные нами, направления по использованию менилитовых сланцев в народном хозяйстве, а только попутно коснемся некоторых основных моментов развития комплексной сланцево-химической промышленности, явившихся следствием всестороннего химического исследования органической и минеральной массы менилитовых веществ.

В данном разделе мы, главным образом, остановимся на общей ха-

рактеристике химического состава минеральной части менилитовых сланцев.

Вопросы же комплексного использования менилитовых сланцев рассмотрены нами совместно с В. Б. Порфирьевым и другими авторами в ряде специальных работ, и в данном случае приводятся только основные выводы.

К оценке химической природы органической массы керогена и ее отношения к природе карпатских нефтей мы вернемся в ряде последующих разделов.

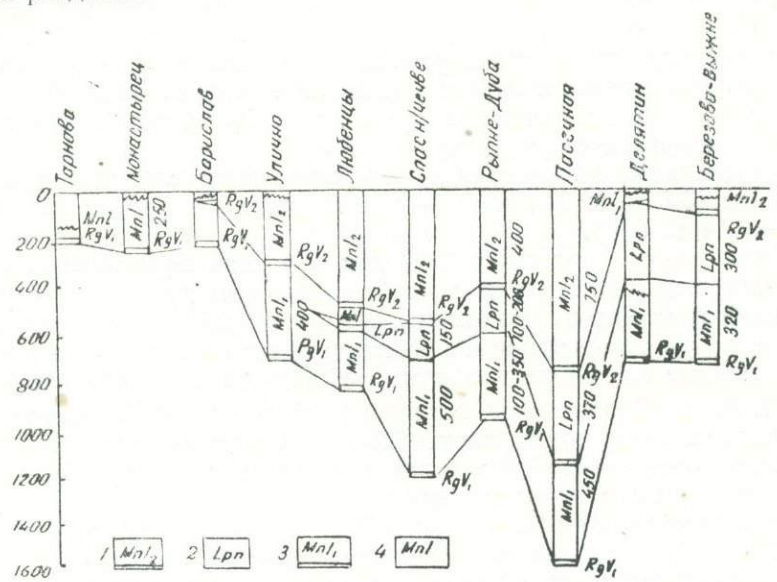


Рис. 13. Корреляционный профиль менилитовой серии в Береговой скибе Северных Карпат (по Н. Р. Ладыженскому):

1 — верхняя менилитовая свита с роговиковой толщей в подошве; *2* — лопянецкая свита; *3* — нижняя менилитовая свита с роговиковой толщей в подошве и местами под лопянецкой свитой; *4* — менилитовая серия нерасчлененная.

Ниже мы приводим сравнительно детальную техно-химическую оценку каждого из выделенных участков менилитовых сланцев Восточных Карпат (рис. 14) и Закарпатья. При этом рассматривается физико-химическая характеристика минеральной и органической массы, (табл. 16—23 и 24), а также приводится характеристика мощностей и ориентировочная оценка запасов (по В. Б. Порфирьеву и Н. Р. Ладыженскому) менилитовых сланцев по отдельным месторождениям. Некоторое представление о распределении мощностей менилитовых сланцев в различных зонах дает приведенный по Н. Р. Ладыженскому [158а] корреляционный профиль менилитовой серии по ряду месторождений Северных Карпат (рис. 13).

По соображениям геохимического и географо-экономического характера, а также перспективы зонального развития сланцево-химической промышленности нами выделяются 15 основных участков менилитовых сланцев Советских Карпат (табл. 16—23), общая оценка которых кратко приводится последовательно, начиная с восточных Карпат до западных границ Польши, Румынии и Чехословакии.

I. Месторождение менилитовых сланцев районов Спас над Днестром и Тершев, как видно из прилагаемой карты (рис. 13), расположен в долине р. Днестр. Органическая масса менилитовых сланцев этого участка колеблется в пределах 10—22%. Выход сланцевой смолы достигает по отдельным пробам 4,8% на сланец и 22% на кероген.

Химический состав минеральной массы характеризуется в основном наличием значительной массы SiO_2 (49—63%), Al_2O_3 (10—12%) Fe_2O_3 (0,4—3%), CaO (0,4—1,5%), MgO (1%) и K_2O+Na_2O (1—2%).

Как видно, минеральная масса отличается относительно пониженным содержанием CaO, что в известной степени характеризует основную массу минеральной части основных восточных районов карпатских менилитовых сланцев.

Полоса менилитовых сланцев для данного участка имеет в ширину несколько сот метров, и ориентировочные запасы сланцев составляют около $24{,}9 \cdot 19^9$ *т*.

II. Менилитовые сланцы района Бориславa с общими запасами — $1{,}10^9$ *т* характеризуются выходом золы в пределах от 68 до 80,0%. Выход сланцевой смолы колеблется в пределах 3—5% на общий вес сланца и 15—20% на органическую массу.

Минеральная масса сланца характеризуется следующим составом: SiO_2 — от 43,8 до 62,2%, Al_2O_3 — от 8,70 до 12,7%, Fe_2O_3 от 2,4 до 5,4%, CaO — 0,14 до 0,4%.

Пониженное содержание CaO для образцов Бориславского участка совпадает, как уже отмечалось, с большинством других восточных районов Советских Карпат. Напомним, что в этом районе сосредоточено наибольшее количество нефтяных скважин и, следовательно, имеются необходимые данные по «индивидуальным нефтям» района Борислава.

III. Район Сходница расположен на 6 *км* южнее Борислава. Ориентировочные запасы сланца равны $6{,}2—10^9$ *т*. Этот участок менее удобный в смысле коммуникаций, но условия разработки очень благоприятны ввиду возможности открытых работ.

Менилитовые сланцы участка Сходница характеризуются выходом золы 70—73%. Выход смолы в среднем 1,5—2,3%.

Минеральная часть Сходницких менилитовых сланцев характеризуется средним содержанием SiO_2 — 54,71%, Al_2O_3 — 13,34%, Fe_2O_3 — 4,87%, CaO — 0,47%, MgO — 1,19%, K_2O+Na_2O — 2,88%.

Типичное, низкое содержание CaO для Предкарпатских сланцев сохраняется и для этого участка. Нефтяные месторождения лежат в пределах между Сходницей и Бориславом.

IV. Участок Любенцы расположен рядом с железной и шоссейной дорогой Стрий—Мукачево. Запасы сланцев мощностью $10 \cdot 10^9$ *т*.

Менилитовые сланцы района Любенцы дают выход золы в пределах 85—87%.

Минеральная масса характеризуется следующими показателями: содержание SiO_2 колеблется в пределах 63,3—66%, Al_2O_3 — 12,3—13,8%, Fe_2O_3 — 5,6—6,3%, CaO от 0,6 до 1,15%, MgO от 1,3 до 1,7% и сумма окислов K_2O и N_2O достигает 2%. В этом же районе находятся нефтяные месторождения Борислав—Сходница.

V. Участок Синеводско-Выжне является продолжением Сходницкого и отличается большими запасами сланцев, насчитывающими $10 \cdot 10^9$ *т*. Сланцы залегают на правой стороне реки Опур. На крутом обрыве правого берега имеются крупные обнажения сланцев, достигающие 700*м* с прослойками песчаника, составляющего не больше 20%. Необходимо отметить, что массы сланца, сплошные и крепкие на обнажениях, распадаются на крупные куски и глыбы, крошащиеся на мелкие куски, пластинки и, как уже указывалось выше, весьма напоминают «бумажные сланцы» (рис. 11, 12).

Против обнажения, на левом берегу реки Опур, имеется железнодорожная станция, рядом с которой проходит шоссейная асфальтированная дорога Львов—Мукачево.

В целом этот участок является одним из наиболее благоприятных

как с точки зрения эксплуатационных условий, так и содержанием органической массы.

Менилитовые сланцы района Синеводско-Выжне, представленные в наших работах в максимальном количестве образцов, как будет показано ниже, дали самые лучшие результаты в отношении выхода смолы (4—7%). Зольность сланцев этого участка колеблется в пределах 64,5—87%.

Минеральный состав сланца характеризуется следующим содержанием: SiO_2 от 44,0 до 63,6%, Al_2O_3 от 8,76 до 13%, Fe_2O_3 от 2,15 до 5,9%, CaO от 0,09 до 0,53%.

Рядом с участком Синеводско-Выжне на расстоянии менее 5 *км* вдоль железнодорожного пути расположен участок Сколе. Пробы этого участка показали выход смолы выше 5—7%. Ориентировочные запасы достигают $17{,}2 \cdot 10^9$ *т*.

Близость расположения участков Синеводско-Выжне и Сколе позволит соединить оба эти участка в один мощный сланцевый район, что еще больше повышает его значение, как одного из наиболее перспективных центров сланцевой промышленности. К этому району тяготеют месторождения нефти Бориславa и Сходницы.

VI. Следующий район менилитовых сланцев — Гошев—Долина. Гошевский участок расположен восточнее Сколе и Синеводско-Выжне, на 2 *км* южнее города Болехова, где станция железной дороги непосредственно примыкает к шоссейной дороге.

Обнаженный выход черных и коричневых сланцев мощностью 500 *м*. Ориентировочные запасы Гошевского участка, если учесть и рядом расположенный участок Спас на Чечве, составляют $2{,}0 \cdot 10^9$ *т*. Сланцы этого участка принадлежат к отложениям верхней менилитовой серии — прослойки песчаника составляют в среднем не больше 20—30%. Зольность их находится в пределах 80%.

Минеральный состав в среднем показывает: 58,06% SiO_2; 13,37% Al_2O_3; 6,18% Fe_2O_3; 2,17% CaO; 1,83% MgO; 0,3% K_2O+Na_2O.

В этом районе находятся крупные нефтяные месторождения Долины.

VII. Примерно на 25 *км* юго-восточнее Гошева расположен участок Спас на Чечве. Необходимо отметить, что промежуток между ними характеризуется сплошным выходом менилитовых сланцев, запасы которых насчитываются до $20{,}0 \cdot 10^9$ *т*. На самом участке Спас имеются огромные обнажения сланцев по обе стороны р. Чечвы — на правом в виде двух огромных поднятий нижней менилитовой серии с черными и коричневыми сланцами повышенной плотности, на левом берегу р. Чечвы имеется береговой склон, состоящий из черных сланцев менилитовой серии. Оба эти участка удобны для разработки. На правом берегу р. Чечвы непосредственно по склону проходит узкоколейная дорога с перевалочным пунктом на нормальную железную дорогу к станции Брошнев на линии Стрий—Калуш.

В отношении выхода смол и химического состава сланцев, этот район изучен еще мало.

Рядом с участком Спас на Чечве расположен участок Струтень-Выжний. Обнажения менилитовых сланцев на расстоянии около 1300 *м* от узкоколейной железной дороги, ведущей к железнодорожной станции Брошев на линии Стрий—Калуш.

Остальные обнажения имеют длину до 300 *м*. Процентное содержание песчанистых прослоев составляет по всему пласту несколько процентов.

Участок Спас над рекой Чечвой, к которому принадлежит и точка отбора Струтень-Выжний, характеризуется средней зольностью 85%. Минеральный состав сланца следующий: SiO_2 — 73,7—64,2%; Al_2O_3 — от 8,6 до 12,9%; Fe_2O_3 — 3,77—4,15%; CaO — 0,31%; MgO — 0,86—0,92%; K_2O+Na_2O от 0,11 до 1,20%.

К этому объекту сланцев относятся крупные нефтяные месторождения Долина, Рыпне.

VIII. Дальше на юго-восток расположен участок Дуба, выделяющийся небольшим содержанием прослоек песчаника. Мощность сланцевых отложений достигает около 400 *м*.

Для эксплуатации этот участок очень удобный. Залежи менилитовых сланцев простираются непрерывной полосой от Рыпне через Дубу, Струтень-Выжний, Долину, Болехов, Любенцы на Борислав на расстоянии свыше 100 *км*. Вблизи его имеется шоссейная дорога и узкоколейная дорога, ведущая к железнодорожной станции Боршнев.

Зольность сланцев этого района в среднем 79%.

Минеральная часть характеризуется следующими показателями: SiO_2 около 60%, Al_2O_3 лежит в пределах 12,2—14%, Fe_2O_3 — 1,67—3,6%, CaO от 0,10 до 0,52%, MgO от 1,0 до 8,25% и сумма K_2O+Na_2O лежит в пределах от 1,0 до 1,85%.

Содержание CaO — еще раз подтверждает низкое процентное содержание типичных предкарпатских сланцев.

К этому же району относится нефтяное месторождение Рыпне.

IX. Еще дальше на юго-восток расположено месторождение сланцев Манява, которое непосредственно граничит с участком Пасечна и Пнев.

Менилитовые сланцы района Манява содержат зольной части 69,5—85%.

Минеральная масса Манявских сланцев состоит из 45,6—63% SiO_2; 7,3—15% Al_2O_3; 3,8—4,6% Fe_2O_3; 0,46—0,7% CaO; 0,86—1,19% MgO и около 1,76% K_2O+Na_2O. В этом районе находится крупное нефтяное месторождение Битков.

X. Участок Пасечна—Пнев расположен над рекой Быстрицей Надворнянской в районе села Пасечна, где начинается длинное (5 *км*) почти сплошное обнажение сланцев, доходящее до села Пнев.

Сланцы, принадлежащие к нижнеменилитовой серии, сильно прослоены песчаниками и для разработки не рекомендуются.

Сланцы верхней менилитовой свиты песчаника почти не содержат — всего около 5%.

Большое обнажение сланцев, с относительно высоким выходом сланцевой смолы (6%), расположенное немного севернее горы Цеценны (у с. Пнес), тянется в северо-западном направлении почти на 20 *км*. Отложения сланцев в районе Дуба—Манява—Пасечна по ориентировочным данным составляют $7{,}0 \cdot 10^9$ *т*.

Отложения верхней менилитовой серии этого участка удобны для эксплуатации: выгодные условия залегания сланцев, незначительная песчанистость, хорошие коммуникационные условия — шоссейная дорога, узкоколейная железная дорога, небольшое расстояние от железной дороги (Надворная) и механическая база в Надворной и Биткова.

Район Пасечна—Пнев представлен в нашей лаборатории сравнительно немногими данными по причине недавнего поступления образцов. Но те данные, которые имеются, в частности, по результатам сухой перегонки, обращают внимание на указанный район, как выделяющийся среди других, как уже отмечалось, относительно высоким выходом сланцевой смолы. Средняя зольность равна 69%. С точки зрения выхода смолы этот район напоминает район Синеводско-Выжне, и нами рассматривается как один из первоочередных, рекомендованный для разработки.

Среднее содержание минеральной части составляет: SiO_2 60,98%; Al_2O_3 7,99%; Fe_2O_3 3,34%; CaO 3,67%; MgO 1,34%; K_2O+Na_2O 1,16%.

Образец «Пасечна 78» содержит CaO—16,75%, что резко отличает его от типичных сланцев Прикарпатья.


Обзорная карта
выходов менилитовых сланцев
(Восточные Карпаты)
Судобая Вишня
Самбор
Дрогобыч
Стрый
Тершов
Спас
Недельная
Сходница
Бориславский в.
Люденцы
Синевирская
Гашев
Долина
Струтынский в.
Дуба
Рыпне
Модрычская подзона
Трускавецкая подзона
Делятин
Выжница
Нев
Пасечная
Любижня
Микулинцы
Скиба Сколе Сколь ская
Скиба Параш-ки
Скиба Зеленянки
Орава
Точки, рекомендованные для первоочередной экспл.
Районы, охваченные отбором проб сланцев
Выхода менилитовых сланцев

Рис. 14.

К данному месторождению менилитовых сланцев, как и к предыдущему и двум последующим, прилегает нефтяное месторождение Битков.

XI. Немного дальше на восток расположен участок Делятин, состоящий из двух частей — на правом берегу р. Прут и в долине р. Любижня — левого притока р. Прут.

Более пригодная к эксплуатации часть над рекой Любижной расположена непосредственно у железной дороги. Участок сильно песчанистый, но имеются участки со значительными прослоями чистых сланцев.

Запасы этого месторождения составляют $3{,}5 \cdot 10^9$ *т*. Содержание золы от 85 до 88%. Минеральная масса этих сланцев характеризуется содержанием 62,2—68,9 SiO_2; 7—15% Al_2O_3; 3—7% Fe_2O_3; 0,35—2,8 CaO; 0,93—2,0% MgO и 0,95—4,38% $K_2O + Na_2O$.

XII. Далеко на юго-восток от последующего участка расположен участок Выжница (Черновицкой области). Большое обилие сланцев нижней менилитовой свиты характеризуется почти полным отсутствием песчаников (около 30 *м* толщины).

Длина обнажения около 200 *м*, причем половина состоит из чистых сланцев, а другая — со значительными прослойками песчаников. Участок удобен и также рекомендован для разработки. Коммуникационные условия выгодные — участок расположен рядом с шоссе и на расстоянии 2 *км* от станции железной дороги.

Зольность сланцев лежит в пределах от 84,5 до 88,7%.

Минеральная масса характеризуется следующим составом: SiO_2 от 62,6 до 64,50%, Al_2O_3 около 14%; Fe_2O_3 от 3,8 до 5,5%; CaO тоже незначительное количество порядка 0,2—0,7%, MgO около 1,70% и сумма $K_2O + Na_2O$ 1,6—1,8%.

Необходимо подчеркнуть, что, кроме указанных участков, имеется еще много других нами еще не исследованных с аналогичными обнажениями менилитовых сланцев, расположенных на территории Дрогобычской, Станиславской и Черновицкой областей. Все они распределены довольно равномерно на всем протяжении от польской до румынской границы.

По ту сторону Карпат, в Закарпатье, имеются также значительные залежи менилитовых сланцев, часть из которых нами исследована. Из них могут быть выделены первоочередные объекты разработки, характеризующиеся удобством в коммуникационном отношении.

Особенностью их является сравнительно незначительная примесь песчаников (около 5%) и местами даже полное их отсутствие, что создает особо выгодные условия разработки. По данным вышеприведенных ориентировочных подсчетов запасы этих месторождений определяются $12{,}0 \cdot 10^9$ *т*.

Небольшое расстояние от линии железной дороги (около 9 *км*) повышает их пригодность к эксплуатации.

К таким принадлежат участки, расположенные восточнее г. Свалявы — Дусино, Мартынка и Воловец. Менилитовые сланцы Закарпатья представлены в нашей лаборатории образцами из Свалявы, Дусино, Мартынка и др. мест. Следует отметить, что в этом районе нефтяных месторождений нет. В Закарпатье, в районе вулканических интрузий, обнаружена группа органических минералов — кертисит и его спутники (рис. 14).

XIII. Сланцы Свалявы. Минеральный состав сланцев этого района характеризуется: SiO_2 46—68,4%; Al_2O_3 7—12,6%; Fe_2O_3 2,7—3,85% и CaO в пределе 18—20%.

Нетрудно заметить, что минеральный состав их характерен повышенным содержанием окислов металлов. Любопытно также отметить, что в этом и других районах Закарпатья свойства битуминозных веществ, экстрагированных из сланцев, резко отличаются пониженной вязкостью

Таблица 8

Результаты спектрального анализа золы менилитовых сланцев

Место взятия проб	Hf	Be	As	Sb	Pb	Sn	Cu	Ag	Zn	Cd	Co	Ni	Zr	Mo	Bi	W	Ya
Гошев № 1 (1)	—	—	—	—	0,008—0,02	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,05—0,08	0,05 – 0,02	0,05—0,02	—	—	—
Гошев № 2 (2)	—	—	—	—	0,008—0,02	—	0,05—0,02	—	—	—	—	0,05—0,08	0,05—0,02	0,005—0,008	—	—	—
Гошев № 3 (3)	—	—	—	—	—	—	0,005—0,008	—	—	—	—	0,008—0,02	0,05—0,02	—	—	—	—
Гошев № 4 (4)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,05—0,08	0,008 - 0,02	0,008 – 0,02	—	—	—
Борислав № 4 (5)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,05 - 0,08	0,08—0,2	—	—	—	—
Борислав № 4 (6)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,05—0,08	0,05—0,02	0,005—0,008	—	—	—
Сколе № 1 (7)	—	—	—	—	—	—	0,08—0,2	—	—	—	—	0,08—0,02	0,05—0,02	0,05—0,02	—	—	—
Пнюв 2 (8)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,008 – 0,02	0,005—0,008	—	—	—	—
Словско № 1 (11)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,005	—	—	—	—	—	0,05—0,02	—	—	—	—
Пнюв № 2 (12)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,05—0,08	0,05—0,02	—	—	—	—
Тернова № 1 (13)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,05—0,02	0,05—0,08	0,008—0,005	—	—	—
Тернова № 2 (14)	—	—	—	—	—	—	0,005—0,008	—	—	—	—	—	0,008—0,02	0,008—0,005	—	—	—
Бишня № 1 (18)	—	—	—	—	—	—	0,08—0,02	—	—	—	—	0,08—0,2	0,05—0,08	—	—	0,008—0,02	—
Словско № 2 (19)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,8—1,0	0,008 – 0,02	—	—	—	—
Словско № 3 (20)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,008 – 0,02	0,05—0,08	—	—	—	—
Словско № 4 (21)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,008—0,02	0,05—0,08	—	—	—	—
Словско № 2 (22)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,08—0,02	0,008—0,02	—	—	—	—
Лучки № 1 (23)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,08—0,2	0,05—0,08	—	—	0,008—0,02	—
Тухля № 1 (25)	—	—	—	—	—	—	0,008 – 0,02	—	—	—	—	0,008—0,005	0,05—0,08	—	—	—	—
Тухля № 2 (26)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,008 – 0,02	0,05—0,08	—	—	0,008—0,005	—
Гребенов № 1 (27)	—	—	—	—	—	—	0,008 - 0,02	—	—	—	—	0,008—0,02	0,05—0,08	—	—	—	—
Гребенов № 2 (28)	—	—	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,008—0,02	0,08—0,2	—	—	—	—
Гребенов № 3 (30)	—	—	—	—	—	—	0,005—0,008	—	—	—	—	0,0008,02	0,08=0,2	—	—	—	—
Сколе № 2 (32)	—	—	—	—	—	—	0,08—0,2	—	—	—	—	0,8—1,0	0,08—0,2	—	—	0,08—0,2	—
Сколе № 3 (33)	—	сл.	—	—	—	—	0,008—0,02	—	—	—	—	0,005—0,008	0,005—0,008	—	—	—	—

Продолжение табл. 8

Место взятия проб	Cr	V	An	Na	Ca	Al	Mg	Mn	Fe	Ti	Si	Hg	Pt	Ba	P	U	Sr
Гошев № 1 (1)	—	0,05—0,02	—	0,5—0,2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1,0—2,0	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Гошев № 2 (2)	—	0,05—0,02	—	0,08—0,2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	>2	—	—	0,08—0,2	—	—	—
Гошев № 3 (3)	—	0,008—0,02	—	0,08—0,2	0,008—0,02	>2	>2	0,008—0,02	>2	1—2	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Гошев № 4 (4)	—	0,05—0,08	—	0,08—0,2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Борислав № 4 (5)	—	0,05—0,02	—	0,08—0,2	0,05—0,08	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Борислав № 4 (6)	—	0,05—0,02	—	0,08—0,2	0,05—0,08	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Сколе № 1 (7)	—	0,05—0,08	—	0,5—0,2	>2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Пнев № 1 (8)	—	0,05—0,08	—	0,5—0,2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	>2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Словско № 1 (11)	—	0,008—0,005	—	0,008—0,02	0,05—0,08	>2	>2	0,005—0,008	>2	0,08—0,2	2	—	—	—	—	—	—
Пнев № 2 (12)	—	0,05—0,02	—	0,8—1,0	>2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Тернова № 1 (13)	—	0,05—0,02	—	0,08—0,2	>2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Тернова № 2 (14)	—	0,003—0,02	—	0,08—0,2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	1—2	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Вишня № 1 (18)	—	—	—	1,0—2,0	0,008—0,02	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Словско № 2 (19)	—	—	—	1,0—2,0	0,08—0,2	>2	>2	0,8—1,0	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Словско № 3 (20)	—	—	—	1,0—2,0	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Словско № 4 (21)	—	—	—	1,0—2,0	>2	>2	>2	0,8—0,1	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Словско № 2 (22)	—	—	—	1,0—2,0	0,005—0,008	>2	>2	0,8—0,1	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Лучки № 1 (23)	—	—	—	0,5—0,2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Тухля № 1 (25)	—	—	—	1—2	0,08—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Тухля № 2 (26)	—	—	—	1—2	0,005—0,008	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,08—0,2	2	—	—	0,005—0,008	—	—	—
Гребенов № 1 (21)	0,005—0,008	—	—	1—2	0,8—1,0	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Гребенов № 2 (28)	0,005—0,008	—	—	1—2	0,03—0,2	>2	>2	0,08—0,2	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Гребенов № 1 (30)	0,005—0,008	—	—	1—2	0,08—0,2	>2	>2	0,8—0,1	>2	0,8—1,0	2	—	—	0,8—1,0	—	—	—
Сколе № 2 (32)	0,005—0,008	—	—	>2	0,008—0,02	>2	>2	0,2—0,5	>2	0,08—0,2	2	—	—	0,08—0,2	—	—	—
Сколе № 3 (33)	сл.	—	—														

и повышенным содержанием водорода, по сравнению с экстрагированными битумами из менилитовых сланцев восточных районов.

XIV. Второе, аналогичное обнажение находится в селе Дусино — сланцы плотные черные и коричневые. Выступают в двух разновидностях: массивный плотный и тонкослоистый — листовой. Песчаников менее 5%. Зольности около 88,4%. Минеральный состав этих сланцев следующий: SiO_2 50,3—65,0%; Al_2O_3 6,28—15,8%; Fe_2O_3 3,5—7,3%; CaO 0,61—14,60%; MgO 1,4—2,2% и окислов щелочных металлов 0,77—5%. В целом эти образцы отличаются также относительно повышенным содержанием карбонатов.

XV. Южнее села Мартынка обнажаются черные сланцы с редкими прослойками песчаников. Зольность близка 80—82%. Минеральный состав также отличается характерной особенностью для Закарпатских сланцев — повышенным содержанием карбонатов.

Содержание SiO_2 относительно невысокое — 46,0—50,4%; Al_2O_3 5,66—13,87%; Fe_2O_3 3,27—6,23%; CaO от 15,42—23,56%, но имеется один образец с содержанием 8,86%, MgO 0,92—3,4% и окислов K_2O+Na_2O 1,47—3,4%.

Кроме химического анализа золы сланцев, также был проведен в спектральной лаборатории нашего института С. Б. Козаковым спектральный анализ золы сланцев, нефтей, озокерита и ряда других карпатских битумов. Результаты этих исследований рассмотрены отдельно [214], и в данном случае приводим только сводную таблицу результатов спектрального анализа золы сланцев карпатских месторождений. Как видно из табл. 7, зола менилитовых сланцев характеризуется относительно богатым комплексом рассеянных элементов; Ni, Mo, Zr, Ti и др. Особо повышенная концентрация этих элементов была обнаружена в золе гуминовых кислот, выделенных из менилитовых сланцев, где они, по-видимому, сосредоточены в форме соответствующих гуматов(гуматы титана, никеля и др.). Последнее обстоятельство послужило основанием для рекомендации и весьма успешного применения менилитовых сланцев в качестве агроудобрения [214].

В данном разделе нам важно было кратко представить основную картину распространения и общую физико-химическую природу менилитовых сланцев. Мы в каждом отдельном месторождении менилитовых сланцев уже упоминали о характере распространения основных промышленных месторождений нефти Карпатского региона. Нам предстоит в следующей главе остановиться также на оценке результатов исследований химической природы карпатских нефтей. После рассмотрения этого материала по отдельным стратиграфическим горизонтам мы вернемся к изложению деталей исследований органической массы этих двух основных интересующих нас ветвей каустобиолитов — кероген менилитовых сланцев и органической массы нефти.

Физико-химическая природа естественных карпатских нефтей

Задачей данной главы является выявление основных физико-химических свойств нефтей Карпатского региона.

Выбор объектов и методика исследования преследовали, прежде всего, цель установления некоторых регионально выдержанных закономерностей в составе и свойствах карпатских нефтей.

Эти данные нам необходимы при выявлении генетических соотношений в химической природе органической массы карпатских менилитовых сланцев и нефтей.

В плане решения вопросов генетического соотношения органической массы осадочных пород различых нефтеносных геологических горизонтов с органической массой соответствующих нефтей, представляется важным выявление не только и не столько общих физико-химических региональ-

но-выдержанных свойств нефтей по их географическому распределению, сколько выявление этих свойств по тому или иному геологическому горизонту.

Эти данные уже были опубликованы нами в одной из наших работ, но для полноты и связности изложения мы считаем целесообразным подтвердить их с учетом дополнительных результатов их исследования.

Как показано в первой части, взгляды Г. Глаушека [361, 362] и других о происхождении карпатских нефтей именно и сводятся к признанию формирования нафтеновых или парафиновых нефтей в тех или иных геологических горизонтах. Такое представление согласуется с мнением о продуцировании в менилитовых горизонтах определенных нефтей.

Поэтому важно было прежде всего накопить необходимый экспериментальный материал по характеристике отдельных, не усредненных, а «индивидуальных нефтей» (термин заимствован из работы Г. Д. Гальперина [49]), из определенных геологических горизонтов, выяснив при этом свойства нефтей, привязанных к определенным стратиграфическим горизонтам. Такая работа нами выполнена по различным нефтяным месторождениям карпатских нефтей.

Отбор проб «индивидуальных нефтей» и их исследование, также как и пробы менилитовых сланцев, проводились при непосредственном участии и руководстве В. Б. Порфирьева.

Карпатские промышленные залежи нефти охватывают свыше 150 различных участков и площадей, где велась или ведется добыча нефти.

Так как часть исследований нами уже опубликована [68, 219], мы только остановимся на некоторых дополнительных данных, крайне необходимых для рассмотрения ряда вопросов генезиса карпатских битумов. Все карпатские нефтяные залежи связаны с различными возрастными сериями пород от мела до миоцена, и по наиболее современной схеме тектонического районирования карпатские промышленные залежи нефти сосредоточены в тектонических зонах [46]:

1. Внутренняя зона Предкарпатского прогиба (зона глубинных складок) с месторождениями Бориславл, Долина, Битков, Рыпне и др.

2. Зона Скибовых Карпат (зона передовых антиклинальных складок) куда относят Стрельбицы, Сходницу, Майдан, Урыч, Опака и др.

3. Зона Кросне (центральная Карпатская депрессия) месторождения Чарна, Дихтинец, Лодына, Лопушанка и др.

Одна из основных задач этого раздела, как уже частично отмечалось, — выяснение степени однотипности индивидуальных нефтей по отдельным стратиграфическим горизонтам. Проверку этого положения мы предполагаем провести по ряду физико-химических показателей индивидуальных нефтей, приуроченных к отдельным геологическим горизонтам: 1) содержание парафина, 2) удельный вес естественной нефти, 3) основной фракционный состав и другие параметры индивидуальных нефтей (табл. 9, 10).

Располагая конкретными данными по этим вопросам, мы надеемся получить дополнительные данные по характеристике генетической связи карпатских нефтей и менилитовых сланцев.

В отдельных ниже приведенных разделах, посвященных анализу и сопоставлению природы битуминозных веществ, нами приводится детальный анализ химического состава отдельных узких фракций различных «индивидуальных нефтей», а также результаты их хроматографического разделения и исследования. В данном разделе мы ограничимся, согласно названия данного раздела, общей физико-химической характеристикой карпатских нефтей по отдельным стратиграфическим горизонтам и месторождениям, привязанным к тем или иным вышераспространенным районам месторождений менилитовых сланцев.

Таблица 9

Сводная таблица некоторых физико-химических параметров индивидуальных карпатских нефтей по соответствующим месторождениям сланцев

Месторождение	Район отбора проб	Стратиграфический горизонт	№ скважины	Глубина в метрах	Удельный вес D_4^{20}	Элементарный состав в % на нефть					Н. К. в °С	Фракционный состав нефти, %			Содержание твердого парафина в %
						C	H	S	N	O (по разности)		Фракция до 150°С	Фракция до 150°—300°С	Остаток выше 300°С	
Тершов, Спас над Дрестром, Недельная и Бориславл	Сходница	Ямненский песчаник	46	302	0,8226	—	—	—	—	—	63	31,3	41,2	27,4	3,6
	»	»	288	1571	0,8200	85,41	13,81	0,29	0,14	0,35	67	26,5	35,5	38,0	0,7
	»	»	Бывший Мостацский	352	0,8270	—	—	—	—	—	55	29,7	34,9	36,2	1,6
	»	»	Бывший Пандора	359	0,6860	—	—	—	—	—	52	23,5	30,6	45,9	0,4
	»	»	1225	360	0,8301	85,25	13,93	0,15	0,17	0,50	52	29,1	30,7	40,2	3,7
	»	»	215	419	0,8470	85,22	13,71	0,23	0,19	0,65	74	22,1	36,9	41,0	1,0
	Бориславл	»	928	1518	0,8550	—	—	0,22	—	—	76	13,2	30,8	36,0	8,2
	»	»	1004	1578	0,8621	—	—	—	—	—	73	14,0	29,4	56,6	8,9
	Б-2	»	Б-2	—	0,8671	—	—	0,32	—	—	61	11,2	29,1	51,9	8,1
	Б-1	»	105	1276,5	0,8603	—	—	0,29	—	—	78	8,0	34,9	48,90	7,3
	»	Нижний и верхний эоцен	733	1330	0,8690	—	—	0,24	—	—	85	7,9	27,5	64,6	9,6
	»		915	1504	0,8540	—	—	0,23	—	—	68	15,7	26,7	57,6	9,6
	»		795	1380	0,8560	—	—	—	—	—	76	14,0	29,0	57,0	8,7
	»	»	879	1578	0,8600	—	—	0,29	—	—	74	12,9	28,2	58,9	8,8
	»	»	686	1366	0,8540	—	—	—	—	—	76	14,0	29,0	54,0	9,6
	»	»	857	—	0,8600	—	—	0,2	—	—	74	12,9	28,2	58,9	8,8
	»	»	720	—	0,8551	—	—	—	—	—	67	22,1	29,9	47,8	7,9
	»	Бориславский песчаник	Бывший Павел40	1475	0,8540	—	—	0,23	—	—	73	14,0	28,5	57,5	8,9
	»		1166	899,6	0,5445	—	—	—	—	—	70	14,9	28,8	56,8	8,3
	»		1130	1058	0,8500	—	—	0,21	—	—	53	15,8	27,9	56,3	8,3
	»	Менилитовая серия	937	1340	0,8583	85,01	13,42	0,29	(1,28)		63	14,8	29,4	55,8	8,9
	Мражница	Ямненский песчаник	1367	498	0,8733	—	—	0,48	—	—	70	12,1	40,8	47,1	5,1
	»		1368	428	0,8690	—	—	0,14	—	—	53	12,2	40,2	46,9	6,9
	»	»	235	1027	0,8577	—	—	0,29	—	—	52	14,3	40,3	46,1	9,8
	»	»	1300	1526	0,8602	—	—	—	—	—	52	13,0	40,2	46,8	9,6
	»	»	1341	1115	0,8542	—	—	0,17	—	—	65	14,9	41,9	43,2	8,7
	»	»	725	942	0,8613	—	—	0,48	—	—	59	12,9	41,8	45,4	3,6
	»	Бориславский песчаник	Бывший Иоффе	1464	0,8660	—	—	—	—	—	91	7,5	31,1	61,4	8,7
	»		1432	187	0,8600	—	—	0,18	—	—	71	9,6	30,7	59,6	8,6

Месторождение	Район отбора проб	Стратиграфический горизонт	№ скважины	Глубина в метрах	Удельный вес D_4^{20}	Элементарный состав в % на нефть					Н. К. в °С	Фракционный состав нефти, %			Содержание твердого парафина в %
						C	H	S	N	O (по разности)		Фракция до 150°С	Фракция до 150°—300°С	Остаток выше 300°С	
Тершов, Спас над Днестром, Недельная м. Борислав	Мраж-ница	Борислав-ский песча-ник	859	1492	0,8600	—	—	0,31	—	—	84	11,7	28,9	59,4	8,7
	»	»	895	1399	0,8570	—	—	—	—	—	59	15,2	30,2	54,6	8,7
	»	»	869	87	0,8610	—	—	—	—	—	68	11,7	29,2	59,1	8,5
	»	»	1008	389,5	0,8540	—	—	0,24	—	—	73	14,0	28,5	57,5	8,9
	»	»	856	—	0,8667	—	—	—	—	—	91	7,5	31,1	61,4	8,7
	»	Менилитовая серия	1296	1558	0,8590	84,92	13,52	0,21	0,19	—	79	14,8	27,0	58,2	9,2
	»	»	847	1632	0,8570	—	—	0,17	—	1,16	76	10,2	26,3	63,3	9,2
	»	Поляницкая серия	379	1250	0,8551	—	—	0,40	—	—	59	13,0	30,0	57,3	9,3
	»	Воротыщенская серия	1348	934	0,8770	—	—	—	—	—	64	13,2	48,0	38,8	9,4
	»	»	1234	324	0,8300	—	—	—	—	—	46	18,4	40,5	41,3	6,0
	»	»	1221	564	—	—	—	—	—	—	65	15,7	30,0	54,3	5,6
	»	Ямненский песчаник, нижний и верхний эоцен	270	1529	0,8684	—	—	0,29	—	—	83	8,1	32,9	59,0	8,2
	»		21	1443	0,8620	—	—	—	—	—	83	10,2	29,7	60,1	9,5
	»		64	1582	0,8660	—	—	0,11	—	—	85	8,0	28,4	63,6	8,5
	»		123	1239	0,8620	—	—	0,21	—	—	74	10,2	29,7	60,1	8,9
	»		378	1497	0,8650	—	—	0,29	—	—	93	10,3	29,5	60,2	9,1
	Тустановице	Борислав-ский песча-ник	197	971,3	0,8550	—	—	0,20	—	—	64	15,1	28,9	55,8	—
	»	»	67	1494	0,8820	—	—	0,25	—	—	80	11,2	29,9	58,8	8,7
	»	»	388	1356	0,8550	—	—	0,27	—	—	56	14,4	28,1	57,3	—
	»	»	171	1088	0,8480	—	—	0,58	—	—	60	16,7	28,0	55,2	8,4
	»	»	149	1252	0,8550	—	—	—	—	—	66	15,2	28,1	56,7	8,8
	»	»	358	1305,7	0,8540	85,13	14,02	0,17	0,09	—	59	13,0	28,7	57,3	8,9
	»	»	374	1542,5	0,8520	—	—	—	—	0,59	56	15,0	28,0	56,8	8,3
	»	»	379	1467	0,8540	—	—	0,31	—	—	59	13,9	42,6	57,3	8,6
	»	Поляницкая серия	1286	933	0,8732	85,00	14,25	0,37	0,23	—	73	9,0	33,6	57,2	8,7
	Урыч	Ямненский песчаник	93	355	0,8722	—	—	0,1	—	0,15	50	21,0	33,2	45,8	0,5
	»	»	92	386	0,8722	—	—	0,1	—	—	60	20,7	36,1	43,2	0,4
	»	Верхний и нижний эоцен	111	165,2	0,8870	—	—	0,1	—	—	73	19,0	34,6	46,1	0,4
	»	»	115	189,7	0,8720	—	—	—	—	—	58	24,3	31,6	44,1	0,3

Такие районы месторождений менилитовых сланцев и месторождений нефтей намечаются следующие:

1. Месторождение менилитовых сланцев Тершов, Спасс на Днестре, Надельная и Бориславе с нефтяными районами Сходница, Бориславе, Мражница, Тустановицы и Урыч, представленные максимальным количеством образцов нефтей из различных стратиграфических горизонтов (всего 58 проб, табл. 9—10).

II. Месторождение менилитовых сланцев Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе с нефтяными районами Иваньковцы (две пробы, табл. 10).

III. Месторождение менилитовых сланцев Гоше-Долина, Спас на Чечве, Струтень-Выжний с нефтяными районами Долина—Болехов (9 проб, табл. 10).

IV. Менилитовые сланцы месторождения Дуба с нефтяным районом Рыпне (2 пробы, табл. 10).

V. Менилитовые сланцы месторождения Манява, Пасечна, Пнев, Делятин и частично Выжница с нефтяными районами Дзвиняч и Битков (9 проб, табл. 10).

Как уже отмечалось выше, в месторождениях карпатских сланцев Свалява, Дусино и Мартынка нефтяных районов нет.

По указанным объектам и сосредоточен основной комплекс исследований генетических соотношений органической массы нефтей и керогена менилитовых сланцев.

Для рассмотрения вопросов генетических соотношений органической массы карпатских менилитовых сланцев и нефтей мы остановимся, главным образом, на нефтях Бориславского месторождения с тяготеющими к нему соседними нефтеносными площадями, как более полно изученными в отношении строения и располагающими большим количеством аналитических данных по всем нефтяным горизонтам, стратиграфическое положение которых относительно точно установлено.

Не останавливаясь на деталях описания методики определения физико-химических показателей карпатских нефтей, укажем только, что, кроме приведенных в табл. 9—10 физико-химических показателей карпатских нефтей, нами были специально приготовлены по ниже излагаемой методике шесть образцов индивидуальных нефтей из каждого стратиграфического горизонта и отдельно из месторождения Судовая Вишня и определено в них, наряду с другими исследуемыми карпатскими битумами, содержание изотопа водорода — дейтерия, что будет рассмотрено отдельно.

В сводных табл. 9—10 приведены некоторые физико-химические показатели «индивидуальных нефтей», прилегающих к тому или иному месторождению менилитовых сланцев.

Основная масса анализов нефтей и сланцев выполнена в нашей лаборатории по известным стандартным методам без значительных изменений.

Фракционный состав представленных нефтей определялся в основном согласно Госту № 1529—42/1211, предусмотренному для разгонки темных нефтепродуктов, причем отбирались фракции бензиновая, отгоняющаяся до 150°, и керосиновая, отгоняющаяся в интервале 150—300° С и остаток свыше 300° С.

Содержание парафина определялось по методу Гольде—Энглера. Исследования показали большое колебание в процентном содержании твердого парафина для различных карпатских нефтей по различным стратиграфическим горизонтам. Важно отметить, что нефть новых глубинных скважин (до 3000 *м*) по своей природе не отличается от общего облика карпатских нефтей.

В этом отношении серия новых скважин Долинского месторождения также характеризуется относительно близким процентным содержанием

Таблица 10

Сводная таблица некоторых физико-химических параметров индивидуальных карпатских нефтей по соответствующим месторождениям сланцев

Месторождение	Район отбора проб	Стратиграфический горизонт	№ скважины	Глубина в м	Удельный вес D_4^{20}	Элементарный состав в % на нефть					Н. К. в °С	Фракционный состав нефти, %			Содержание твердого парафина в %
						C	H	S	N	O (по разности)		Фракция до 150°С	Фракции до 150°—300°С	Остаток выше 300°С	
Любенцы, Синеводско-Выжние и Сколе	Ивановцы	Воротыщенская	7	262	0,8293	85,43	13,51	0,19	0,19	0,68	78	16,5	32,5	51,0	—
	»	»	45	270	0,8297	85,19	13,22	0,12	0,35	1,12	58	18,0	32,5	49,1	2,19
Гошев, Долина, Спас на Чечве и Струтень-Выжний	Долина	Менилитовая серия	1	1818	0,8130	84,22	14,01	0,28	(1,49)		61	17,5	35,5	47,0	6,65
	»	»	2	1842	0,8280	85,10	14,17	0,32	(0,41)		59	17,0	34,5	48,5	6,78
	»	»	5	1797	0,8285	—	—	0,23	—	—	65	19,2	38,0	42,8	5,98
	»	»	9	2185	0,8420	84,91	13,92	0,25	(0,92)		54	17,0	32,0	51,0	8,38
	»	»	11	2219	0,8426	—	—	0,33	—	—	69	15,5	30,4	54,0	7,90
	»	»	14	1190	0,8356	84,85	14,02	0,28	(0,85)		65	13,0	31,4	55,45	8,60
	»	»	4	635	0,8500	—	—	0,29	—	—	78	12,0	31,5	56,1	3,4
	»	»	16	—	—	—	—	0,19	—	—	75	12,0	34,5	54,0	—
	Болехов	»	3	—	—	—	—	0,25	—	—	66	13,5	27,5	58,5	4,23
Дуба	Рыпне	Менилитовая серия	21	985	0,8456	85,39	13,81	0,21	0,16	0,43	66	29,0	18,0	52,3	2,3
	»	»	96	440	0,8372	85,43	14,10	0,17	0,07	0,23	80	31,5	26,0	42,5	3,7
Манява, Пасечна, Выжница, Пнев и Делятин	Дзвиняч	Воротыщенская	2	—	0,8380	—	—	0,21	—	—	60	12,3	41,0	46,1	3,75
	»	»	9	—	0,8440	—	—	0,28	—	—	78	8,0	45,5	45,3	4,18
	Битков	Менилитовая серия	256	1820	0,8661	—	—	0,46	—	—	87	8,3	28,4	62,8	4,2
	»	»	256	1803,0	—	—	—	0,37	—	—	95	2,5	27,0	70,5	—
	»	»	260	2000	—	—	—	0,30	—	—	86	4,5	22,5	73,0	—
	»	»	270	1657	—	—	—	0,28	—	—	86	8,8	27,8	63,2	—
	»	»	290	2026	—	85,17	13,72	0,50	0,32	0,29	114	4,5	26,0	69,3	—
	»	»	300	1937	—	—	—	0,17	—	—	92	5,0	24,0	70,5	—
	»	»	315	1719	—	—	—	0,24	—	—	83	8,8	27,0	64,0	—

парафина. Для скв. Долина № 1 — 6,65%, № 2 — 6,78%, № 5 — 5,96%, № 9 — 8,38% и т. д. (табл. 10). Интересно отметить определенную однотипность свойств парафинов различных скважин Долинского, Дзвинячского, Бориславского и других нефтяных месторождений Карпатского региона.

Основные результаты исследования химического состава этих естественных нефтей нами изложены в отдельной опубликованной работе [68]. В данном случае представляется интересным обратить внимание на некоторые физико-химические параметры естественных «индивидуальных нефтей» новых глубинных нефтяных месторождений. Так, например, для парафинов нефти скв. № 1 (Долина) — удельный вес 0,9537, температура плавления в пределах 38—53,5° С, коэффициент преломления 1,438.

Нефть скв. № 2 (Долина) — удельный вес 0,9350, температура плавления 40—57° С, коэффициент преломления 1,4393.

Нефть скв. № 5 (Долина) — удельный вес 0,9642, температура плавления 40—54° С, коэффициент преломления 1,4381.

Нефть скв. № 9 (Долина) — удельный вес 0,9625, температура плавления 40—53° С, коэффициент преломления 1,4365.

Ниже мы вернемся к анализу зависимости указанных физико-химических показателей естественных нефтей по отдельным стратиграфическим горизонтам Карпатского региона.

Отдельные пробы естественных нефтей, отобранных из определенных скважин и геологических горизонтов, анализировались также на содержание С, Н, S, N и О (по разности).

Значительное внимание нами уделялось (как и в керогене сланцев) характеристике нефтей по содержанию серы. Последняя определялась сжиганием в трубке (согласно ГОСТ 1437-47). Метод этот основан, как известно, на окислении серы в нефтепродуктах до SO_3, с последующим его улавливанием и определением. До начала массовых определений на серу, а также после 8—10 определений установка выверялась на определение процентного содержания серы в тщательно очищенном индивидуальном серосодержащем жидком органическом веществе.

Как видно из табл. 9—10, физико-химические свойства карпатских «индивидуальных нефтей» по отдельным месторождениям сланцев (Синеводско-Выжне, Борислав и др.) все эти нефти, независимо от привязанности к тому или иному месторождению менилитовых сланцев, характеризуются, прежде всего, одним общим свойством — малосернистостью. Определенно равномерным является также показатель содержания твердого парафина. Любопытно отметить, что остальной генетический ряд типичных нефтяных битумов Карпатского региона, а именно — метановый газ, озокерит, угерские «газовые конденсаты», исследованные нами и опубликованные в ряде других работ [216, 223], также характеризуются или полным отсутствием или весьма низким содержанием серы. Таким образом это свойство — низкосернистость — типичных карпатских нефтяных битумов является весьма выдержанным.

Совершенно обособленными и неожиданными были результаты наших исследований образца полученной в 1954 г. пробы вязкой смолообразной нефти из района Судовая Вишня. Оказалось, что содержание серы в указанной пробе нефти не только не близко к содержанию ее в любой исследованной до того времени карпатской нефти, но вообще мало подобно каким-либо образцам из известных нефтей мира. Близкие по характеру образцы каустобиолитов мы находим в работе Л. Ф. Добрянского и А. И. Богомолова, посвященной исследованию «нефтеобразной жидкости из Тквибульских месторождений [86] и в сообщениях Л. Д. Меликадзе и Т. К. Элиава [183].

Так, образец нефти Судовой Вишни из скважин № 15 и 10 отличается, прежде всего, самым высоким содержанием серы 6,72—8,60%. Удельный вес равен 1,0097.

Любопытно однако отметить, что несмотря на высокую вязкость и смолистость этих проб нефтей, они содержат определенное количество фракций, выкипающих до 300° С: до 150° С — 2,6%; 150—200° С — 2,9%; 200—300° — 9,7%. Содержание твердого парафина по Гольде — 0,68%.

Представленные образцы еще весьма мало изучены и еще рано говорить о каком-либо новом классе карпатских нефтей. Следует заметить, что нефти Судовой Вишни залегают непосредственно в зоне недавно открытых самых крупных в Советском Союзе месторождений серы. Так как только в районе сернистых месторождений западных областей УССР обнаружена такая вязкая высокосернистая нефть, то есть основание полагать, что эти свойства нефти из Судовой Вишни являются вторично приобретенными в результате контакта обычного типа карпатских низкосернистых нефтей с зонами сернистых месторождений. Известным основанием для такого утверждения может служить не только реальная геохимическая обстановка, но и ряд специальных экспериментальных наблюдений по осернению естественной нефти (скважина № 3 — Долинское месторождение) и ее фракции в условиях близких к реальной геохимической обстановке.

В главе VI приводится детальное описание опытов и автоклавно-бомбовой аппаратуры — модели геохимической обстановки. В данном случае только отметим, что при взаимодействии элементарной серы с исходной нефтью с содержанием серы, равным 0,43%, в водной среде при постоянном объеме реакционной массы ($\varphi = 1$), температуре 150—180° С, давлении до 500 *атм* и общей продолжительности процесса 55—65 часов, содержание серы увеличивается до 3,66%.

Ниже при получении дополнительного материала по характеристике керогена менилитовых сланцев мы вернемся к обсуждению вопросов генетического соотношения с нефтями, а пока можем считать, что основная черта органической массы всего генетического ряда нефтяных битумов (нефть, озокерит, газовые конденсаты, метановый газ) — это отсутствие или весьма низкое содержание сернистых соединений.

Нам останется по нефтяному циклу в этом разделе на ряде конкретных физико-химических свойств карпатских нефтей проследить изменение или однотипность этих параметров по отдельным стратиграфическим горизонтам.

Характеристика соотношения ряда физико-химических показателей карпатских «индивидуальных нефтей» по отдельным стратиграфическим горизонтам

Как уже отмечалось, в соответствии с изложенной выше целью работы, мы считаем важным выяснить закономерности в природе нефтей не столько в зависимости от географического их распространения, сколько от размещения их в определенных стратиграфических горизонтах. В этом плане и оценивались все физико-химические параметры нефтей каждой исследованной скважины, именуемых «индивидуальные нефти» отдельных стратиграфических горизонтов.

Для анализа зависимости физико-химических параметров нефтей от стратиграфических горизонтов был использован целый ряд физико-химических параметров. В данном случае приводим характеристику изменений удельного веса индивидуальных нефтей по стратиграфическим горизонтам (рис. 15, 16 и 17 и табл. 11, 12 и 13) естественной нефти.

Весь накопленный и обобщенный аналитический материал по физи-



Рис. 15. Нефти ямненского песчаника Бориславского района.



Рис. 16. Эоценовый горизонт Бориславского района.

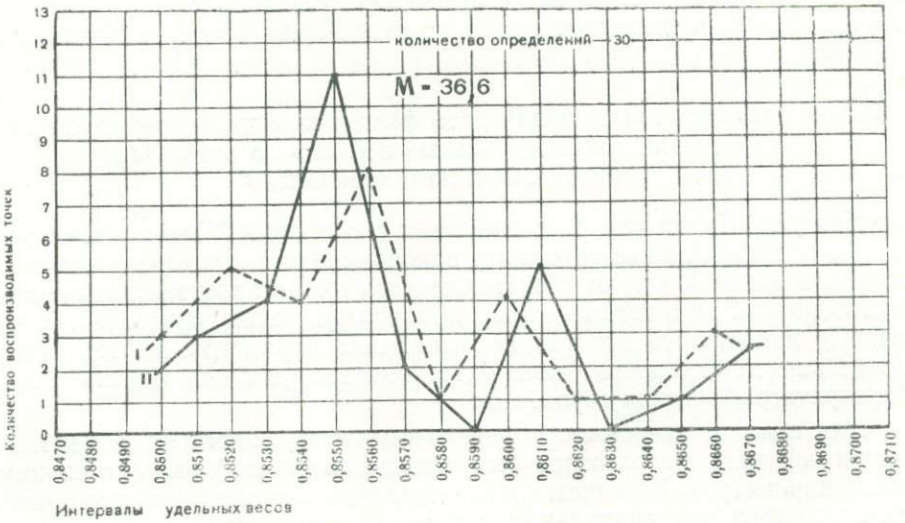


Рис. 17. Бориславский песчаник Бориславского района.

Таблица 11

Частота повторяемости значений удельных весов нефтей ямненского песчаника Бориславского района

1

Интервалы значений	0,8270 0,8200	0,8290 0,8310	0,8310 0,8330	0,8380 0,8350	0,8350 0,8370	0,8370 0,8390	0,8390 0,8410	0,8410 0,8430	0,8430 0,8450	0,8450 0,8470	0,8470 0,8490	0,8490 0,8510	0,8510 0,8530	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	2	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	21
Интервалы значений	0,8530 0,8550	0,8559 0,8570	0,8570 0,8590	0,8590 0,8610	0,8610 0,8630	0,8630 0,8650	0,8650 0,8670	0,8670 0,8690	0,8690 0,8710	0,8710 0,8730	0,8730 0,8750	0,8750 0,8770	0,8750 0,8790	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	2	0	1	1	3	1	0	0	3	1	2	1	1	21

2

Интервалы значений	0,8280 0,8300	0,8300 0,8320	0,8320 0,8340	0,8340 0,8360	0,8360 0,8380	0,8380 0,8400	0,8400 0,8420	0,8420 0,8440	0,8440 0,8460	0,8460 0,8480	0,8480 0,8500	0,8500 0,8520	0,8520 0,8540	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	2	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	1	21
Интервалы значений	0,8540 0,8560	0,8560 0,8580	0,8580 0,8600	0,8600 0,8620	0,8620 0,8640	0,8640 0,8660	0,8660 0,8680	0,8700 0,8720	0,8740 0,8740	0,8740 0,8760	0,8760 0,8780	0,8780 0,8800		Количество определений
Количество воспроизводимых точек	2	0	1	1	3	0	0	2	2	0	1	1		21

Таблица 12

Частоты повторяемости различных значений удельных весов (D_4^{20}) нефтей по эоценовому горизонту Бориславского района

1

Интервалы значений D_4^{20}	0,8500 0,8550	0,8550 0,5600	0,8600 0,8650	0,8650 0,8700	0,8700 0,8750	0,8750 0,8800	0,8800 0,8850	0,8850 0,8900	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	2	5	6	5	3	0	0	2	23

2

Интервалы значений D_4^{20}	0,8520 0,8570	0,8570 0,8620	0,8620 0,8670	0,8670 0,8720	0,8720 0,8770	0,8770 0,8820	0,8820 0,8870		Количество определений
Количество воспроизводимых точек	4	6	4	3	0	0	2		23

Таблица 13

Частота повторяемости различных значений удельных весов (D_4^{20}) нефтей по бориславскому песчанику Бориславского района

Интервалы значений D_4^{20}	Количество воспроизводимых точек	Интервалы значений D_4^{20}	Количество воспроизводимых точек
0,8480 0,8500	3	0,8490 0,8510	3
0,8500 0,8520	5	0,8510 0,8530	4
0,8520 0,8540	4	0,8530 0,8550	11
0,8540 0,8560	8	0,8550 0,8570	2
0,8560 0,8580	1	0,8570 0,8590	0
0,8580 0,8600	4	0,8590 0,8610	5
0,8600 0,8620	1	0,8610 0,8630	0
0,8620 0,8640	1	0,8630 0,8650	1
0,8640 0,8660	3	0,8650 0,8670	3
0,8660 0,8680	—	0,8670 0,8690	—
0,8680 0,8700	—		
Количество определений	30	Количество определений	30

ко-химической характеристике нефтей был подвергнут обработке статистическим методом.

Основные показатели по физико-химической характеристике были сгруппированы по соответствующей методике в таблицах с графическим оформлением частоты повторяемости. Обработка анализов нефтей статистическим методом с целью выявления их однотипности по отдельным стратиграфическим горизонтам возможна при наличии сколько-нибудь значительного количества скважин, приведенных на один и тот же стратиграфический горизонт.

При этих условиях возможно получить достаточно обоснованную характеристику нефтей определенного стратиграфического горизонта.

Как уже отмечалось, мы имели возможность наиболее полно обобщить данные по Бориславскому месторождению, благодаря наличию достаточного количества скважин по каждому стратиграфическому горизонту, что обеспечивало возможность получения из них проб нефтей для исследований.

Зависимость содержания твердого парафина в „индивидуальных нефтях" от стратиграфических горизонтов Карпатского региона

Выше при разборе работ Г. Хлаушека, К. Толвинского и ряда других авторов (см. I часть, глава I) было подчеркнуто то огромное значение, которое придается содержанию твердого парафина в различных нефтях для их геохимической характеристики.

Не останавливаясь на анализе химической природы этого показателя, мы проследим, на основании имеющегося у нас аналитического материала, зависимость содержания парафина в нефтях от геологического возраста.

Из табл. 14, 15, показывающих процентное содержание парафина в нефтях различных горизонтов, составлены по вышеуказанной методике вспомогательные таблицы и построены графики зависимости содержания парафина от геологических горизонтов для ямненского горизонта, эоцена и бориславского песчаника (табл. 14—15 и рис. 18—19).

Таблица 14

Частота повторяемости различных значений содержания парафина в нефтях бориславского песчаника Бориславского района

1

Интервалы значений содержания парафина	8,2 8,4	8,4 8,6	8,6 8,8	8,8 9,0	9,0 9,2	9,2 9,4	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	5	2	13	6	0	1	27

2

Интервалы значений содержания парафина	8,3 8,5	8,5 8,7	8,7 8,9	8,9 9,1	9,1 9,3	9,3 9,5	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	6	13	7	6	1	0	27

Таблица 15

Частоты повторяемости различных значений содержания парафина нефтей по ямненскому песчанику Бориславского района

1

Интервалы значений содержания парафина	0,0 1,0	1,0 2,0	2 3	3 4	4 5	5 6	6 7	7 8	8 9	9 10		Количество определений
Количество воспроизводимых точек	9	0	0	2	1	0	1	0	4	4		21

2

Интервалы значений содержания парафина	0,0 5,0	5,0 1,5	1,5 2,5	2,5 3,5	3,5 4,5	4,5 5,5	5,5 6,5	6,5 7,5	7,5 8,5	8,5 9,5	9,5 10,5	Количество определений
Количество воспроизводимых точек	5	4	0	0	2	1	0	1	2	4	2	21

Нефти бориславского песчаника представлены максимальным количеством проб из различных скважин. В указанной таблице 14 сгруппированы все данные по содержанию парафина в определенных интервалах и на основании этих данных в определенных интервалах в первом и втором вариантах построены кривые частоты повторяемости (рис. 18).

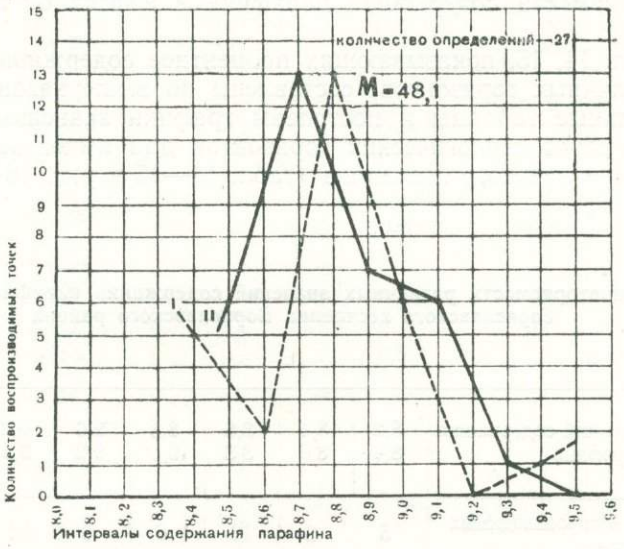


Рис. 18.

Из этих таблиц, и особенно из рис. 18, отчетливо видно, что максимальное количество скважин, эксплуатирующих бориславский песчаник, получает нефти с относительно высоким содержанием парафина — 8,4—8,8%.

По частоте повторяемости различных значений, содержание парафина в нефтях этого горизонта согласно М-48,1, характеризует неоднородные нефти. Однако следует подчеркнуть, что это первый модуль такой высокой величины, значительно отличающийся от модулей по удельным весам.

К возможному объяснению этого факта мы еще вернемся при обсуждении общих выводов. Пока же подчеркнем, что именно для бориславского песчаника характерна максимальная модальность как по показателям содержания парафина, так и по вязкости и по удельным весам.

Нефти ямненского песчаника. В отношении этого горизонта. мы располагаем данными по 21 скважине.



Рис. 19.

Как это видно из табл. 15, показатели частоты повторяемости различных значений содержания парафина несравнимо более пестры, чем по бориславскому песчанику. Здесь мы встречаем нефти с самым различным содержанием твердого парафина от 0,15 до 10%. Максимальное количество повторяющихся значений содержания парафина — 0,5—1%. Модальность, как это видно из рис. 19, при 21 пробе равна 44,8.

Эоценовый горизонт представлен еще меньшим количеством точек (17 проб). Нетрудно заметить, что отдельные скважины по низкому содержанию парафина (0,4 и 0,3) резко отличаются от всех остальных скважин. Остальные пробы в основном относятся к нефтям с высоким содержанием парафина — 8—9%.

Аналогичные наблюдения нами были проведены по ряду других физико-химических показателей «индивидуальных нефтей»: изменение фракционного состава, содержание акцизных смол и др. в зависимости от стратиграфического горизонта [68].

Следует признать, что нефти всех основных месторождений, независимо от стратиграфического горизонта, глубины залегания и географического местонахождения, характеризуются весьма низким содержанием серы — не выше 0,5% на нефть. Нефть Судовой Вишни является, по данным геохимической обстановки, явно вторично осерненной. Таким образом, карпатская нефть обладает как бы единым весьма важным физико-химическим показателем — общим комплексом свойств независимо от ее местонахождения.

Весьма наглядно это показано на серии приведенных выше анализов зависимости изменения ряда физико-химических показателей нефтей от стратиграфического ее залегания. Из этого комплекса наблюдений совершенно очевидно, что нефть своей природой не привязана и не зависит от характера того или иного горизонта (ямненского песчаника или менилитовой серии и др.).

Глава V

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ КАРПАТСКИХ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

Дальнейшее развитие вопросов по выяснению генетических соотношений карпатских нефтей и керогена менилитовых сланцев нами излагается в плане комплексного исследования органической массы последних.

Познание природы керогена карпатских менилитовых сланцев является весьма сложной теоретической и экспериментальной задачей. По целому ряду известных мировых месторождений горючих сланцев имеется значительная литература, характеризующая в различных аспектах технические стороны проблемы. Однако сама природа керогена, его структурные основы, характер и соотношение различных групп органической массы исследованы недостаточно.

Что же касается природы керогена карпатских менилитовых сланцев, то их исследования в основном ограничивались геологическими описаниями.

Несколько в ином плане, как уже отмечалось, развиваются работы по исследованию структуры керогена эстонских сланцев и так же с целью решения отдельных технических вопросов. Ряд экспериментальных данных в плане познания структуры керогена эстонских сланцев изложен в серии сообщений С. С. Семенова, Ю. И. Киррилова и др. [253, 254], посвященных, с одной стороны, исследованию функциональных групп концентратов керогена, а с другой — попыткам методами химической обработки керогена различными реагентами установить некоторый новый комплекс физико-химических свойств керогена [254а].

В плане познания природы керогена сланцев для нас представляют интерес структурные основы органического комплекса и характер его связи с минеральной массой сланца. Как уже известно, последние нас интересуют с точки зрения выяснения условий формирования и генетических соотношений органического вещества сланцев и карпатской нефти.

Весь комплекс проведенных нами наблюдений над керогеном менилитовых сланцев в его естественном (необогащенном) состоянии может быть разделен на группу общих аналитических исследований, связанных с полным или частичным термическим разрушением керогена, и группу специальных экспериментальных наблюдений, цель которых была проследить за возможными превращениями керогена и его функциональных групп в условиях, близких к реальной геохимической обстановке.

В практике исследования генетических соотношений керогена рассеянного органического вещества и нефти существует ряд лабораторных методов, среди которых практически исключены препаративные методы исследований, тем более экспериментально-синтетического характера.

Напомним основные приемы исследования, привлекаемые при изучении этой проблемы:

1) экстракция пород различными органическими растворителями и физико-химическая характеристика продуктов экстракции:

2) различные методы выжимания из сланцев битуминозных веществ с помощью огромных давлений и последующее сопоставление этих продуктов с нефтью;

3) сопоставление продуктов термической обработки сланцев (сланцевая смола и др.) с нефтью;

4) комбинированное использование всех перечисленных методов и др.

Что касается объектов Карпатского региона, то практически ни один из перечисленных методов не был применен.

Рассмотрим основные результаты исследования органической массы менилитовых сланцев в той же последовательности месторождений, как это было только что изложено при характеристике химического состава минеральной массы сланцев и естественных нефтей.

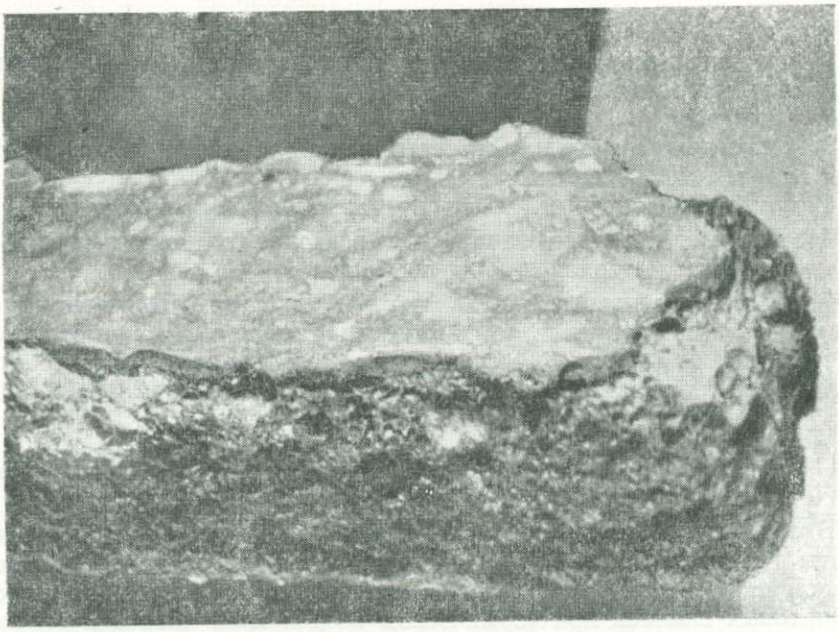
Физико-химическая характеристика продуктов полукоксования карпатских менилитовых сланцев

В общетеоретической части нами были рассмотрены различные варианты генетической связи менилитовых сланцев и карпатской нефти, считающие последнюю продуктом «геологической дистилляции» керогена менилитовых сланцев при термическом воздействии интрузий изверженных пород. Этот вариант хотя экспериментально также не проверялся, но, как мы видели из литературного обзора, посвященного генезису происхождения карпатской нефти, имел ряд сторонников (Гохштеттер и др.).

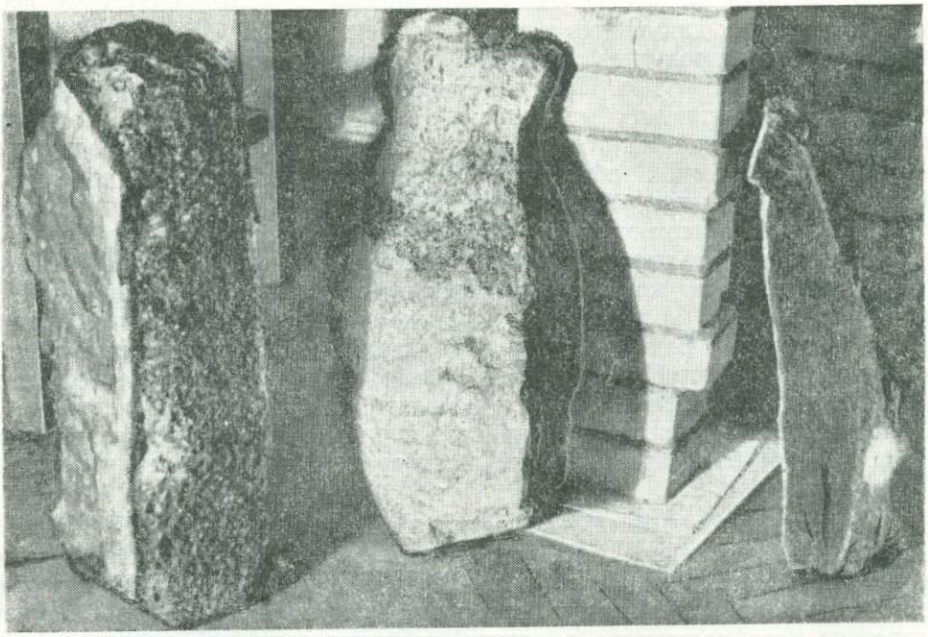
Нами была проведена серия исследований с целью получения фактических данных для оценки и этой стороны проблемы — возможной генетической связи продуктов термического разложения карпатских менилитовых сланцев с нефтью. Практически были охвачены все доступные месторождения карпатских менилитовых сланцев (независимо от уровня содержания органического углерода) с опробованием их к различным формам термической обработки (полукоксования, коксования и др.). При проведении этих массовых определений выходов и изучение характера продуктов термической обработки менилитовых сланцев удалось также выявить участки, наиболее перспективные в прикладном отношении, с технической комплексной оценкой основных продуктов термической обработки. Эта сторона прикладного значения менилитовых сланцев нами совместно с В. Б. Порфирьевым и другими авторами рассмотрена в специальной работе [217]. Отметим только, что для полного термического извлечения органической массы и использования вышеотмеченных специфических свойств зольной части давать пористые материалы («карпазит») (рис. 20 а, б) была применена наряду с вращающей ретортой и керамзитовая печь (рис. 21).

Как видно из табл. 16—23, техническим анализом практически охвачены все исследовавшиеся образцы менилитовых сланцев, независимо от содержания органического вещества. Результаты всех наблюдений рассчитаны также на органическую массу, так как «оценка сланцев без учета керогена (его количество в сланце) и индивидуальной характеристики невозможна, если только мы не хотим ограничить круг интересов узко практическими задачами» [32].

Известно, что для получения сравнительно достоверных данных о характере и степени воспроизводимости выходов продуктов полукоксования требуется широкий охват исследования многочисленных проб в стандартной алюминиевой реторте.



а



б

Рис. 20.

Таблица 16

Общая характеристика органической массы основных месторождений карпатских менилитовых сланцев

Название месторождений и точки отбора проб менилитовых сланцев	Количество исследованных проб	Общее содержание органического вещества в %	Выходы продуктов экстракции органическими растворителями и растворами щелочи				Выход продуктов полукоксования в %				Выход смолы на органическую массу
			Спиртобензольный битум (1:1) в %		Гуминовые вещества		На общий вес сланца				
			На сланец	На органическую массу	На сланец	На органическую массу	Полукокс	Смола	Подсмольная вода	Газ + потери	
I. Район Спас над Днепром											
Ястребовка . .	4	22,43	1,12	4,98	0,35	1,56	87,50	4,78	6,28	1,44	21,25
Недельная-1 . .	2	18,12	1,12	6,18	0,33	1,82	86,95	4,11	7,12	1,82	22,60
Тершов	2	11,19	1,26	11,25	0,41	3,66	88,71	1,49	6,71	3,09	13,31
Розлуч	5	12,18	0,36	2,96	0,17	1,39	94,42	1,31	—	—	10,70
Недельная-3 . .	4	16,15	0,92	5,70	0,39	2,41	90,90	Следы	6,60	2,50	—
II. Район Борислав											
Борислав (11) .	2	23,49	0,33	1,41	0,15	0,64	81,14	5,00	8,33	5,53	21,24
Борислав (32) .	2	15,31	Следы	—	0,18	1,17	87,70	1,28	9,11	1,91	8,35
Борислав (9) . .	3	22,52	0,22	0,98	0,10	0,45	86,48	4,13	8,62	0,77	18,35
Борислав (26) .	4	19,21	0,14	0,73	0,11	0,57	84,99	2,11	9,76	3,14	10,98
Борислав (33) .	3	17,32	0,16	0,92	Не обнаружено	—	83,84	2,69	6,78	6,69	15,51
Борислав (34) .	4	20,10	0,29	1,44	0,12	0,60	82,11	3,41	10,11	4,37	16,95
III. Район Сходница											
Сходница . . .	3	23,44	1,26	5,37	2,61	11,12	81,50	2,32	7,47	8,71	9,89
Сходница-1 . .	4	20,18	1,27	6,30	2,00	9,92	86,57	1,71	9,28	2,44	8,48
Сходница-2 . .	1	21,25	1,50	7,05	2,87	13,50	—	—	—	—	—
Сходница-3 . .	2	17,21	1,12	6,51	2,72	15,79	86,00	1,42	7,50	—	8,24
Сходница-7 . .	2	22,86	1,81	7,91	1,92	8,40	—	2,20	6,90	—	9,62
IV. Район Любенцы											
Любенцы-8 . .	2	6,97	0,28	4,02	0,13	1,87	91,40	Следы	3,43	—	—
Любенцы-6 . .	2	7,83	0,26	3,32	0,15	1,92	90,64	Следы	2,57	—	—
Любенцы-9 . .	2	16,80	0,31	1,84	0,19	1,13	85,1	1,12	8,61	3,56	6,67
V. Синеводско-Выжне											
Синеводско-Выжне (СВ-10)	2	21,43	1,98	9,22	0,73	3,50	85,04	3,17	8,44	3,35	14,75
Синеводско-Выжне (11)	3	29,25	1,35	4,62	0,84	2,87	86,23	3,85	9,75	0,17	13,15

Название месторождений и точки отбора проб менилитовых сланцев	Количество исследованных проб	Общее содержание органического вещества в %	Выходы продуктов экстракции органическими растворителями и растворами щелочи				Выход продуктов полукоксования в %				
			Спиртобензольный битум (1:1) в %		Гуминовые вещества		На общий вес сланца				Выход смолы на органическую массу
			На сланец	На органическую массу	На сланец	На органическую массу	Полукокс	Смола	Подсмольная вода	Газ + потери	
Синеводско-Выжне (СВ-3)	3	30,82	2,30	7,45	0,28	0,91	87,62	5,65	6,43	0,3	10,30
Синеводско-Выжне (СВ-5)	2	21,24	0,87	4,09	0,57	2,68	88,85	2,20	5,90	3,05	10,35
Синеводско-Выжне (СВ-7)	2	23,29	1,08	4,65	0,72	3,45	86,51	3,80	6,60	3,09	16,30
Синеводско (СВ-4) . . .	2	22,51	0,93	4,13	0,43	1,91	84,65	4,10	7,12	4,13	18,20
Синеводско-Выжне (СВ-18) . . .	4	27,47	1,05	3,82	0,22	0,81	84,76	5,70	8,09	1,45	20,75
Сколе р. Опур	4	28,51	0,91	3,20	0,51	1,79	87,17	5,11	6,51	1,21	17,91
Синеводско (СВ-63) . . .	3	24,91	1,44	5,78	0,78	2,93	82,78	4,72	6,95	5,55	18,91
Синеводско (СВ-6-4) . .	4	32,51	1,55	4,76	0,90	2,77	84,76	6,10	8,35	0,79	18,75
Сколе р. Опур-9	2	33,72	1,72	5,10	0,23	0,68	82,49	4,31	—	—	12,80
VI. Район Долина—Гошев											
Гошев-1 . . .	2	14,72	0,60	4,08	0,68	4,61	95,24	1,65	2,70	0,41	11,20
Гошев-54 . . .	2	8,45	0,28	3,32	0,11	1,31	91,30	0,68	5,90	2,12	8,06
Гошев . . .	2	17,38	0,10	0,57	Следы	—	87,11	2,10	—	—	12,10
Долина-5 . .	2	19,21	0,32	1,66	0,43	2,24	89,95	1,30	4,72	4,03	6,76
VII. Район Спас на Чечве											
Спас-4	2	12,87	0,19	1,48	0,11	0,85	93,50	Следы	4,50	—	—
Спас на Чечве .	4	10,31	0,21	2,04	0,19	1,84	92,10	0,57	4,70	2,63	5,52
Струтень-Выжний	5	22,17	0,83	3,75	0,23	1,04	85,80	2,52	5,59	6,09	11,37
VIII. Район Дуба											
Дуба-1	2	17,42	1,49	8,55	1,59	9,13	89,28	2,50	7,00	1,22	14,33
Дуба-5	2	23,32	1,11	4,76	0,27	1,16	87,07	1,58	9,43	1,92	6,78
Дуба-6	3	21,27	1,18	5,54	0,23	1,08	82,64	3,51	7,79	—	16,52
Дуба-7	2	19,61	0,90	4,59	—	—	81,61	3 50	8,11	—	17,83

Название месторождений и точки отбора проб менилитовых сланцев	Количество исследованных проб	Общее содержание органического вещества в %	Выходы продуктов экстракции органическими растворителями и растворами щелочи				Выход продуктов полукоксования в %				
			Спиртобензольный битум (1:1) в %		Гуминовые вещества		На общий вес сланца				Выход смолы на органическую массу
			На сланец	На органическую массу	На сланец	На органическую массу	Полукокс	Смола	Подсмольная вода	Газ+потери	
IX. Район Манява											
Манява-2 . . .	2	23,64	1,10	4,64	1,10	4,64	85,65	1,95	6,08	6,32	8,24
Манява-3 . . .	2	22,54	1,21	5,36	0,51	2,26	82,26	8,20	5,95	—	9,76
Манява-4 . . .	2	21,51	1,10	5,11	0,61	2,84	89,73	1,45	—	—	6,75
Манява	2	9,15	0,43	4,70	0,31	3,38	93,45	Следы	5,31	—	—
X. Район Пасечна											
Пасечна 26-л .	5	27,86	1,45	5,21	0,88	3,16	84,83	5,70	7,51	1,96	20, 41
Пасечна 36-л .	5	16,58	0,82	4,95	0,51	3,08	87,71	1,49	8,29	2,51	8,99
Пасечна 44-л .	4	33,15	1,91	5,76	0,43	1,30	84,26	5,19	7,34	3,21	15,63
Пасечна 28-л .	5	32,49	1,60	4,93	0,59	1,82	81,27	6,70	8,99	3,04	20,60
Пасечна 14-л .	5	31,33	2,21	7,05	1,61	5,14	79,83	6,30	6,89	6,97	20,10
Пнюв 84-л . .	4	17,31	2,11	12,20	1,92	11,10	84,51	2,72	5,73	7,04	15,70
Пасечна 50-л .	5	23,00	1,95	8,48	1,89	8,22	85,62	2,60	4,21	7,57	11,30
XI. Район Делятин											
Микуличи-9 . .	3	29,89	1,29	4,32	0,34	1,17	80,36	4,70	6,20	8,74	16,50
Делятин-1 . .	2	19,18	—	—	—	—	—	1,08	3,51	—	5,63
Делятин-2 . .	2	15,12	0,62	4,10	0,69	4,56	86,32	Следы	3,41	—	—
Любижня-4 . .	3	7,99	0,30	3,75	0,11	1,38	89,81	Следы	2,80	—	—
Делятин-5 . .	2	10,39	0,39	3,76	Не обнаружено		92,00	1,20	4,10	2,00	17,31
Делятин-5 . .	4	13.66	0,95	4,01	0,11	0,46	85,62	2,43	5,11	—	10,25
XII. Район Выжница											
Выжница-1 . .	2	12,15	0,19	1,56	—	—	—	0,98	—	—	8,06
Выжница-2 . .	2	11,25	—	—	—	—	—	0,90	2,79	—	8,00
Выжница-3 . .	2	12,00	0,84	7,00	0,60	5,00	91,72	1,10	2,93	—	9,17
XIII. Район Свалява											
Свалява-12л . .	3	26,05	0,17	0,65	—	—	88,82	4,12	4,68	2,38	15,80
Свалява-11л . .	4	20,25	0,21	1,04	Следы	—	97,88	Следы	1,65	—	—
Свалява-14л . .	3	18,05	0,19	1,05	0,07	0,39	92,53	1,49	2,41	3,57	8,25
Свалява-33л . .	2	12,17	0,28	1,26	0,10	0,45	94,80	1,43	2,01	1,76	9,04
Свалява-32л . .	3	24,73	0,37	1,50	0,15	0,61	89,11	4,56	3,71	2,62	18,45

Название месторождений и точки отбора проб менилитовых сланцев	Количество исследованных проб	Общее содержание органического вещества в %	Выходы продуктов экстракции органическими растворителями и растворами щелочи				Выход продуктов полукоксования в %				Выход смолы на органическую массу
			Спиртобензольный битум (1:1) в %		Гуминовые вещества		На общий вес сланца				
			На сланец	На органическую массу	На сланец	На органическую массу	Полукокс	Смола	Подсмольная вода	Газ + потери	
XIV. Район Дусино											
Дусино-1 . . .	2	15,72	0,18	1,15	—	—	93,70	1,41	—	—	8,95
Дусино-12 перевал	4	13,52	0,10	0,74	Следы	—	94,45	1,10	2,51	—	8,13
Дусино-3 перевал	2	8,98	0,34	3,78	Необнаружено		96,60	Следы	3,99	—	—
Дусино-2 перевал	2	7,80	0,30	3,84	0,52	6,68	90,61	1,25	—	—	16,01
XV. Район Мартынка											
Мартынка-1 . .	2	17,88	0,21	1,17	Не обнаружено	—	96,60	0,70	1,80	0,90	4,12
Мартынка-8 . .	2	20,15	0,14	0,69	0,12	0,59	95,10	1,95	2,71	1,24	9,69
Мартынка-9 . .	2	12,00	Следы	—	0,10	0,88	—	0,95	Следы	—	—
Мартынка-3 . .	2	18,54	0,16	0,86	Не обнаружено	—	96,74	Следы	1,85	—	—
XVI. Усредненные пробы менилитовых сланцев глубинного происхождения											
Месторождение. Долина и др. (скв. № 27, глуб. 1741—2013 *м*) . . .	16	14,00	0,89	6,25	0,45	3,20	89,75	1,07	4,11	5,07	7,69
Скважина № 28 (глуб. 1837—2268 *м*) . . .	15	17,12	0,36	2,10	0,90	5,25	86,34	1,11	3,71	8,84	6,48
Скважина № 1600 (глуб. 1611—2323 *м*)	8	19,42	0,41	2,11	0,39	2,01	84,47	2,42	2,14	10,97	12,45
Скважина № 14 (глуб. 1773 *м*)	5	9,78	1,02	10,55	0,47	4,84	92,59	Следы	2,18	—	—
Скважина № 1625 (глуб. 1905 *м*) . . .	6	10,11	0,41	4,06	0,68	6,76	93,17	0,61	1,97	4,25	6,07

В иностранной и советской литературе имеются различные рекомендации по методам лабораторных исследований процесса и продуктов полукоксования. В данном случае нет необходимости приводить полный их перечень. Отметим только некоторые из них.

В иностранной литературе приводится описание лабораторных методов перегонки сланцев в стальных вращающихся ретортах [443а].

В СССР наиболее часто встречается алюминиевая реторта (ГОСТ 3738-47) с газовым обогревом, которая и вошла в стандартный метод полукоксования (ГОСТ 3168-46).

В нашей лаборатории для аналитических определений применялись микро- и укрупненные лабораторные алюминиевые реторты с загрузкой двух килограмм сланцев и с несколько улучшенными приемами улавливания продуктов перегонки. В основном все представленные образцы менилитовых сланцев были опробованы при определенном режиме сухой перегонки.

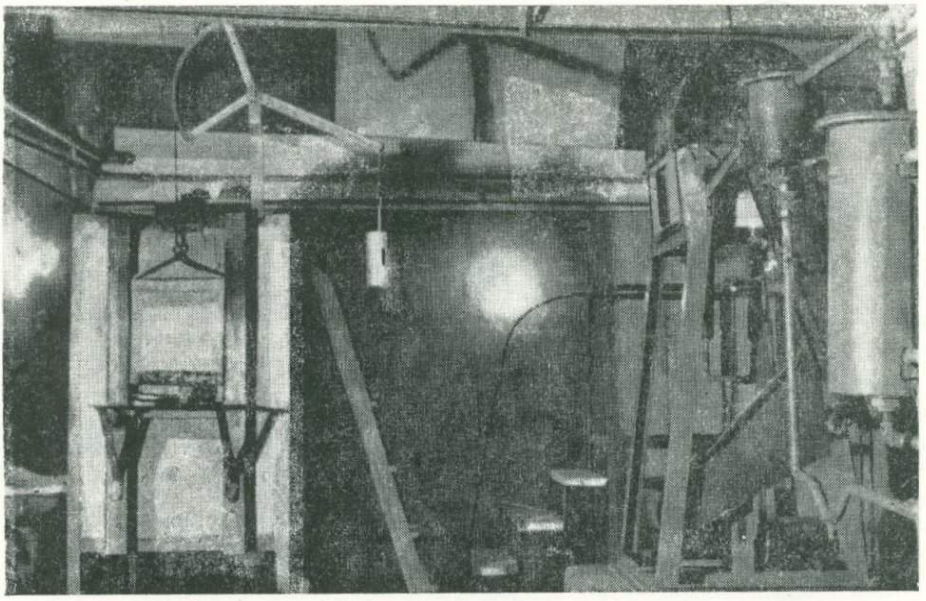


Рис. 21.

Не останавливаясь на описании режима работы, что частично показано на схеме (рис. 21, 22), укажем только, что опыт работы в нашей лаборатории на протяжении ряда лет указывает на вполне воспроизводимые выхода продуктов полукоксования и позволяет получать, в сравнительно достаточном количестве, продукты полукоксования для установления определенного комплекса технических показателей сланцев. Любопытно отметить, что все без исключения опробованные образцы различных месторождений менилитовых сланцев дают сыпучий легко выгружающийся полукокс.

В данном случае нас интересует содержание и соотношение продуктов полукоксования.

Основные результаты исследования полукоксования по отдельным месторождениям приведены в табл. 16—23. Сланцевая смола, в подавляющем большинстве случаев, представляет собой легко подвижную с характерным («ихтиоловым») запахом жидкость с удельным весом в среднем равным 0,9491—0,9212.

Весьма типичным для всех полученных сланцевых смол из различных месторождений является содержание значительного количества серы, доходящего в отдельных образцах сланцевой смолы до 7,0%.

Уже одно это свойство исключает всякую возможную аналогию между карпатской типично низкосернистой нефтью и исключительно высокосернистой смолой из менилитовых сланцев.

Следует подчеркнуть, что вообще сланцевая смола при ее фракционировке обнаруживает исключительно высокую химическую активность, выражающуюся, прежде всего, в постоянном углублении окраски первоначально бесцветных капель до желтой, оранжевой и через несколько дней почти темно-коричневой. Эти свойства являются проявлением значительной концентрации ненасыщенных и других функциональных групп, содержащих серу, азот и кислород. В этом плане не только сланцевая смола, но ни одна из изученных фракций не может быть сравнима с карпатской нефтью.

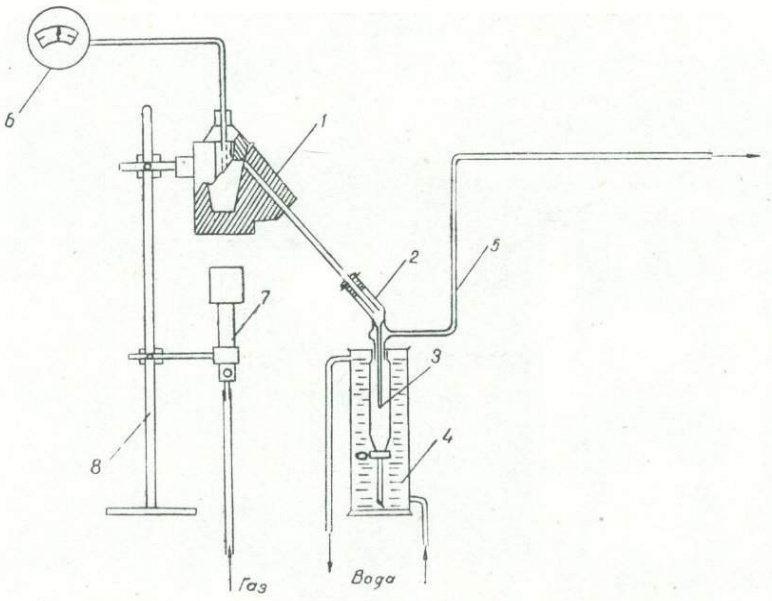


Рис. 22. Схема установки по сухой перегонке сланцев в малой стандартной алюминиевой реторте.

1 — реторта; *2* — форштос; *3* — делительная воронка; *4* — сосуд с проточной водой; *5* — отводная трубка для газа; *6* — термопара; *7* — газовая горелка; *8* — штатив.

Мы в данном случае не останавливаемся на деталях технической оценки смолы менилитовых сланцев, а отметим только, что специфика ее состава, в отличие от нефти, и, в особенности, ее высокая химическая активность позволили, после специально поставленных опытов, получить интересные пленкообразующие вещества при сочетании фталевого ангидрида и фракции сланцевой смолы. Получены также по нашей методике [66] на базе сланцевой смолы серия марок азо- и серосодержащих красителей с кубовыми свойствами.

В целом, говоря о сланцевой смоле, даже в чисто прикладном плане, необходимо подчеркнуть глубокое отличие ее свойств от свойств и технической возможности естественных нефтей и следует считать вообще большим заблуждением укоренившийся взгляд на сланцевую смолу как на некоторый аналог нефти.

Уже первые лабораторные наблюдения над смолой менилитовых сланцев показывают глубокое отличие химической природы смолы, полученной из менилитовых сланцев, от карпатских нефтей.

Не имея возможности детально изложить комплекс прикладных вопросов, мы в данной главе последовательно рассмотрим различные составные части керогена менилитовых сланцев, начиная со сланцевой

смолы и кончая продуктами экстракции различными органическими растворителями. Все эти фрагменты керогена, как известно, в том или ином плане рассматриваются как аналог карпатской нефти.

Значительный объем указанных исследований по сухой перегонке менилитовых сланцев позволил разместить их по соотношению выходов продуктов сухой перегонки в систему треугольных диаграмм (рис. 23, 24). Последние, как известно, дают возможность получить некоторые представления о характере и стадии метаморфизма органической массы горючего ископаемого [25, 38, 69, 167].

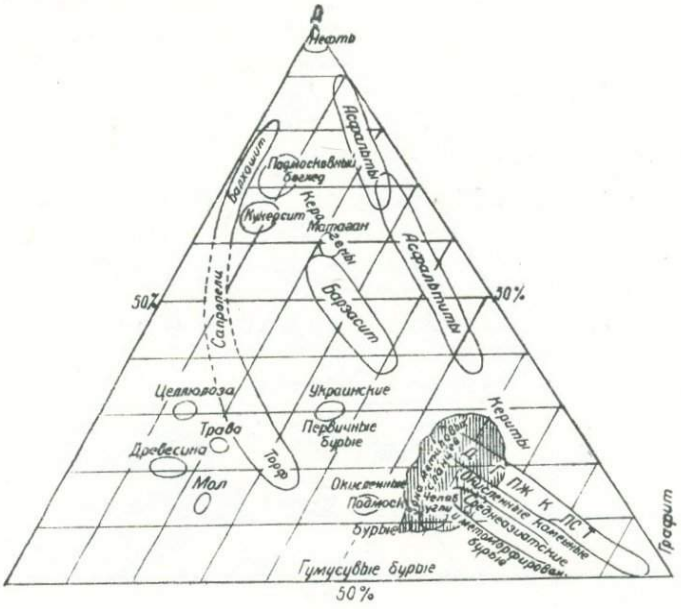


Рис. 23. Треугольная диаграмма распределения выходов кокса, смолы и газа+пирогенетическая вода менилитовых сланцев месторождения Любенцы, Синеводско-Выжне и Сколе.

Для регионального обобщения результатов полукоксования менилитовых сланцев анализ последних сведен в треугольнике диаграмм продуктов полукоксования по ряду основных месторождений: Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе, Тершов, Борислав и др.

Согласно этим данным, кероген менилитовых сланцев приведенных месторождений, как это видно из рис. 23, 24, располагается в зоне горючих ископаемых буроугольного типа.

Эти данные еще недостаточны для отнесения керогена менилитовых сланцев к буроугольной природе, однако ряд других рассматриваемых ниже показателей, в частности содержание и характер гуминовых кислот керогена и др., говорят за буроугольный характер органической массы. При всем этом нельзя думать, что огромный избыток минеральной части является безразличным для процесса преобразования керогена.

Характеристика основного химического состава сланцевой смолы приводится по совмещенным пробам сланцевой смолы отдельных вышеприведенных групп месторождений.

В каждой усредненной пробе сланцевой смолы по указанным месторождениям, кроме элементарного анализа, табл. 25, определялось содержание парафина, асфальтенов, фенолов, карбоновых кислот и органических оснований.

Весьма сжато приводим результаты определения группового состава в сланцевой смоле. Одновременно (в табл. 25) приводим средние пока-

затели элементарного состава керогена усредненных проб карпатских менилитовых сланцев.

Для каждого анализа сланцевой смолы бралась навеска из 20 *г* смолы и разбавлялась пятикратным объемом бензола. После двухчасового стояния «свободный углерод» отфильтровывался через сухой взвешенный плотный фильтр, промывался до обесцвечивания бензола и высушивался до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при 80° С. Процент «свободного углерода» колебался для различных месторождений в пределах

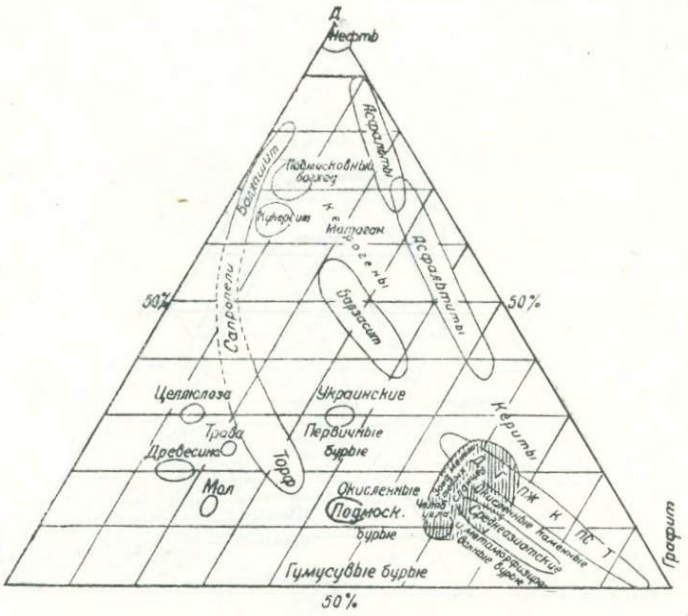


Рис. 24. Треугольная диаграмма распределения выходов кокса, смолы и газа+пирогенетическая вода менилитовых сланцев месторождения Тершов, Спас на Днестре, Недельная и Борислав.

от сотых долей до 0,7%. Раствор смолы вместе с промывным бензолом для определения органических оснований взбалтывался в делительной воронке с 10% раствором H_2SO_4 столько раз, сколько окрашивался сернокислотный слой в коричневый или бурый цвет. При этом к делительной воронке приставала черная вязкая масса, которая не извлекалась ни эфиром, ни бензолом, ни спиртом и полностью была извлечена только спиртобензолом (1 : 1), а затем дополнительно обрабатывалась. Выделенные после обработки раствора избытком едкого натра в свободном виде, органические основания извлекались эфиром.

После обезвоживания эфирной вытяжки едкой щелочью и освобождения от эфира были получены органические основания в свободном виде с характерным резким запахом. Количество их, как это видно из табл. 25, колеблется в пределах от десятых долей до единиц процентов, причем в большинстве проб их содержится больше 1%.

Далее бензольный раствор смолы подвергался извлечению карбоновых кислот взбалтыванием с 3-процентным раствором $NaHCO_3$ и дальнейшим разложением содового раствора избытком 10% H_2SO_4.

Выделившиеся органические кислоты извлекались эфиром. Эфирная вытяжка обезвоживалась продолжительным отстаиванием с прокаленным Na_2SO_4. После отгонки растворителя карбоновые кислоты также высушивались в вакуумэксикаторе до постоянного веса. Их содержание в исследуемых смолах составляет доли процента: 0,028—0,76%.

Таблица 24

Элементарный состав органического вещества менилитовых сланцев Карпатского региона

Месторождения менилитовых сланцев	Выход золы + CO_2	Элементарный состав керогена в %					Примечание
		C	H	N	S	O (по разности)	
Средняя проба по месторождениям							
Спас над Днестром . .	78,11	60,82	6,15	0,87	6,95	25,21	Средняя проба по месторождению из 8 участков района (см. стр. 77—84*)
Борислав	72,81	64,81	6,93	1,15	6,81	20,30	Средняя проба по месторождению из 9 участков
Сходница	70,23	63,83	8,10	1,64	5,91	20,52	Средняя проба из 4 участков
Любенцы	85,30	57,10	6,12	0,47	6,20	30,11	Средняя проба из 6 участков
Синеводско-Выжне . .	68,79	64,32	6,53	0,34	7,90	20,91	Средняя проба из 14 участков
Гошев—Долина . . .	81,52	60,59	7,25	—	4,84	27,32 (N+O)	Средняя проба из 5 участков
Спас на Чечве	86,14	61,18	6,15	0,24	5,72	26,71	Средняя проба из 6 участков
Дуба	80,11	58,43	8,17	1,47	7,25	24,68	Средняя проба из 4 участков
Манява	79,21	58,38	7,05	1,21	6,13	27,23	Средняя проба из 8 участков
Пасечна — Пнев . . .	72,61	59,83	6,97	1,93	6,75	24,52	Средняя проба из 4 участков
Делятин	85,30	60,22	6,15	0,43	4,15	29,05	Средняя проба из 3 участков
Выжница	86,95	61,95	6,85	1,06	30,14 S+O	—	Средняя проба из 5 участков
Свалява	83,27	59,48	8,89	—	31,63 (N+S+O)	—	Средняя проба из 2 участков
Дусино	88,43	60,09	8,21	0,45	3,68	27,57	Средняя проба из 3 участков
Мартынка	82,50	57,31	9,23	0,79	5,14	27,53	Средняя проба из 3 участков
Менилитовые сланцы, скв. № 27 (гл. 1741—2013,4 *м*)	87,71	64,13	6,15	0,34	4,12	25,26	Средние данные из 2 определений полного элементарного состава усредненных проб менилитовых сланцев указанных глубин
Менилитовые сланцы, скв. № 28 (гл. 1837—2268 *м*)	82,11	64,84	6,53	0,95	4,23	23,45	»
Менилитовые сланцы, скв. № 1600 (гл. 1611—2323 *м*)	78,23	66,05	7,31	1,12	5,40	20,12	»

* В указанных страницах текста приводится краткое описание участков месторождения отобранных проб менилитовых сланцев с характеристикой химического состава их минеральной части.

Соотношение физико-химических свойств естественных нефтей и

Месторождение	Вид горючего ископаемого и его препараты	Среднее из количества проб	Удельный вес D_4^{20}	НК°С	Фракционный состав в %			Физико-химические. Элементарный на органиче-		
					до 150°С	150—300°С	Остаток выше 300°С + + потери	С	Н	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Тершов, Спас на Днестре, Недельная и Борислав	Сланцевая смола	27	0,9583	98,6	7,3	61,80	30,9	79,81	9,12	6,2
	Естественная нефть	58	0,8599	60,8	14,1	32,2	52,7	85,11	13,92	0,29
Любенцы, Синеводско-Выжне и Сколе	Сланцевая смола	14	0,9402	99,6	4,6	67,3	28.1	78,93	8,61	6,8
	Естественная нефть	2	0,8281	65,5	17,3	32,5	50,2	85,32	13,41	0,16
Гошев-Долина, Спас на Чечве и Струтень Выжний	Сланцевая смола	19	0,9593	101,3	5,7	53,2	41,1	80,19	9,14	4,20
	Естественная нефть	9	0,8368	63,9	15,2	32,8	52,0	84,91	14,06	0,23
Дуба	Сланцевая смола	6	0,9799	106,0	4,9	54,9	40,2	81,21	9,72	5,10
	Естественная нефть	2	0,8414	70,5	30,3	22,0	47,7	85,41	13,95	0,19
Манява, Пасечна, Пнев, Делятин и Выжница	Сланцевая смола	16	0,9491	99,6	8,1	59,3	32,6	80,03	9,13	4,8
	Естественная нефть	9	0,8424	80,9	7,4	32,0	60,6	85,25	13,96	0,31
Свалява, Дусино и Мартинка	Сланцевая смола	8	0,9809	102,3	6,4	54,0	39,7	80,13	10,12	5,8
	Естественная нефть									
Сланцы глубинного происхождения из скв. № 27, 28, 1600 (глуб. 1600—2268 *м*)	Сланцевая смола	5	0,789	95,2	6,7	56,4	36,9	90,11	9,17	4,6

Примечание: Данные о средних количествах пород относятся к графам **4**, 5, 6,

Таблица 25

сланцевых смол основных месторождений Карпатского региона

ские показатели											
состав в % скую массу			Соотношения элементов		Некоторые данные химсостава в % на общую органическую массу						Примечание
N	O (по разности)	S+N+O	$\frac{C}{H}$	$\frac{C}{S+N+O}$	Содержание твердого парафина	Карбоновые кислоты	Фенолы	Органическое основание	Число омылений	Иодное число	
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
0,71	4,16	11,07	8,8	7,2	0,25	0,94	3,65	0,18	112,3	129,6	С, Н—из 5 проб, S—из 4, N——из 2, химсостав из 3 проб
0,16	0,52	0,97	6,1	87,7	6,64	0,18	След	След	—	—	С, Н—из 8 проб, S—из 38, N——из 5 проб
1,09	5,17	13,06	9,1	6,1	0,81	0,49	1,12	1,22	129,1	110,7	С, Н—из 11 проб, S—из 6, N—из 4, химсостав из 5 проб
0,27	0,84	1,27	6,3	70,6	2,19	0,25	—	—	—	—	С, Н—из 4 проб S—из 6, N — из 2 проб
(6,47)		10,67	8,8	7,8	0,18	0,90	1,95	2,10	—	—	С, Н—из 6 проб, S—из 4, химсостав из 2 проб
0,90		1,13	6,0	76,6	6,49	0,45	След	—	—	—	С, Н—из 3 проб, S—из 6
0,65	3,32	9,07	8,4	9,1	0,27	1,12	2,75	—	—	—	С, Н—из 2 проб, S, N и химсостав из 1 пробы
0,11	0,34	0,64	6,1	133,5	3,0	—	—	—	—	—	С, Н—из 2 проб, S—из 5, N——из 2 проб
(6,04)		10,84	8,9	8,0	0,72	0,92	3,65	2,52	—	—	С, Н—из 5 проб, S—из 4, N и химсостав из 1 пробы
0,14	0,34	0,79	6,1	107,8	4,04	0,50	След	—	—	—	С, Н—из 2 проб, S—из 5, N——из 2 проб
0,44	3,51	9,75	9,2	8,3	0,33	1,19	2,72	1,80	114,0	—	С, Н—из 4 проб, S—из 2, N и химсостав из 1 пробы
0,80	5,32	10,72	8,9	7,6	0,45	0,68	2,19	1,45	—	—	С, Н—из 4 проб, S—из 2, N и химсостав из 1 пробы

7, 8, и 17; по остальным графам среднее количество проб указывается в примечании.

После извлечения карбоновых кислот оставшийся бензольный раствор смолы обрабатывался 5% NaOH для определения содержания фенолов. При этом образовывались и приставали к воронке густые комья смолы, которые были извлечены отдельно при помощи спиртобензола (1 : 1).

Обработка велась столько раз, сколько щелочный раствор окрашивался в коричневый цвет. Затем из щелочного раствора фенолятов извлекались растворенные в них нейтральные масла эфиром, после чего раствор фенолятов разлагался избытком 10% H_2SO_4.

Выделившиеся фенолы в несколько приемов извлекались эфиром, эфирный раствор высушивался прокаленным Na_2SO_4. После отгонки растворителя фенолы высушивались в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Содержание их в исследуемых смолах от 0,9 до 3,7. Известно, кстати, из работ Х. Г. Раудсеппа [233а], что этот метод, в приложении к смоле эстонских сланцев, не дает исчерпывающего выделения из смолы фенолов и что последних имеется в сланцевой смоле значительно больше, но в связанном виде. Однако, специальных исследований по увеличению выхода фенолов в наших смолах не ставилось. Отметим только, что отдельные группы из выделенных фенолов были формальдегидом кондесированы и вовлечены в синтез специальной группы азокрасителей по разработанной нами методике [66а].

После извлечения фенолов бензольный раствор смолы промывался водой до нейтральной реакции, обезвоживался прокаливанием Na_2SO_4 и затем, с помощью серий последовательных операций, главным образом, методами селективного растворения, было определено процентное содержание парафина, асфальтенов, силикагелевых смол и масел.

Как видно из табл. 25, процентное содержание парафина в смоле колеблется в пределах от 1 до 4% и занимает среднее положение между содержанием парафинов в эстонских сланцах — 8,7%, по данным Я. И. Хисина [301, 301а], и содержанием парафина в каширских сланцах Куйбышевской области — 1,5%.

Следует отметить, что характер продуктов полукоксования, равно как и их физико-химические свойства, в пределах одного и того же месторождения дают довольно точно воспроизводимые результаты. Как мы видели выше, то же самое отмечается для минеральной части сланцев.

Важной частью продуктов сухой перегонки менилитовых сланцев является также подсмольная вода, горючий газ и полукокс. К характеристике последнего, как уже указывалось, мы полагаем еще вернуться при дополнительной оценке минеральной части сланцев. Отметим только, что название «полукокс» (как вообще для сланцев) в определенной мере следует считать условным ввиду большого содержания минеральной части в нем.

Что касается результатов исследования подсмольной воды и газа, то результаты их анализа мы в данной главе не приводим и только даем в сводной табл. 16—23 их общий выход. Укажем только, что менилитовые сланцы различных месторождений в среднем дают 20—30 *л* газа на 1 *кг* сухого сланца. Основные данные по составу газа определены на аппарате ВТИ по месторождениям Синеводско-Выжне, Пасечна и Сколе. В среднем состав газа характеризуется следующими показателями: CO_2+H_2S — 20—23%, C_nH_{2n} — 25—28%, C_nH_m — 15—20%, H_2 — 3,4—3,9%, CO — 2—3% и др.

Приводим также данные по характеристике смолы полученной из ряда кернов менилитовых сланцев, соединенных из ряда скважин (скв. № 28, 27, 1600). Интересно при этом отметить, что в принципе природа сланцевой смолы, как видно из табл. 25, в общем укладывается в рамки характеристики всех остальных проб менилитовых сланцев.

В результате большого и как известно, весьма трудоемкого исследо-

вания химического состава сланцевых смол указанных месторождений менилитовых сланцев, удалось получить определенные представления о химической природе этих продуктов по сравнению с карпатской нефтью с одной стороны и с сланцевыми смолами других месторождений.

Элементарный состав и, в том числе, содержание серы, групповой химический состав и другие показатели сланцевых смол (табл. 25), как и следовало ожидать, оказались глубоко отличными от всех типов карпатских нефтей.

Данные по характеристике естественных нефтей района Тершов, Спас над Днестром, Недельная и Борислав представлены пробами 58 вышерассмотренных индивидуальных нефтей (табл. 9—10), а менилитовые сланцы усредненной пробой сланцевой смолы. Как видно из примечаний в таблице 25, усредненные данные относятся к графам 5, 6, 7, 9 и 16, а по остальным показателям — содержанию углерода, водорода, азота — данные по химической характеристике количества проведенных определений отмечаются в графе 23.

Уже из первого сопоставления данных по удельным весам естественных нефтей и сланцевых смол видно, что они значительно отличаются, причем сланцевая смола во всех случаях тяжелее карпатских естественных нефтей. То же можно отметить и для показателей фракционного состава. В подавляющем большинстве случаев содержание твердого парафина естественных нефтей Карпатского региона выше по сравнению с содержанием твердого парафина сланцевых смол. Если для сланцевых смол содержание твердого парафина не поднимается выше 0,81% на смолу по месторождениям Любенцы, Синеводско-Выжне и Сколе, то по этому же месторождению в нефти содержание парафина не падает ниже 2,19%. Однако наиболее уверенное представление о глубоком отличии химической природы карпатских нефтей от сланцевой смолы дает характеристика их основного группового химического состава, так, например, данные по элементарному составу показывают резкое отличие содержания водорода. Во всех приведенных карпатских нефтях содержание водорода колеблется в весьма узких пределах от 13,41 до 14,06% в то время как в сланцевой смоле содержание водорода не поднимается выше 10,12%.

Весьма типично для сланцевых смол высокое содержание серы, в среднем в пределах от 4,2 до 6,8% и выше. Между тем, как уже известно, из вышеприведенного анализа всех основных групп карпатских нефтей, последние характеризуются весьма низким содержанием серы — десятые доли процента. Общее содержание суммы S+N+O и их соотношение с углеродом является особо ярко выраженными показателями различия природы карпатских сланцевых смол и естественных нефтей. Так, например, для последних сумма S+N+O достигает 1,13% (нефти месторождения третьей группы — Гошев—Долина и др.), в то время как сумма S+N+O для сланцевых смол не встречается ниже 9,07%. Наиболее резко отличие в природе сланцевых смол и естественных нефтей выражено в показателях соотношения C/S+N+O. Последние для нефтей выражаются цифрой свыше 100 и больше единиц, а C/S+N+O, например, для нефтей района Дуба (4-я группа) равно 133,5, между тем C/S+N+O для сланцевых смол ни в одном случае не достигает цифры, равной 10. Сумма S+N+O, а также соотношения C/H и C/S+N+O и др. Показатели выражены в ряде графиков (рис. 25, 26, 27), позволяющих наглядно проследить глубокое отличие физико-химической природы сланцевой смолы карпатских сланцев самых тяжелых фракций нефти. Данные химического группового состава и, в частности, содержание фенолов, оснований и показатели ненасыщенности (иодные числа по Гюблю не ниже, 123) также характеризуют глубокое отличие химической природы смолы от естественной нефти, что, кстати, также требует принципиально отличные приемы их переработки по сравнению с естественной нефтью. Отметим,

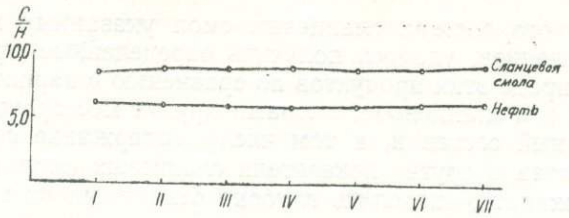


Рис. 25. Диаграмма зависимости C/H в сланцевой смоле и нефти месторождений Карпатского региона.

I — Дуба; *II* — Тершов, Спас на Днестре, Недельная и Борислав, *III* — Гошев, Долина, Спас на Чечве; *IV* — Манява, Пасечна, Пнев, Делятин, Выжница; *V* — Сланцы глубинного происхождения. *VI* — Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе; *VII* — Свалява, Дусино, Мартынка.

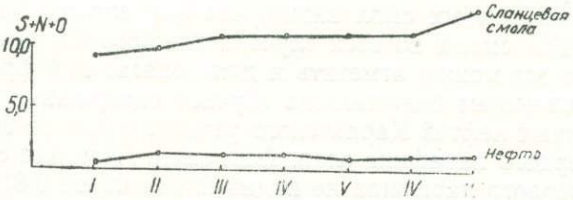


Рис. 26. Диаграмма зависимости S+N+O в сланцевой смоле и нефти различных месторождений Карпатского региона.

I — Дуба; *II* — Свалява, Дусино, Мартынка. *III* — Гошев, Долина, Спас на Чечве и др..; *IV*—Сланцы глубинного происхождения; *V*—Манява, Пасечна, Пнев; *VI* — Тершов, Спас на Днестре, *Vii* — Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе.

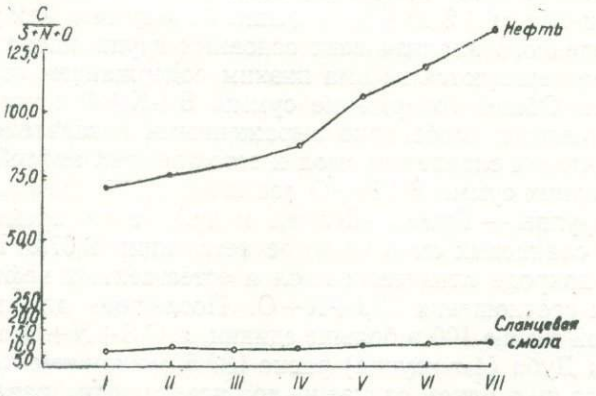


Рис. 27. Диаграмма зависимости C/S+N+O в сланцевой смоле и нефти различных месторождений Карпатского региона.

I — Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе; *II* — Гошев, Долина, Спас на Чечве; *III* — Сланцы глубинного происхождения; *IV* — Тершов, Спас на Днестре, Недельная, Борислав; *V* — Манява, Пасечна, Пнев, Делятин; *VI* — Свалява, Дусино, Мартынка; *VII* — Дуба.

что те незначительные данные, которые удалось накопить по характеристике продуктов полукоксования усредненных глубинных проб менилитовых сланцев (группа 7), свидетельствуют о весьма близкой их природе по разрезу. Мы привели данные по характеристике сланцевой смолы для более полной картины оценки природы менилитовых сланцев с точки зрения их отношения к общей проблеме генезиса карпатских нефтей и характеристики химической природы сланцев в целом.

Что касается вопросов генетических соотношений последних и естественной нефти, то, как известно, среди геологов-нефтяников и геохимиков более популярным является представление о генетической связи между экстрагируемой частью керогена и нефтью.

Перейдем к изложению основных результатов исследования органической массы керогена методами экстракции и хроматографического разделения.

Физико-химическая характеристика продуктов экстракции менилитовых сланцев

В данном разделе мы приводим результаты экспериментальных наблюдений, выполненных на протяжении ряда лет в нашей лаборатории, по экстракции различными органическими растворителями менилитовых сланцев перечисленных выше месторождений (табл. 16—23). Теоретическая сторона вопросов, связанных с процессами экстракции, нами рассмотрена раньше и при этом выявлен характер получающихся в процессе экстракции битуминозных веществ. Напомним только, что последние, согласно всему вышеприведенному материалу, вероятнее всего являются продуктами определенных превращений исходного керогена и что в таком случае следует говорить не о содержании, а о выходе битуминозных веществ.

В данном комплексе лабораторных наблюдений, прежде всего, требовалось установить на большом количестве проб физико-химическую характеристику той части керогена менилитовых сланцев, которая больше всех остальных ее фрагментов, и в том числе рассматриваемой выше сланцевой смолы, может быть признана аналогом или «потенциальным аналогом» карпатской нефти.

Кроме общих определений выходов битуминозных веществ по всем остальным месторождениям менилитовых сланцев, были поставлены опыты по накоплению и химическому исследоеванию битуминозных веществ.

По отдельным, специально отобранным партиям и серии совмещенных проб менилитовых сланцев было проведено хроматографическое разделение продуктов экстракции с целью выявления углеводородных фрагментов, о которых шла речь в общетеоретической части.

Битуминозные вещества и их фракции после освобождения от растворителей подвергались исследованию, главным образом, элементарного состава: углерода, водорода, серы, азота и кислорода (по разности), определению отдельных функциональных групп, иодных чисел по Гюблю, кислотных и чисел омыления. Весь этот комплекс физико-химических свойств экстрагированных битумов также сопоставлялся со свойствами естественной нефти.

Первые отобранные партии были из Бориславского месторождения, затем из Сходницы и Синеводска, а в последующие годы исследованием были охвачены все упоминавшиеся месторождения менилитовых сланцев Советских Карпат (табл. 16—23).

Количество и характер привлеченных для экстракции растворителей на первых этапах исследования были различными. Данное наблюдение имело целью выявление общей картины процесса экстракции, продолжительности и выхода продуктов экстракции в зависимости от раствори-

теля. Результаты этих наблюдений с различными растворителями базируются только на исследовании менилитовых сланцев месторождения Борислав, Сходница и Синеводско-Выжне.

Из всех испытанных растворителей при прочих равных условиях максимальные выхода битуминозных веществ дает хлороформ, четыреххлористый углерод и пиридин, наименьшие выхода битуминозных веществ получаются при растворителях — углеводородах: бензол, петролейный эфир и гептан. Эти данные, в частности данные по бензолу, значительно отличаются от данных, приведенных в сводной таблице А. Ф. Добрянского [82]. В последней, например, для бензола можно встретить выхода битуминозных веществ, равные 2,23, 3,0 и до 3,2% в то время, когда по менилитовым сланцам для бензола у нас выше 0,3—0,5% не обнаружено.

По чисто техническим причинам мы не останавливались при дальнейших массовых определениях на пиридине и других аналогичных растворителях, а работали, главным образом, с постоянной смесью спиртобензола (1 : 1), которая является в какой-то мере, общеупотребительной экстрагирующей смесью и позволяет в дальнейшем сравнивать полученные результаты. Для отдельных же специальных операций по экстракции нами применялись комбинированные смеси растворителей, что будет описано отдельно.

Экстракция проводилась в аппаратах Сокслета на стандартных шлифах. В отдельных аппаратах был приспособлен стеклянный отводик из аппарата, и конец экстракции устанавливался при достижении постоянного коэффициента преломления растворителя. В основном же операция экстракции заканчивалась при полном обесцвечивании растворителя.

Можно также упомянуть, что еще в 1948 г., т. е. задолго до публикации упомянутых работ П. Смита по экстракции и хроматографическому разделению битума, нами были проведены экстракции по аналогичной методике с вышеперечисленными растворителями. В данном случае мы приводим дополнительные исследования продуктов экстракции карпатских сланцев, проведенных по методике, аналогичной методике П. Смита, целью которых была как уже указывалось, проверка наличия углеводородов.

При характеристике продуктов экстракции методом чистого люминесцентного анализа убедительных данных в этом плане нам получить не удалось. Больше того, опыты по сопоставлению продуктов экстракции менилитовых сланцев, торфа и бурых углей по данным люминесцентных характеристик в самых различных концентрациях битумов не позволили составить хотя бы качественную дифференцированную оценку.

Поэтому в дальнейшем мы все свои наблюдения над битумом стремились развивать на основании методов, позволяющих получить конкретные результаты при сопоставлении природы экстрагированных сланцевых битумов и карпатской нефти.

В сводных табл. 16—23 приведены данные по разным физико-химическим параметрам, в том числе по выходу битуминозных веществ, для всех исследованных образцов менилитовых сланцев по всем месторождениям Советских Карпат. Указанная табл. 16—23 показывает, что практически все исследованные образцы дают при экстракции то или иное количество битуминозных веществ, выхода которых колеблются для сланцев из различных месторождений в весьма широких пределах — от долей до единиц процентов.

При этом следует подчеркнуть, что в пределах одного и того же месторождения сланцев химический состав и выход битуминозных веществ довольно однотипен.

Ниже мы подробно рассмотрим каждую из выделенных составных частей керогена в плане сравнения ее химической природы с природой естественной нефти.

Мы уже отмечали, что в плане исследуемой нами проблемы возможной генетической связи между керогеном менилитовых сланцев и карпатской нефтью установление химической природы битуминозных веществ, в данном случае экстрагированных спиртобензолом (1 : 1), представляет большой интерес, так как именно в них можно было бы видеть остаток мигрировавшей из этих сланцев нефти, согласно вышерассмотренным теориям нефтеобразования.

При всех обстоятельствах, будучи теоретически наиболее близкой по своим физико-химическим свойствам к нефти, по сравнению со всей остальной частью керогена, эта составная часть должна отразить в своем химическом облике хотя бы какие-либо следы действия процессов, определявших переход керогеновой органики в нефть, если таковые процессы имели место. Однако при проведении такого рода работ, исследователь, как известно, сталкивается с большими трудностями, прежде всего, вследствие крайне ограниченного количества извлекаемых битуминозных веществ.

Эти трудности могут быть преодолены двумя путями: либо накоплением по родственным (в геохимическом отношении) месторождениям битуминозных веществ с совмещением соответствующих серий экстрактов или накоплением крупных специальных партий битуминозных веществ по одному или нескольким месторождениям с последующим их исследованием. Учитывая важность и ответственность этих вопросов, мы шли двумя независимыми друг от друга путями накопления и исследования битуминозных веществ.

Кроме общей оценки выходов битуминозных веществ по всем пробам, для суждения об их отношении к нефтям соответствующих месторождений экстрагируемые битуминозные вещества были совмещены по отдельным упомянутым группам месторождений менилитовых сланцев, тяготеющим к тому или иному месторождению нефти, т. е. по такому же принципу, как была рассмотрена сланцевая смола. При этом было получено по 60—85 *г* битуминозного вещества на каждую группу месторождений сланцев.

Следует заметить, что полученные спиртобензольные экстракты (в соответствующей степени и при других растворителях) во время, и в особенности, после отгонки растворителя постоянно меняют свои свойства: увеличивают вязкость, постепенно становятся хрупкими и со временем теряют способность полностью растворяться в тех же растворителях, которыми были извлечены. Это также говорит о глубоком процессе превращения продуктов экстракции битуминозных веществ, что весьма сильно напоминает свойства фракции сланцевой смолы. В этом отношении отличаются, как уже отмечалось, битуминозные вещества, экстрагированные из менилитовых сланцев отдельных месторождений Закарпатья, где минеральная часть характеризуется более высоким содержанием карбонатов (месторождение Дусино, Мартынка). В этом случае битум весьма стабильный, легко подвижный и месяцами в лаборатории сохраняет сравнительно постоянную консистенцию.

Весьма часто при экстракции спиртобензолом, бензолом и другими растворителями выпадают красивые ленточные кристаллики элементарной серы.

Рассмотрим некоторые из наблюдений по характеристике экстрагированных битумов в том же плане, как это было сделано выше в отношении сланцевой смолы.

Для сопоставления свойств экстрагированных битуминозных фракций, извлеченных из керогена с природой естественной нефти существуют, вообще говоря, не столь большие возможности в химическом плане. Как уже отмечалось, весьма широко привлекаются данные по элементарному составу и ряду других физико-химических показателей.

Таблица 26

Соотношение физико-химического состава спиртобензольного битума менилитовых сланцев и естественных нефтей Карпатского региона

Месторождение	Вид горючего ископаемого	Физико-химические показатели								
		Элементарный состав в % на органическую массу						Соотношение элементов		Среднее из количества проб
		C	H	S	N	O (по разности)	S+N+O	C/H	$\frac{C}{S+N+O}$	
Тершов, Спас над Днестром, Недельная и Борислав	Естественная нефть	85,11	13,92	0,29	0,16	0,52	0,97	6,1	87,7	C, H—8, S—38, N—5
	Спиртобензольного битума (1:1) керогена менилитовых сланцев	74,22	8,93	7,90	1,19	7,76	16,85	8,3	4,4	C, H—6, S—4, N—2
Любенцы, Синеводско-Выжне, и Сколе	Естественная нефть	85,32	13,41	0,16	0,27	0,84	1,27	6,3	70,6	C, H—4, S—6, N—2
	Спиртобензольный битум (1:1)	75,61	7,95	6,81	0,77	8,86	16,44	9,4	4,6	C, H—8, S—4, N—3
Гошев, Долина, Спас на Чечве и Струтень Выжний	Естественная нефть (1:1)	84,91	14,06	0,23	0,90	0,90	1,13	6,0	76,6	C, H—3, S—6
	Спиртобензольный битум	76,00	8,02	4,11	1,01	10,86	15,98	9,4	4,7	C, H—5, S—3, N—2
Дуба	Естественная нефть	85,41	13,95	0,19	0,11	0,34	0,64	6,1	133,5	C, H, S—3, N—1
	Спиртобензольный битум (1:1)	75,42	8,91	4,95	0,91	12,81	18,67	8,1	3,8	C, H—5, S—2, N—2
Манява, Пасечна, Пнёв, Делятин и Выжница	Естественная нефть	85,25	13,96	0,31	0,14	0,34	0,79	6,1	107,8	C, H—2, S—5, N—2
	Спиртобензольный битум (1:1)	80,82	8,99	4,15	0,11	5,93	10,19	8,9	7,9	C, H—5, S—5, N—3
Свалява, Дусино и Мартинка	Естественная нефть	Нефть отсутствует								
	Спиртобензольный битум (1:1)	81,21	9,49	3,92	5,21	9,30	9,30	8,4	8,7	C, H—7, S—5, N—4
Сланцы глубинного происхождения	Спиртобензольный битум (1:1)	80,82	8,69	3,75	6,45	10,49	10,49	9,3	7,7	C, H—2, S—2, N—2

В сводной табл. 26 соотношения физико-химических свойств экстрагированных (спиртобензольных 1 : 1) битумов из различных месторождений менилитовых сланцев Карпатского региона и нефтей соответствующих месторождений отражены некоторые из основных показателей их химических свойств. Как уже отмечалось выше, районирование усредненных проб битуминозных веществ проводилось по соответствующим нефтяным районам.

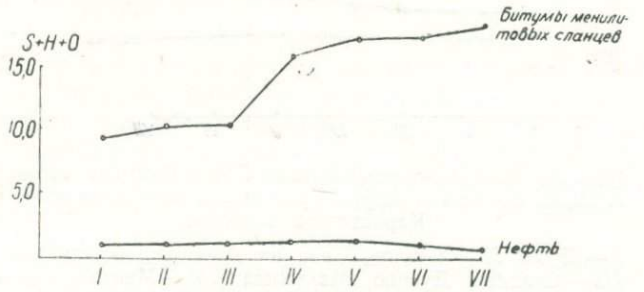


Рис. 28. Диаграмма зависимости S+N+O битумов менилитовых сланцев и нефтей различных месторождений Карпатского региона:

I — Свалява, Дусино, Мартынка, *II* — Манява, Пасечна, Пнев, Делятин, *III* — Сланцы глубинного происхождения; *IV* — Гошев, Долина, Спас на Чечев; *V* — Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе; *VI* — Тершов, Спас на Днестре, Недельная, Борислав.

Отдельно были выделены пробы района Закарпатья и пробы глубинного происхождения (6 и 7 группы). В вышеприведенных таблицах мы приводим данные их элементарного состава и соотношение отдельных групп элементов по такому же принципу, как это было сделано выше в отношении сланцевой смолы. Добавим, однако, что в данном случае битумы и нефти практически полностью лишены золы, и показатели элементарного состава дают более точные данные для их сопоставления. Поэтому не перегружая текст и таблицы другими данными, имеющимися в нашем распоряжении, мы рассмотрим только характеристику содержания углерода, водорода, серы, азота, кислорода и суммы S+N+O, а также соотношение соответствующих элементов C/H и C/S+N+O.

Каждый из показателей представлен рис. 28, 29 и 30. Анализ приведенных данных показывает весьма отчетливое отличие ряда показателей типичных нефтяных битумов и битумов, экстрагированных спиртобензолом (1 : 1) из керогена. Особо резкая грань проходит в ряде этих битумов по показателям суммы S+N+O и соотношения элементов C/H и C/S+N+O. Для нефтей всех карпатских месторождений S+N+O оно не поднимается выше 1,27% и колеблется в основном в пределах от 0,64 до 1,27%, в то время как для указанного битума сумма элементов S+N+O не снижается ниже 9,30% (кероген с карпатских менилитовых сланцев) и колеблется в основном в пределах от 9,30 до 18,67% на органическую массу.

Весьма убедительным показателем по характеристике соотношений рассматриваемых рядов естественных битумов Карпат является соотношение C/H и C/S+N+O. Так, например, для C/H нефти не дают показателей выше 6,3 и колеблются в пределах от 6,1 до 6,3, в то время как для сланцевых битумов показатель для C/H не снижается ниже 8,1 и колеблется в пределах от 8,1 до 9,4. Особенно отчетливо выступают эти различия для нефтяного битума и спиртобензольного керогена, как и следовало ожидать при сопоставлении показателей C/H и C/S+N+O.

Для карпатских нефтей этот показатель не снижается ниже 70,6 и достигает, например, в районе Дуба 135,1, в то время как спиртобензольные битумы менилитовых сланцев дают для соотношения C/S+N+O показатели не выше 8,7, а в основном колеблются в пределах 4—6. Весьма наглядно эти отличия выступают на рис. 28—30.

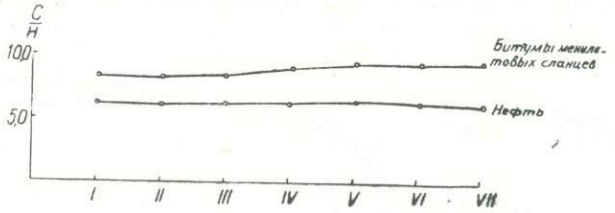


Рис. 29. Диаграмма зависимости C/H в битумах менилитовых сланцев и нефтей различных месторождений Карпатского региона:

I — Дуба; *II* — Тершов, Спас на Днестре, Недельная; *III* — Свалява, Дусино, Мартынка; *IV* — Манява, Пасечна, Пнев, Делятин; *V* — Сланцы глубинного происхождения; *VI* — Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе; *VII* — Тершов, Долина, Спас на Чечве.

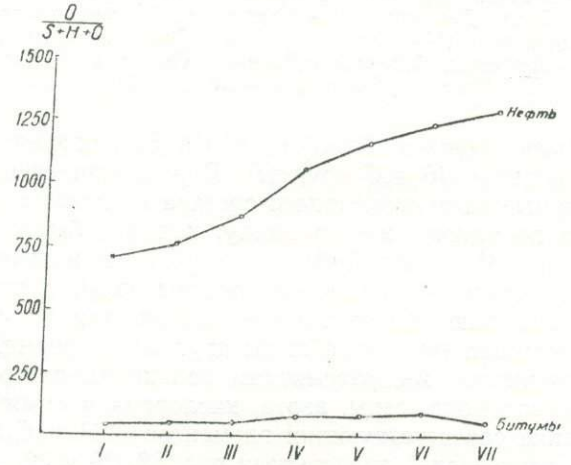


Рис. 30. Диаграмма зависимости C/S+N+O в битумах менилитовых сланцев и нефти различных месторождений Карпатского региона:

I — Любенцы, Синеводско-Выжне, Сколе; *II* — Гошев, Долина, Спас на Чечве, Струтен-Выжний; *III* — Тершов, Спас на Днестре, Недельная, Бориславъ; *IV* — Манява, Пасечна, Пнев, Делятин; *V* — Сланцы глубинного происхожд.; *VI* — Свалява, Дусино, Мартынка; *VII* — Дуба.

Любопытно отметить, что максимальное содержание водорода падает на кероген сланцев, где минеральная часть сланцев характеризуется резким повышением содержания карбонатов.

Из всего приведенного комплекса данных элементарного анализа и соотношения отдельных элементов и групп элементов в сланцах и в нефти видно, что их химическая природа резко отлична и трудно усматривать какую-либо генетическую связь керогена менилитовых сланцев с карпатской нефтью. Приведенный материал позволяет также утверждать, что кероген менилитовых сланцев относится к типичным буроугольным фор-

мам органического вещества и уже в этом резко отличен по своей химической природе от нефтяного цикла.

Отметим также, что данные по аналогичным исследованиям битумов, экстрагированных из менилитовых сланцев глубинного происхождения, не обнаружили принципиальных отличий как по характеру элементарного состава, так и по показателям приведенных соотношений C/H и C/S+N+O. Можно также еще раз отметить, в связи с сопоставлением химической природы битумов и нефти, что органическая масса последних по своему элементарному составу, как это видно из табл. 26, по всем основным месторождениям и геологическим горизонтам (см. табл. 26, рис. 28, 29, 30), в основном является достаточно ровной и выдержанной, между тем как характер битуминозных веществ керогена в различных месторождениях менилитовых сланцев заметно различен. Это в особенности видно по показателям содержания серы. Содержание серы во всех карпатских нефтях колеблется, как уже указывалось, в весьма узких пределах 0,19—0,31% и не поднимается выше 0,5% на нефть, в то время как содержание серы в керогене, равно как и серы в сланцевой смоле и в битуме различных месторождений, весьма высокое. Можно также отметить, что карпатские нефти по всем стратиграфическим горизонтам проявляют одинаковую, если можно так выразиться, неоднотипность в отношении целого ряда показателей по различным стратиграфическим горизонтам. Это отчетливо видно из серии приведенных графиков модальности зависимости содержания парафина, удельного веса, фракционного состава и др. от стратиграфических горизонтов. Тут же отметим, что эта неоднотипность в одинаковой степени характерна и для менилитовых серий. Между тем все карпатские нефти характеризуются низким содержанием серы.

Весь рассмотренный материал по исследованию битума менилитовых сланцев свидетельствует о его глубоком отличии от химической природы естественной карпатской нефти. Однако эти пробы относятся только к фракциям спиртобензольного (1 : 1) битума, составляющего, как известно, от десятых долей до 1% от общего веса сланца. Весьма важно было проследить за дальнейшим разделением этого битума в плане выявления более узких фракций, в частности, методами хроматографии.

Из вышерассмотренного материала видно, что в подавляющем большинстве случаев спиртобензольный битум представляет собой сложную и высоко активную смесь органических субстанций, непрерывно меняющихся и уплотняющихся в силу большой ненасыщенности и значительной концентрации разнообразных функциональных (кислородо- серо- и азотосодержащих) групп. Об этом говорит не только специфичный элементарный состав, характер кислотных чисел, иодных чисел и др. физико-химические показатели, но и общая, резко выраженная нестабильность этих битуминозных веществ, обнаруживающихся при постоянном наблюдении над изменением их свойств в лабораторной практике, потеря первоначальной способности растворяться в органических растворителях, изменение иодного числа, резкое увеличение вязкости до полного превращения в твердые, хрупкие, глубоко окрашенные вещества — все это подтверждает предположение, что экстрагированные битуминозные вещества не являются результатом просто процесса выделения — десорбции из общей массы керогена битуминозных веществ, в данном случае спиртобензольных. Вероятнее всего, как это подробно рассмотрено в первой части, в процессе экстракции керогена идет процесс своеобразного разрушения керогена, а битуминозные вещества являются продуктами этой деструкции и в связи с этим, весьма отчетливо обнаруживают вышеприведенные свойства ненасыщенности и высокой химической активности, выражающиеся в их постоянном превращении.

Уместно будет здесь привести некоторые дополнительные литератур-

ные данные об исследовании влияния органических и минеральных добавок на свойства каменных углей в пластическом состоянии. Л. М. Сапожников и И. Н. Николаев [245] доказывают наличие активного взаимодействия между угольным веществом и легкими фракциями антраценового масла, обуславливающего иные пластические свойства угля. Происходит, как замечает Л. М. Сапожников, «оживление пластометрической кривой угля» при добавлении к нему, например 15% фракции антраценового масла. «Если бы добавленное к углю масло оставалось в состоянии просто механической примеси, оно целиком отогналось бы до достижения углем этой температуры (температуры размягчения угля. — И. Г.), не оказав никакого действия на его способность к вспучиванию», и далее Л. М. Сапожников замечает, что «очевидно, фракция антраценового масла вступила с углем в значительно более сложную смесь».

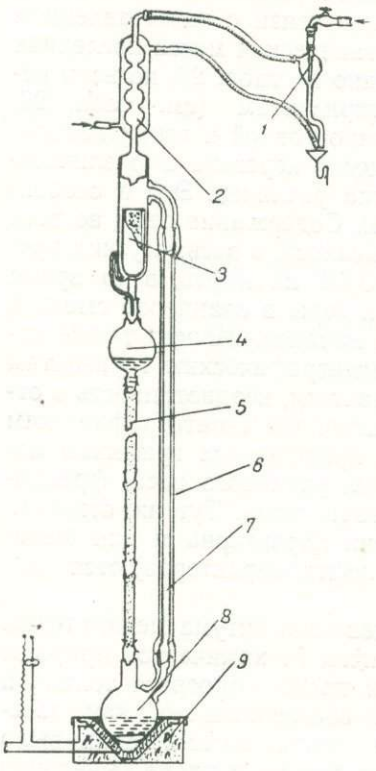


Рис. 31. Хроматосокслет:

1 — водоструйный вакуум-насос; *2* — шариковый холодильник; *3* — аппарат Сокслета с патроном; *4* — шарик хроматографической колонки; *5* — хроматографическая колонка (сборная на шлифах); *6* — термоизоляция; *7* — Трубка для паров растворителя; *8* — колба для отгона растворителя; *9* — колбонагреватель с реостатом.

Все эти данные полностью согласуются с нашими результатами и выводами о характере процессов экстракции битуминозных веществ из керогена органическими растворителями.

Отметим также, в связи с этим, некоторые данные разведывательных опытов по качественной оценке наблюдений над процессом экстракции битуминозных веществ из керогена с одновременным хроматографированием продуктов экстракции в сконструированном нами небольшом аппарате («хроматосокслет», рис. 31). Задачей этих опытов было обнаружить (качественно) продукты экстракции сланцев в момент их образования. Для этого была проделана операция по комбинированному экстрагированию и хроматографированию в указанном аппарате. Из ряда проведенных наблюдений удалось зафиксировать в видимом и, в особенности, в ультрафиолетовом облучении, целую колонку различной глубины окраски, от светло-желтых до темно-коричневых цветов вещества. В то время, как опыты по вторичному хроматографическому разделению битумов такой картины ни в одном случае не давали. Несмотря на чисто качественный характер этих опытов, в дополнение к общей характеристике свойств экстрагированных битумов, они позволяют утверждать глубоко деструктивный характер процесса экстракции керогена.

Именно в силу этих причин, т. е. — ненасыщенность, своеобразно деструктивный характер формирования экстрагируемых битуминозных веществ определяет большую неустойчивость и постоянное превращение этих производных по сравнению с естественной нефтью, на что было обращено внимание выше. Во всяком случае пока нет никаких оснований говорить о какой-либо близости в химической природе карпатской нефти и сланцевого битума. В данном случае речь шла о сопоставлении с есте-

ственной нефтью всего общего состава спиртобензольного битума керогена. В плане проводимых нами работ весьма важно было выяснить наличие и охарактеризовать природу составных нейтральных частей битума, т. е. попытаться выявить «углеводородную группу». Работа в этом плане была нами в свое время (1948 г.) начата с помощью различных комбинаций органических растворителей и хроматографического разделения и исследования отдельных фракций битума.

Некоторые результаты наблюдений по характеристике битуминозных веществ сланцев нами в свое время опубликованы в ряде работ [215, 219], в которых показано, что самые узкие бензольные фракции характеризуются весьма значительным содержанием серо,- азото- и кислородосодержащих соединений.

Уместно отметить, что наши данные в сущности не отличаются от данных, известных до наших работ по экстракции и характеристике битуминозных веществ, извлекаемых их других осадочных пород, в частности битумов, извлеченных В. А. Успенским, А. С. Чернышевой и В. А. Мандрикиной [282] из горючих сланцев, мергелистых пород и известняков.

Однако в указанных работах аналогичные узкие фракции именуются «углеводороды» в кавычках, между тем, как в этих «углеводородах» по их данным содержание кислорода доходит до 2,62, 3,00, 4,21 и 4,31% (там же — [282], стр. 95). Но если в работе упомянутых авторов эти «углеводороды» все же фигурируют в кавычках, то, как мы заметили выше, у других эти кавычки уже отсутствуют и при этом [176] сравнение соотношения С/Н в экстрагируемых битумах и нефти ведется просто без учета содержаний кислорода, серы и азота.

Учитывая эти неопределенные литературные сведения в смысле оценки содержания углеводородов в составе сланцевых битумов, а также новые данные, опубликованные в вышерассмотренной работе П. Смита, и, наконец, то огромное значение, которое придается этим углеводородам в свете всей проблемы генезиса нефти, мы продолжали наши работы по дальнейшему исследованию природы экстрагированных битумов с привлечением хроматографических исследований.

Известно, что хроматографический метод разделения и анализа самых сложных природных и синтетических веществ получил в последние десятилетия весьма большое развитие. Метод, открытый нашим соотечественником М. С. Цветом свыше полувека тому назад [303], все шире привлекается для исследования природы нефтяных битумов.

Весьма перспективным является термодиффузионный метод выделения индивидуальных веществ, получивший в последние годы широкое распространение в зарубежной лабораторной практике [437а].

Наиболее полно в приложении к исследованиям группового химического состава нефтяных фракций (не естественной нефти) эта методика разработана Г. С. Ландсбергом и Казанским Т. М. [162].

Нельзя, однако, не отметить, что, несмотря на наличие огромной литературы в области развития хроматографических методов исследования сложных органических смесей и, в частности, литературы по классификации хроматографических методов [51 и др.], мы располагаем сравнительно ограниченными исследованиями по «холодному» разделению естественных (а не продуктов фракционированной разгонки) битумов.

Здесь мы сталкиваемся с большими трудностями в отношении выбора оптимальных условий работы адсорбционных колонок, выбора методики подготовки адсорбентов, растворителей, элюзитов и т. п. Ниже мы кратко остановимся на результатах хроматографического разделения битумов керогена карпатских менилитовых сланцев и естественной нефти.

В наших работах нас интересовала, главным образом, возможность хроматографического метода «холодного» выделения из естественной

нефти отдельных фракций и их сопоставление с фракциями аналогичными методами выделенными из керогена менилитовых сланцев.

Из материалов, опубликованных в иностранной и в советской литературе по хроматографии в приложении к исследованию естественных битумов, представляет интерес методика Т. Майра по разделению и анализу углеводородов адсорбционным методом [302]. Наши исследования по хроматографическому разделению битумов, а также продуктов превращения органических веществ (см. гл. VII) осуществлялась на уста-

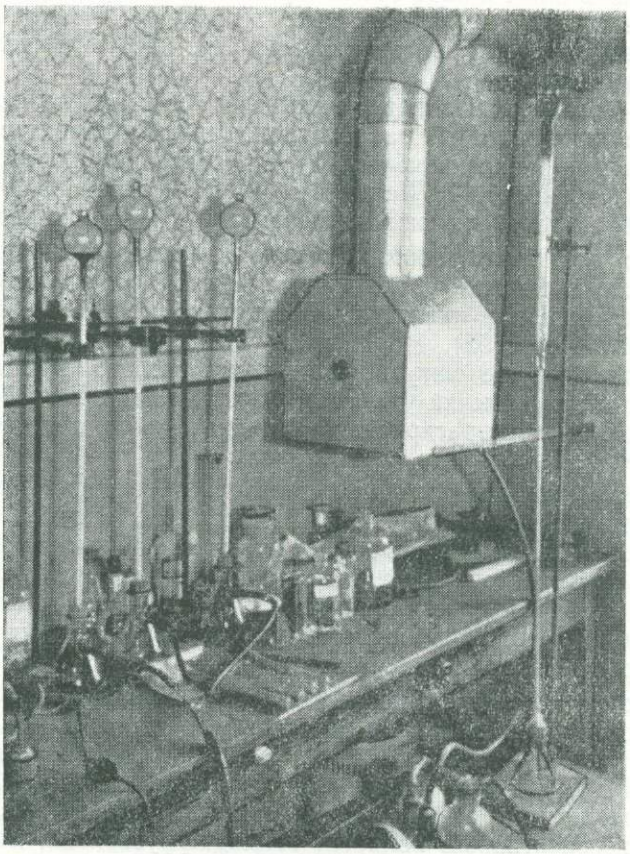


Рис. 32.

новке, состоящей из батареи (рис. 32) и адсорбционных колонок различных размеров.

Учитывая весьма заманчивые перспективы выделения углеводородов по П. Смиту, мы несколько изменили наши прежние методы хроматографического разделения спиртобензольного сланцеватого битума и попытались с максимальной полнотой повторить его методику в приложении к исследованию битумов из менилитовых сланцев.

По двум, интересным в геохимическом отношении и по содержанию органического вещества, месторождениям сланцев (Синеводско-Выжне, Пасечна) были отобраны по вышеописанной методике специальные, тщательно сохраненные пробы и из них было накоплено и сохранено в атмосфере азота спиртобензольного (1 : 1) битума по 35—40 *г*.

В данной главе мы остановимся только на результатах хроматографического исследования битумов.

Хроматографическое разделение и исследование спиртобензольного битума производились одновременно на батарее, состоящей из 3—5 ад-

сорбционных колонок. Последние предварительно, по Б. Майеру [182], продувались азотом до введения в них растворов битума для устранения возможных превращений составных частей битума на колонке.

При отборе адсорбента в наших работах в прошлом, мы в основном исходили из общей классификации адсорбентов на аполярные и полярные. Известны факты лучшего поглощения веществ полярными адсорбентами (силикагель, окись алюминия, алюмосиликаты и др.) из неполярных или малополярных растворителей, что частично нами уже рассмотрено в общетеоретической части (глава II).

При всем этом важно предупредить, в особенности в нашем комплексе наблюдений, о возможности химического взаимодействия между растворителем, адсорбентом и веществом. Одной из таких предупредительных мер и следует признать вышеуказанное продувание адсорбционной колонки азотом.

Во всем остальном нами были сохранены условия разделения битума по П. Смиту, а именно: габариты хроматографической колонки, адсорбент и методика его подготовки, растворители. В частности, для хроматографии по этому методу были использованы последовательно *n*-гептан с температурой кипения 94—96° С, бензол (80° С), ацетон (55—56° С) и пиридин (113—115С). Каждая батарея хроматографических колонок состояла из 5—6 колонок (рис. 32).

В резервуаре (рис. 32) каждой хроматографической колонки помещалось по 1 *г* усредненного спиртобензольного (1 : 1) битума. В верхнюю часть колонки, в резервуар, в начале загружалось 75 *мл* свежеперегнанного гептана при слабом вакууме; в течение рабочего дня в нижнем приемнике хроматографических колонок собиралась почти светлая слегка окрашенная гептановая фракция. На следующий день последняя отделялась, освобождалась от гептана и остаток, обычно темно-желтого цвета, взвешивался для каждой пробы в отдельности, чтобы получить более полное представление о выходе этой части битума. Для дальнейшего исследования элементарного и химического состава эти однородные фракции из одной и той же пробы были соединены. После отбора гептановой фракции в верхний резервуар хроматографической колонки загружали бензол в количестве 75 *мл*, и таким же путем отбиралась уже более глубоко окрашенная фракция битумов с последующими, по аналогичным приемам, определениями выхода этих битумов и, наконец, хроматографическая колонка обрабатывалась смесью из пиридина, метанола и ацетона (75+15+15 *мл*). При этом в приемнике получался темно-коричневого цвета раствор, который также освобождался от растворителей и затем определялся выход этой фракции.

Ниже, в табл. 27, мы приводим средние данные из комплекса проведенных наблюдений по хроматографическому разделению спиртобензольного (1 : 1) битума, позволившие получить представление, прежде всего, о выходе этих отдельных хроматографических фракций. Несмотря на значительное количество (по 20—25 *мл*) хроматографически разделенных фракций на каждый из усредненных спиртобензольных (1 : 1) битумов указанных месторождений сланцев, нам не удалось получить четкого ответа о размерах каждой фракции ввиду невоспроизводимости этих показателей. Однако можно считать установленным, что первая фракция — гептановая в большинстве случаев дает минимальный выход — 10—12% от пробы, вторая — бензольная дает несколько более повышенный выход — 11—13%, третья фракция (смесь пиридина, метанола и ацетона) — 14—16%.

Основная же масса, более 60%, остается на адсорбенте, и ее мы удаляли уже при выгрузке из колонки и нагреванием в пиридине на водяной бане. При этом получалось еще около 0,40—0,50 *г* остатка после отгона растворителя (пиридина) из каждой операции.

Таблица 27

Соотношение физико-химических показателей хроматографических фракций спирто бензольного (1:1) битума из керогена менилитовых сланцев и естественной нефти

Месторождение	Название и № проб	Характер хроматографических фракций	Количество опытов по хроматографии	Средний выход хроматографической фракции в % на исходный битум	Элементарный состав в % на органическую массу						Соотношение элементов		Примечание
					C	H	S	N	O (по разности)	S+N+O	C/H	$\frac{C}{S+N+O}$	
Любенцы, Синеводско-Выжне и Сколе	Менилитовые сланцы № СВ-18. Спиртобензольный битум	Гептановая фракция . . .	14	11,85	80,19	10,83	3,40	1,49	4,09	8,98	7,4	8,9	C, H— среднее из 5 определений, S— среднее из 5 определений, N— среднее из 3 определений
		Бензольная фракция . . .	17	8,69	78,10	10,29	3,85	0,92	6,84	11,61	7,6	6,7	C, H— среднее из 3 определений, S— среднее из 2 определений, N— среднее из 2 определений
		Пиридин+метанол+ацетоновые фракции . . .	12	14,92	76,41	9,15	3,61	1,41	9,42	14,44	8,4	5,3	C, H— среднее из 5 определений, S— среднее из 2 определений, N— среднее из 2 определений
		Остаток на хроматологической колонке+потери	17	64,54	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Естественная нефть скв. № 3	Гептановая фракция . . .	9	48,62	85,71	14,29	—	—	—	—	5,9	—	C, H— среднее из 4 определений
		Бензольная фракция . . .	14	39,81	86,79	13,02	—	0,19	—	0,19	6,5	45,6	C, H— среднее из 3 определений, S+N+O — по разности
		Пиридин+метанол+ацетоновые фракции . . .	13	14,86	84,93	12,98	0,81	0,29	0,99	2,09	6,7	40,5	C, H— среднее из 3 определений, S— среднее из 2 определений, N— среднее из 2 определений
		Остаток на хроматографической колонке+потери	13	3,71	—	—	—	—	—	—	—	—	

Данные о балансе выхода указанных хроматографических фракций и некоторая их физико-химическая характеристика приводятся в табл. 27. Отметим еще, что из гептановых фракций очень часто также выделялась элементарная сера.

Данные по элементарному составу и другим физико-химическим показателям приведенных фракций, и, прежде всего, гептановой, показывают, что нам ни в одном из исследованных месторождений не удалось получить чистые углеводородные фрагменты.

Наоборот, каждая фракция характеризуется типичным неуглеводородным составом и содержит кислородо-, серо- и азотосодержащие органические соединения. Содержание кислорода, азота и связанной серы достигает в отдельных определениях (см. пробы № 7, 14, 16) до 6%. В равной мере о неуглеводородном характере гептановых фракций говорят кислотные числа, число омыления и другие показатели.

Что же касается фракций, выделенных из пиридина и других органических растворителей и, наконец, характера извлеченного чистым пиридином основного остатка (60% и больше), то они показывают самую высокую концентрацию кислородо-, серо- и азотосодержащих органических соединений.

В таком же плане с полным сохранением методики разделения битумов экстрагировавшихся из сланцев, была исследована серия соответствующих проб естественной нефти.

Первая гептановая фракция, как это видно из сводной табл. 27, в среднем составляет для спиртобензольного битума 12% от всей массы битумов и представляет собой темно-желтый и желтый раствор, а после отгона растворителя остается вязкая, темно-коричневого цвета, мазеобразная масса. Как видно из данных элементарного состава этой фракции, суммарное содержание серы, кислорода и азота значительно ниже любого из исследованных смесей спиртобензольного битума керогена менилитовых сланцев. Однако, данные химического состава и, в частности, физико-химическая характеристика функциональных групп, равно как и отношение C/H и в особенности C/S+N+O отчетливо показывает, что выделенная гептановая фракция является более узкой битумной фракцией с сохранением основного облика типично неуглеводородного состава органического вещества и конечно не может быть сравнима с выделенными аналогичным путем фракциями из естественной нефти (скважина № 3, Болехов), являющимися смесью 100% — углеводородов с полным исключением кислотных показателей, чисел омыления и иодных чисел. К этому следует добавить, что выделяемая из спиртобензольного битума гептановая фракция, как это видно из табл. 27, по сравнению с остальными фракциями содержит минимальное количество.

Бензольная фракция после хроматографирования представляет собой коричневый раствор, а после удаления растворителя (бензола) дает высоковязкую темную, со временем твердеющую массу. Как видно из данных элементарного состава, эта фракция еще в большей степени характеризуется кислородо-, серо- и азотосодержащими органическими соединениями.

Пиридин, метанол-ацетоновая фракция уже в период ее проявления на колонке обнаруживает резкую темную окраску, а после удаления смеси растворителей оставляет хрупкую с раковистым изломом блестящую углеподобную массу. Эта фракция дает в подавляющем большинстве хроматографических операций максимальный выход от исходного количества спиртобензольного битума, в отличие от аналогичных хроматографических фракций естественных нефтей. В последних гептановая и бензольная фракции, как это видно из табл. 27, составляют в среднем около 80%. Максимальная часть спиртобензольного битума — около 70% — остается не десорбированной на хроматографической колонке. Попытки

полностью элюировать остаток из колонки и характеризовать его состав большого успеха не имели, и эти данные не могут быть еще приведены в данной работе.

Из приведенных данных по хроматографическому разделению спиртобензольного битума видно, что удается получить, как мы уже отметили, определенные суженные фракции битума, отличающиеся между собой в количественном соотношении элементов. Однако последние характеризуются сохранением основного качественного состава (C, H, S, N, O). Как показывают также вышеприведенные материалы о соотношении элементарного состава кислотных и иодных чисел и чисел омыления, эти вещества представляют собой сложные химически связанные эфиры и кислоты и, как показывают соотношения элементарного состава, в основном, ненасыщенного жирно-нафтенового характера.

Ограниченные количества гептановой фракции не позволяют вести дальнейшие ее глубокие хроматографические разделения, а бензольные, пиридиновые и др. фракции не представляют значительного интереса в плане выделения из них углеводородных фракций.

Не исключена возможность, что многократные повторные хроматографические разделения и избирательные элюирования гептановых фракций в силу вышеизложенных причин (см. главу, посвященную вопросу унаследовательности животно-растительных углеводородов, и главу об активной роли растворителя в процессе экстракции битумов) приводят еще к более низким содержаниям неуглеводородных фрагментов, а в отдельных случаях к чистым углеводородным соединениям. Однако постановка такого рода исследований явилась бы, во-первых, значительным отклонением от количества предпринятых хроматографических операций разделения П. Смитом, с результатами исследований которого мы пытались сравнить, и, во-вторых, сам характер процессов такого рода экстракции был бы настолько нетипичен для обычных процессов экстракции и выделения битуминозных веществ, что это послужило бы явным отклонением от каких-либо возможных сравнений с естественными процессами выделений и седиментаций углеводородных фрагментов в природе, если они даже имеют место. Однако постановка такого рода работ имеет все же определенный научный интерес, но упирается прежде всего в исключительную трудоемкость, накопление однородных фракций и тем более таких узких фракций, какой является гептановая.

Во всяком случае, из этого комплекса материала, который нами накоплен на примерах менилитовых сланцев, природа их керогена, битумная его часть, характеристика отдельных его фракций, в том числе хроматографических, выделенных в полном соответствии с теми приемами, которые были предложены П. Смитом, пока нет достаточных оснований говорить о каких-либо даже близких к чистым углеводородам, фрагментах ни в самом битуме, ни в его самых узких фракциях. В этом, надо думать, одно из существенных отличий керогена менилитовых сланцев от других видов керогеновых пород. Мы выше подробно рассмотрели и в данном случае только напомним еще одно весьма существенное отличие керогена менилитовых сланцев от керогена других пород, например, пород доманикового типа и др. В последних доказывается «закономерное отсутствие гуминовых кислот» [207] между тем, как для керогена менилитовых сланцев одной из самых характерных черт, как мы видели выше, является обязательное наличие того или иного количества гуминовых веществ, причем наличие этих веществ доказывается не только повсеместно по простиранию, но и по целому ряду стратиграфических разрезов (табл. 23).

Из всего вышеизложенного вырисовывается общий облик керогена менилитовых сланцев, как весьма типичная форма буроугольного вещества, о чем также свидетельствуют выше рассмотренные выхода продук-

тов полукоксования, изложенные в треугольной диаграмме по данным исследований основных месторождений карпатских менилитовых сланцев (рис. 23, 24), данные соотношений всей гаммы физико-химических показателей керогена и его битумной части и, наконец, типичные для торфяного и буроугольного вещества гуминовые кислоты. С другой стороны, результаты хроматографических разделений естественной нефти с указанным комплексом растворителей позволили сопоставить фракции и получить довольно отчетливые данные, о том, насколько отлична природа настоящих нефтяных фракций и экстрагированных битумов. При этом не следует забывать, что нами рассмотрена та часть керогена, которая казалось бы максимально близка к «нефтяному ряду битумов» и как мы видели в первой части, считается потенциальной нефтью», «микронефтью» и проч. Следует подчеркнуть также, что комплекс проведенных нами лабораторных операций по выделению этих веществ настолько далек от реальной геологической обстановки, что, по-видимому, здесь не может быть речи о каком-либо сравнении с естественной обстановкой. Попытке проверки выделения битуминозных веществ в условиях, близких к реальной геохимической обстановке, будет посвящена специальная экспериментальная часть. Однако даже если игнорировать и это обстоятельство, то анализ самих продуктов экстрагированных битумов и их химическая природа показывают, насколько они далеки от естественной нефти и тем более от ее фракций.

Мы работали с так наз. битуминозной частью керогена менилитовых сланцев.

Суждение и выводы по вопросу о соотношении керогена менилитовых сланцев и нефти были бы неполными, если бы мы оставили без внимания данные по другой лабильной части керогена, которую обычно в практике исследования битуминозности пород, или не замечают, или игнорируют. Мы имеем в виду гуминовую часть керогена. Этому вопросу нами также было уделено соответствующее внимание в экспериментальной части, и к ее краткому обсуждению мы переходим, после чего попытаемся сопоставить и обсудить весь комплекс аналитических исследований, посвященных органической массе менилитовых сланцев и нефти.

Некоторые данные по характеристике гуминовых веществ менилитовых сланцев

В предыдущих разделах нами рассмотрены данные по характеристике химической природы битумной части керогена менилитовых сланцев; при этом мы почти не касались другой важной составной группы керогена — гуминовой части. В разделе, посвященном общей характеристике химической природы менилитовых сланцев, приведены данные по выходу гуминовых веществ, извлекаемых из керогена водными растворами щелочи. В данном разделе мы несколько подробнее остановимся на характеристике этой части керогена. Прежде всего следует заметить, что практически по всем месторождениям и всем отобранным менилитовым сланцам как из обнажений, так и по пробам глубинного происхождения, гуминовые вещества были обнаружены в весьма значительных количествах.

При этом следует заметить, что и в данном случае менилитовые сланцы также были исследованы впервые, причем был обнаружен далеко не чисто битуминозный характер их, как это считалось прежде. В огромном большинстве случаев, как это выясняется из данных исследования, выход гуминовых веществ не меньше, а, наоборот, в ряде проб больше, чем битумных веществ.

Не останавливаясь на оценке существующих методов и подробном анализе этой, в высшей степени сложной группы органических веществ,

мы только рассмотрим вопросы в объеме, необходимом для более полной характеристики химической природы керогена менилитовых сланцев.

Известно, что гуминовые кислоты сравнительно легко выделяются из торфа, бурых углей и почв при помощи щелочных вытяжек с последующим осаждением кислотой. Осадок гуминовых кислот для получения их в относительно чистом виде, очищают от водорастворимых минеральных и органических солей при помощи диализа, а от битумов, смоляных и жирных кислот и других органических соединений — экстракцией спиртобензолом (1 : 1).

По внешнему виду гуминовые кислоты после подкисления хлопьевидные и характеризуются буровато-красным цветом, напоминающим цвет и вид гуминовых кислот торфа и бурых углей. Многочисленные наши наблюдения над природой этой группы веществ, выделенных из менилитовых сланцев, показывают сложность и некоторую неопределенность их состава, однако, как будет показано ниже, данные по исследованию их химической природы отчетливо свидетельствуют о близости этой части керогена к природе гуминовых кислот торфа и бурых углей.

Как уже отмечалось, гуминовая часть менилитовых сланцев, как, впрочем, и их битумная группа, исследуется впервые. Что же касается вообще вопроса исследования природы гуминовых веществ, то известно, что по исследованию этой своеобразной составной группы твердых каустобиолитов имеется огромная литература, посвященная как вопросам изучения методики выделения, так и вопросам познания их химической природы.

В определенной степени представлены исследования природы гуминовых веществ горючих сланцев. Следует заметить, что со временем, начиная с 20-х годов нашего века, сложилось два основных направления в исследовании и методике оценки гуминовых веществ: одно, развиваемое, главным образом, углехимиками с подразделением гуминовых веществ по С. Одену [404] на фульвокислоты, растворимые в воде, гиматомелановые кислоты, растворимые в спирте, и не растворимые ни в воде, ни в спирте гумусовые кислоты.

Второе направление исследования в этой области развивается почвоведами.

Как мы уже отмечали, в нашу задачу в данном случае не входит анализ литературы в этой области; мы имеем в виду здесь привести только данные, в какой-то степени необходимые для более глубокой оценки керогена менилитовых сланцев, условий их образования и соотношения с карпатскими нефтяными битумами.

Значительный материал в области исследования природы и условий превращения гуминовых веществ углей и торфа мы находим в работах Г. Л. Стадникова [266, 267], Штрахе и Лант [307] и других, а в последние годы всесторонние исследования этой группы сложных органических веществ отражены в серии работ Т. К. Кухаренко [154, 155, 156].

Что касается гуминовых кислот, выделенных из различных горючих сланцев, то о них несравнимо меньше данных.

Одними из первых исследований в этом направлении были проведены Н. А. Орловым [201] при изучении органической массы кукерсита [201, 202]. При этом сообщается, что при обработке этих сланцев спиртовой щелочью и под давлением ему не удалось обнаружить гуминовых кислот. Об аналогичных результатах исследования кукерситных и волжских сланцев сообщает также Г. Л. Стадников [271]. У. Клевер и К. Маук указывают, что при обработке эстонских сланцев водным раствором едкого кали ими было выделено 0,6% органических веществ [376].

В работе Я. И. Хисина мы также находим данные о выходе (не более 0,28%) экстракта при обработке кашпирских, общесыртовских и савельевских сланцев горячей щелочью [301].

Как уже отмечалось, менилитовые сланцы и в этом отношении резко отличаются своими повышенными выходами гуминовых веществ (табл. 16—23).

Мы попытались проследить выдержанность содержания гуминовых веществ в сланцах как по простиранию, так и по отдельным разрезам (скв. № 14, 28 и др., табл. 23) и накопить значительные количества гуминовых веществ для постановки некоторых более углубленных исследований их физико-химической природы.

Из известных методов анализа гуминовых веществ, мы в своей работе при массовых определениях в основном придерживались методики, достаточно полно изложенной в работе Г. И. Стадникова [266].

Согласно этой методики, сланец подвергается обработке водным раствором щелочи. Опыты показали, что для одного и того же образца пробы получаются вполне воспроизводимые результаты и что ведение процесса экстракции в атмосфере азота не дает заметных отличий от опытов в обычных условиях.

Для выявления некоторых сторон физико-химической природы этих веществ нами были, как уже указывалось, накоплены из месторождений Гошев так называемые «технические гуминовые кислоты», которые для более полных исследований были максимально очищены с последующим выделением отдельных препаратов. Таким же путем готовились гуминовые кислоты из западноукраинских бурых углей и торфа.

В табл. 28 приведены некоторые из накопленных нами экспериментальных данных по сравнительной характеристике указанных гуминовых веществ и их препаратов.

Известно, что определение функциональных групп гуминовых кислот представляет значительные трудности. В литературе приводится ряд методических приемов и схем, и, исходя из лабораторных возможностей, мы остановились на определении функциональных групп по методике К. И. Сыскова и Т. Я. Кухаренко.

Как видно из табл. 28, зольность «технических гуминовых кислот» сланца достигает 30% на сухое вещество: зольность этой же группы, но торфяных гуминовых кислот значительно меньше 12,22%. Зольность очищенных гуминовых кислот резко падает — 6,65%, в то время как зольность очищенных гуминовых кислот торфа почти не меняется. Зольность гуминовых кислот сланца после экстракции спиртобензолом и этиловым спиртом увеличивается, что, очевидно, свидетельствует об удалении части (битумной) органической массы гуминовых кислот, увеличивая этим зольность последних от 29,60 до 32,45%.

В гуминовых кислотах сланца минеральная часть является, по-видимому, химически менее связанной и более случайным сопровождающим спутником, освободиться от которого легче, чем в гуминовых кислотах торфа. Это, в свою очередь, связано с характером и содержанием соответствующих функциональных групп.

Как уже частично отмечалось выше, коллоидальный характер гуминовых образований и высококонденсированное состояние большей их части весьма затрудняет их исследования.

Данные из табл. 29 показывают насколько многообразны составные группы органических соединений, входящих в состав, «гуминовых веществ», выделяемых водным раствором щелочи. Из этих продуктов удается выделить спиртобензольные и спиртовые экстракты, обладающие специфическими свойствами.

Рассматривая элементарный состав исследованных нами образцов гуминовых кислот и их препаратов (табл. 28), нетрудно заметить в основном повышенное содержание углерода в гуминовых кислотах сланцев, по сравнению с гуминовыми кислотами торфа.

Большие выхода спиртового битума и меньшие спиртобензольного битума (их соответствующий состав см. в табл. 28) в гуминовых кисло-

Таблица 28

Физико-химическая характеристика препаратов гуминовых кислот, полученных из карпатских сланцев и торфа

Наименование препаратов	Влага %	Зола в % на сухое вещество	Элементарный состав на органическую массу в %	
			H	C
Технические гуминовые кислоты сланца	7,15	29,60	5,43 5,09	58,15 57,86
Технические гуминовые кислоты торфа	8,13	12,22	5,25 5,56	58,48 59,75
Очищенные гуминовые кислоты сланца	8,12	6,65	5,22 5,21	58,90 58,67
Очищенные гуминовые кислоты торфа	7,30	12,17	4,22 4,38	60,26 60,88
Гуминовые кислоты сланца после экстракции спиртобензолом 1:1 и этиловым спиртом	8,57	32,45	4,98 5,40 5,57	57,78 53,97 55,08
Гуминовые кислоты торфа после экстракции спиртобензолом 1:1 и этиловым спиртом	8,04	18,18	5,60 5,90	55,30 53,70
Спиртобензольный экстракт гуминовых кислот сланца	5,18	5,99	6,49 6,70	65,11 64,85
Спиртобензольный экстракт гуминовых кислот торфа	2,81	2,85	5,99	63,72
Спиртовый экстракт гуминовых кислот сланца	5,93	18,60	5,46	56,16
Спиртовый экстракт гуминовых кислот торфа	5,60	2,85	5,95	61,05

Таблица 29

Сравнительные данные по определению конституционных групп в гуминовых кислотах торфа и сланца

Наименование препаратов	Суммарное C_1	Карбоксильные группы O_2	Фенольные группы O_3
Технические гуминовые кислоты, выделенные из сланца	5,50 5,45	1,87 1,89	3,69 3,56
Технические гуминовые кислоты, выделенные из торфа	5,08 4,9	2,94 2,93	2,14 1,97
Очищенные гуминовые кислоты сланца	4,92 4,95	1,83 1,82	3,09 3,13
Очищенные гуминовые кислоты торфа	5,81 5,80	3,03 2,96	2,78 2,84
Гуминовые кислоты сланца после экстракции спиртобензолом и этиловым спиртом	4,52 4,38	1,51 1,45	3,01 2,93
Гуминовые кислоты торфа после экстракции спиртобензолом и этиловым спиртом	4,90 4,71	1,51 1,53	3,39 3,18
Спиртобензольный экстракт гуминовых кислот сланца	6,26 6,08	1,81 1,97	4,45 4,21
Спиртобензольный экстракт гуминовых кислот торфа	4,00 4,21	1,13 1,01	2,87 3,20

тах торфа зависят, возможно, от более глубокого окисления органической массы торфа по сравнению с керогеном сланцев. Это логично увязывается, как будет показано ниже, с представлением о фациальных условиях накопления исходного органического вещества

Сама природа гуминовых веществ сланцев, как это видно не только из данных элементарного состава, но и из некоторой характеристики функциональных групп, также значительно отличается от природы гуминовых веществ и их препаратов, выделенных такими же методами из торфа. В технических гуминовых кислотах сланца число фенольных гидроокислов равно 3,56—3,69, а в гуминовых кислотах торфа — 1,97—2,14, число карбоксильных групп, наоборот, больше в гуминовых кислотах торфа — 2,93—2,94, а в сланцах — 1,87—1,89.

Анализ остальных данных по характеристике соотношения функциональных групп гуминовых кислот керогена менилитовых сланцев, торфа и выделенных из них препаратов позволяет считать, что в целом органическая масса менилитовых сланцев находится на более глубокой стадии превращения органического вещества — на переходном этапе от буроугольной до каменноугольной стадии метаморфизма. Эти выводы, как уже частично отмечалось выше, полностью согласовываются с данными расположения выходов полукоксования сланцев на треугольной диаграмме (рис. 23, 24).

С точки зрения рассматриваемого нами вопроса происхождения органической массы керогена менилитовых сланцев в аспекте отношения его к проблеме происхождения карпатской нефти далеко не безразлично, принесены ли, например, эти гуминовые вещества в растворенном состоянии в воды аккумулировавшего бассейна или это продукт разложения остатков растительности. К рассмотрению этих вопросов мы вернемся в заключительной части работы. В данном случае только отметим, что общая картина по характеристике гуминовых веществ сланцев и их весьма значительные выхода на органическую массу трудно трактовать как выпадение гуминовых кислот из водного раствора и перенос реками в менилитовое море, они — гуминовые кислоты сланцев — не могут также рассматриваться как продукты переработки лигнина, т. е. остатков высокоорганизованных растений. Будучи весьма устойчивыми, они, вероятно, сопровождались бы уцелевшими структурными формами, так хорошо констатируемыми в шлифах ископаемых углей. Органическое же вещество менилитовых сланцев, как уже отмечалось, безструктурно.

Нами рассмотрены основные результаты исследования органической массы менилитовых сланцев не только в плане региональной их оценки, но и выявления основных свойств их органической массы, важных как для решения проблемы генетического соотношения карпатских нефтей и керогена менилитовых сланцев, так и ряда вопросов их прикладного значения.

Приведенный комплекс исследований карпатских нефтей и менилитовых сланцев базируется на методах аналитического характера. Дальнейшие наблюдения проводятся в плане проверки методами экспериментальных исследований с попыткой моделирования условий геохимической обстановки превращения органического вещества в захороненном состоянии.

После изложения последнего комплекса исследования мы вернемся к рассмотрению результатов исследования на базе синтеза всего экспериментального и теоретического материала.

Глава VI

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРОГЕНА МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ В УСЛОВИЯХ ВЫДЕРЖАННОГО ОВОДНЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

1. Аппаратурное оформление экспериментальной установки

Элементы моделирования геохимической обстановки

В опытах, к изложению которых мы переходим, нас прежде всего интересовал вопрос о характере и возможном механизме влияния водной среды на процессы преобразования сложных и относительно простых органических веществ при высоких давлениях и температурах.

В плане рассмотренных выше данных о роли менилитовых сланцев в формировании карпатских нефтей важно было экспериментально проверить свойства и поведение менилитовых сланцев в условиях, максимально близких к реальной геохимической обстановке. Важнейшими и общепринятыми параметрами в таких условиях считаются давление, температура и выдержанное оводнение. При этом нас интересовал также вопрос о роли среды и условия ее взаимодействия с органической массой керогена.

Постановка такого рода экспериментального исследования с попыткой максимального приближения условий опытов к реальной геохимической обстановке потребовала проектирования и изготовления специально для этой цели лабораторной аппаратуры.

Первые образцы автоклавно-бомбовой аппаратуры были изготовлены по нашим проектам и чертежам на экспериментальном заводе при Институте нефти АН СССР (Москва) и экспериментальными мастерскими при Институте технической физики АН УССР (Харьков). Вторые, несколько видоизмененные, образцы аппаратов этого типа, равно как и все вспомогательные детали, в дальнейшем изготовлялись в экспериментальных мастерских при Львовском филиале АН УССР.

Не останавливаясь на истории вопроса по созданию, монтированию и освоению нашей скромной, по масштабам давления, установки, мы опишем только наши последние по времени аппараты-автоклавы бомбового типа, давшие в наших условиях наиболее интересные результаты.

Первые опыты состояли в превращении различных органических веществ, главным образом, глицеридов жирных кислот (касторовое масло и др.), с водой и без воды в обычных железных 2-дюймовых газовых трубах, затем в толстостенных железных трубах. Последние герметично закрывались шайбами, а в отдельных случаях трубы с содержимым заваривались и нагревались на газовой или электрической печи до 250—350° С и больше.

В большинстве случаев трубы рвались или, наоборот, не открывались и приходилось их вскрывать не обычными приемами. При этом не представлялось возможным контролировать давление и изменение реакцион-

ной массы. В этом начальном периоде экспериментирования мы могли получить только некоторые предварительные качественные показатели. Самым важным результатом этих опытов мы считаем установление влияния воды на характер превращения органической массы.

Здесь представляется уместным подчеркнуть, что, говоря о «высоких» и «сверхвысоких» давлениях, следует иметь в виду относительность этих понятий. С нашей точки зрения количество атмосфер, которые могут быть отнесены к категории «высоких» или «сверхвысоких» давлений, должно определяться комплексом условий, при которых развиваются давления, и температурным уровнем и степенью агрессивности среды. Совершенно очевидно, что одно и то же давление при различных температурах обуславливает несравнимое по сложности аппаратурное оформление. Если давление газовой смеси при температурах 50—60° С, измеряемое 800—1000 атмосферами, будем считать уже высоким, то это же давление, но при температуре 300—350° С, резко меняет и осложняет весь комплекс условий работы. В определенной мере это обстоятельство подчеркивается так же и в других работах [79а, 166].

Можно еще указать, что при высоких давлениях от 1000 и больше атмосфер, а главное при повышенной температуре (250—400° С), возникает целый ряд непредвиденных осложнений.

Уже из первых разведывательных экспериментов мы убедились, насколько осложняются условия проведения опытов с органическими веществами. Дополнительные осложнения возникают, прежде всего, в форме сильной коррозии и разрушения аппаратуры и контрольно-измерительных приборов.

В этих условиях неизбежно развиваются процессы пиролиза органических веществ с накоплением, в частности, водорода, а из литературы известно [13, 13а, 304], что при опытах сжатия водорода в стенках стального сосуда появляется так наз. «водородная болезнь», что приводит материалы к разрушению. При этом водород вырывается из сосуда с силой взрыва, но микроотверстие, через которое прорывается струя газа, не удается даже обнаружить.

Таким образом, работы по исследованию превращения органических веществ в условиях высоких давлений и температур сопряжены с особо большими экспериментальными трудностями. Опыт работы в этой области показывает, что основная энергия экспериментатора при проведении подобных исследований с давлением 500 и даже меньше атмосфер, но при относительно высоких температурах, тратится на проектирование и освоение основной, вспомогательной и контрольно-измерительной аппаратуры.

Сложность экспериментирования с высоким давлением отражена в замечаниях П. В. Бриджмена при характеристике работ одного из крупнейших исследователей в этой области — Таммана. П. В. Бриджмен пишет: «Тамман, который сделал так много для науки, опубликовал после 1930 г. всего несколько работ и прекратил свою научную деятельность...», «Эрнст Коген в Утрехте также прекратил научную работу, опубликовав в течение этого периода всего три статьи...» [13а].

На основании первых серий опытов в сравнительно примитивных условиях, нами было замечено, что при выдержанном оводнении органическое вещество сохраняет свой как бы «флюидный характер», в то время как при «чисто» термическом превращении то же органическое вещество в неводной среде при всех остальных равных условиях превращается, как правило, в высоковязкую или твердую, конденсированного типа, углеподобную массу.

Исследования эти позволили в первом приближении оценить важную роль выдержанного оводнения при протекании процессов термического превращения органического вещества.

Результаты этих наблюдений в комплексе с рядом других теоретических и аналитических исследований горючих ископаемых отражены в уже упомянутой первой опубликованной нами схеме парагенезиса горючих ископаемых, в которой за один из основных факторов образования нефти принимается выдержанное оводнение [215, 69].

Отдельные фрагменты этих исследований докладывались на сессиях АН СССР и АН УССР в Москве, Киеве, Ленинграде, Баку и Львове и опубликованы нами в ряде работ.

В дальнейшем эти исследования развивались с одновременным совершенствованием техники работы при высоких давлениях и температурах. Большая помощь в проектировании и изготовлении образцов авто-

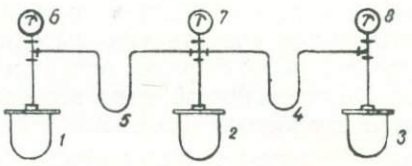


Рис. 33. Схема установки по Б. Г. Лазарену и Л. С. Кан для сжатия жидкостей методом замораживания [159].

1, 2, 3 — бомбы; *4, 5* — капиллярные трубки; *6, 7, 8* — манометры.

клавно-бомбовой аппаратуры была нам оказана академиком Б. А. Казанским, академиком Б. Г. Лазаревым, проф. М. Г. Гоникбергом и доцентом П. И. Руденко.

При проектировании нашей аппаратуры был использован, в частности, опыт получения высоких и сверхвысоких давлений по схеме Б. Г. Лазарева и Д. С. Кан [159]. Метод получения ими высоких давлений резко отличается, прежде всего, условиями работы при низких температурах. В частности, Б. Г. Лазарев и Л. С. Кан, замораживая в замкнутом пространстве воду (рис. 33), получили при температуре жидкого гелия давление 1500 *атм*. В наших же опытах, как уже указывалось, исследование велось, в основном, при температуре порядка 200—250° С, что резко меняет все условия работы, связанные с деформацией и коррозией металла. Кроме того, сама реакционная масса всегда в той или иной степени являлась агрессивной, в особенности при повышенной температуре.

Значительный комплекс специальных экспериментальных наблюдений, накопленный в области исследования условий образования неорганических минералов отражен в иностранной и советской литературе. В этих работах также приводится описание ряда различных типов специальных аппаратов или, как их называют, «бомб» [45, 444а].

Как будет показано ниже, во всех опытах, посвященных синтезу неорганических минералов, также игнорируются основные условия реальной геохимической обстановки, а применяемая аппаратура является разновидностями сверхмощных автоклавов с обыкновенным коэффициентом заполнения рабочей емкости. В наиболее современных работах по синтезу неорганических минералов Ф. Г. Смита [421], О. Ф. Туттл и И. И. Фридман [45, 444а] и других, в основном, применяется предложенная В. Г. Мори и Е. Ингерсоном в 1937 г. «бомба», являющаяся также своеобразным лабораторным автоклавом. Возможно, что для комплекса условий, необходимых для моделирования геохимической обстановки образования неорганических минералов, эта аппаратура вполне достаточна.

Вопросы формирования и превращения органических минералов ни в такой, ни в аналогичной аппаратуре не рассматриваются.

Комплекс известных геохимических данных, рассмотренных выше, свидетельствует о том, что процесс захоронения и преобразования материнского вещества каустобиолитов протекает при сплошном заполнении в условиях выдержанного оводнения, при повышенных давлении и температуре. Упомянутые исследования природы и генезиса неорганических минералов, в отличие от органических минералов, широко привлекают данные в области высоких и сверхвысоких давлений [60, 258], а главное, применяют метод эксперимента и синтеза. Таковы частично упомянутые исследования, описанные в сборнике статей по вопросам физико-химии в минералогии и петрографии и, в частности, новые работы Ф. Г. Смита [422] и ряда других исследований [45].

Особое развитие получили экспериментальные исследования в области изучения условий синтеза кварца.

В цитированных выше работах приводится описание аппаратуры и условий опытов с коэффициентом заполнения аппарата не выше 72%; при этом подчеркивается исключительная сложность условий работы, вообще, и условий контроля давления, в частности.

Так, упомянутый американский исследователь Ф. Г. Смит, пишет: «Не было никакой возможности при каждом опыте определить прямым путем максимальное давление внутри бомбы при максимальной температуре...» [422].

Уместно отметить, что название «бомба», с нашей точки зрения, следовало бы сохранить для аппаратов, работающих при коэффициенте заполнения, равном единице ($\varphi=1$) или почти единице. В аппаратах же Ф. Г. Смита коэффициент заполнения, как уже подчеркивалось, максимум достигал 0,72, а в большинстве опытов степень заполнения была равна 0,56 и меньше. Такие условия типичны для автоклавной аппаратуры.

При всем этом, конечно, нельзя сравнивать сложность задач познания природы химических процессов формирования неорганических и органических минералов. Органические минералы даже при самом простом составе, по сравнению с неорганическими, несравнимо сложнее.

В целом же вопросы теории процессов, протекающих при таких необычайных параметрах, а тем более для поликомпонентной системы, в состав которой входит сложное органическое вещество и вода, как это было показано в общетеоретической части, в литературе почти не освещалось. Поэтому приходится ряд вопросов решать непосредственно с помощью сравнительно сложных и трудоемких экспериментальных исследований.

Отметим также, что развитие автоклавного синтеза, в условиях отсутствия свободного объема («бомбовая аппаратура»), открывает определенные возможности получения больших давлений при сравнительно невысокой температуре. Это чрезвычайно важно именно для органических соединений, в связи с их чувствительностью к высоким температурам. С точки зрения геохимических задач эти условия опыта максимально приближают к реальной геохимической обстановке и позволяют получить высокое и сверхвысокое давление при сравнительно невысоких температурах.

Все эти условия, как уже подчеркивалось, отличны от автоклавной обстановки и в дальнейшем могут, с известным основанием, именоваться условиями бомбовой аппаратуры. Характер развития в последней иной, по сравнению с условиями развития давления в автоклаве, и требует иного специального аппаратурного оформления.

Рассмотрим кратко основные условия этого аппаратурного оформления. В наших исследованиях применяется относительно гомогенная жидкая система, в ней, в отличие от твердого тела, при высоких давлениях создается гидростатическое напряжение, при котором, как известно, давление в каждой точке по всем направлениям будет одинаковым.

Напомним при этом, что каждая точка поверхности аппарата, содержащего жидкость или газ, подвергается постоянно бомбардировке молекулами данного вещества. При каждом ударе молекулы происходит упругое ее отражение, сопровождающееся изменением количества движений данной молекулы, а бомбардируемая поверхность получает естественный импульс.

При 100% заполнения автоклава-бомбы и при повышении температуры, в зависимости от природы исследуемых веществ, мы получим, при прочих равных условиях, то или иное давление, так как сжимаемость веществ различна и зависит от их химической природы.

В свете вышеизложенных известных данных о механизме образования давления, мы можем себе представить, что при механическом сжатии газообразных и жидких тел среднее расстояние между молекулами данных веществ сокращается, частота сокращения между ними, как частота бомбардировки стенок сосудов, растет, следовательно, давление в аппарате на стенки сосуда, как и гидростатическое давление в самом веществе, неудержимо прогрессирует.

Нам важно при всем этом подчеркнуть, что развития гидростатического давления можно достигнуть не только путем сжимания подвижной массы (флюиды), т. е. путем непосредственного приложения механического сжимающего усилия. Тот же эффект может быть достигнут при повышении температуры жидкого или газообразного вещества, полностью изолированного в замкнутом аппарате-бомбе без свободного пространства, чем он, как уже отмечалось, отличается от автоклава.

При повышении температуры в таких условиях (бомбовая установка) происходит естественное увеличение скорости движения молекул и рост давления в аппарате. Этой схеме, в основном, и соответствуют условия реальной геохимической обстановки захоронения органического вещества.

Не останавливаясь на методике расчета и изготовления этой специальной аппаратуры, мы только отметим еще некоторые общетеоретические соображения обусловливающие работу автоклавно-бомбовой установки.

Известно, что в основном, плотность и давление насыщенного пара в присутствии жидкой фазы не изменяются ни при уменьшении, ни при увеличении объема, занимаемого насыщенным паром, при условии, что температура жидкости и пара остается постоянной. Другими словами, при одной и той же температуре давление насыщенного пара даже при сокращении его объема не изменяется, так как насыщенный пар находится в динамическом равновесии. Поэтому трудно согласиться с автором недавно вышедшей работы по синтезу кварца [305а], где развивается мысль о том, что с изменением степени заполнения аппарата при одной и той же температуре давление будет изменяться.

Картина развития давления, как это видно из нижеприведенных данных (рис. 41), скачкообразно меняется только при 100%-м заполнении аппарата жидкой фазой, применяя при этом те же температуры. Поскольку свободный объем для газа отсутствует, мы вступаем в новую, качественно иную, область давлений, развиваемых жидкой фазой, как функцию температурного воздействия при постоянном объеме.

Рост температуры сопровождается, в зависимости от природы веществ, определенным приращением его объема dv, которое прямо пропорционально приросту температуры dt.

Однако, если иметь в виду условие практически постоянного объема аппарата при игнорировании теплового расширения материалов, то приращение v исключается. Тогда обогрев аппарата и его реакционной массы приводит, согласно данным современной молекулярной физики, к резкому возрастанию колебания и беспорядочного теплового движения молекул с тенденциями возникновения так наз. флюктации плотности,

в результате чего все больше нарушается «ближний порядок» [293, 306, 258].

При сохранении высшего объема все эти явления сводятся к резкому усилению колебательного движения молекул, и жидкость развивают при этом огромное давление на стенки сосуда.

Картину этого процесса можно представить себе еще и как обратный процесс, когда приращенный при данной температуре объем будет сжат до первоначального объема. Следовательно, развиваемое давление при данном процессе нагрева жидкости в реакторе при постоянном объеме будет равно давлению сжатия жидкости.

В свете изложенных выше условий геохимической обстановки захоронения и химического превращения органического вещества в условиях выдержанного оводнения и геосинклинального погружения, именуемого нами «пласт реактора». Мы имеем основания ожидать, что развитие давления в микро- или макрообъеме пласта происходит по указанной схеме, т. е. в основном за счет растущей температуры при постоянном объеме реакционной массы, что в сущности соответствует условиям изохорического процесса.

В свете всего вышеизложенного наши экспериментальные исследования превращения органического вещества предполагается вести в замкнутом аппарате-бомбе с 100%-м заполнением гомогенной реагирующей массой с развитием давления за счет подъема температуры.

С этой целью была сконструирована, изготовлена и освоена нижеприведенная установка бомбовой аппаратуры.

Основные детали автоклавно-бомбовой установки

Выше мы отметили, что в экспериментальной части мы предполагаем подробно остановиться на схеме лабораторной автоклавно-бомбовой и изотопной установках.

В данном разделе мы рассмотрим только некоторые детали аппаратуры, обеспечивающие в определенной мере вышеперечисленные условия геохимической обстановки.

Основная и вспомогательная аппаратура состоит из ряда реакционных корпусов контрольно-измерительной аппаратуры, автоматических терморегулирующих приборов и различного типа защитных камер и перегородок (рис. 34, 35).

Вопрос об уплотнении аппаратов, работающих под высоким давлением, весьма сложен и является одним из основных в этом комплексе исследований.

Особо, как уже отмечалось, усложняется этот вопрос при развитии высоких давлений в условиях высоких температур. В области расчетов различных конструктивных форм уплотнений имеется специальная литература [13, 305]. Надо отметить, что применительно к условиям развития давления по нашей схеме, мы не находим в литературе каких-либо конкретных указаний.

После многочисленных, частично отмеченных выше, разведывательных экспериментов по аппаратурному оформлению (рис. 36), нами были применены аппараты цилиндрического типа с уплотняющими приспособлениями, работающие, в основном, по принципу «некомпенсированных площадей». Принцип работы этих уплотняющих приспособлений разработан П. В. Бриджмен [13].

Не останавливаясь на описании многочисленных случаев пропуска и разрывов деталей автоклава, укажем только, что одним из наиболее крупных затруднений в процессе работы с указанными аппаратами являлось частое заедание в месте резьбы и других участках уплотняющего узла (рис. 37, деталь *2*), что является, конечно, результатом коррозии при высоких температурах и давлениях. Имел место также ряд случаев

прорыва реакционной массы и связанные с этим вспышки реакционной массы.

Значительным шагом к ликвидации и почти полному устранению явлений заедания уплотняющей части аппарата, явилось введение нами впоследствии ряда сравнительно простых приспособлений. Из вышеизло-

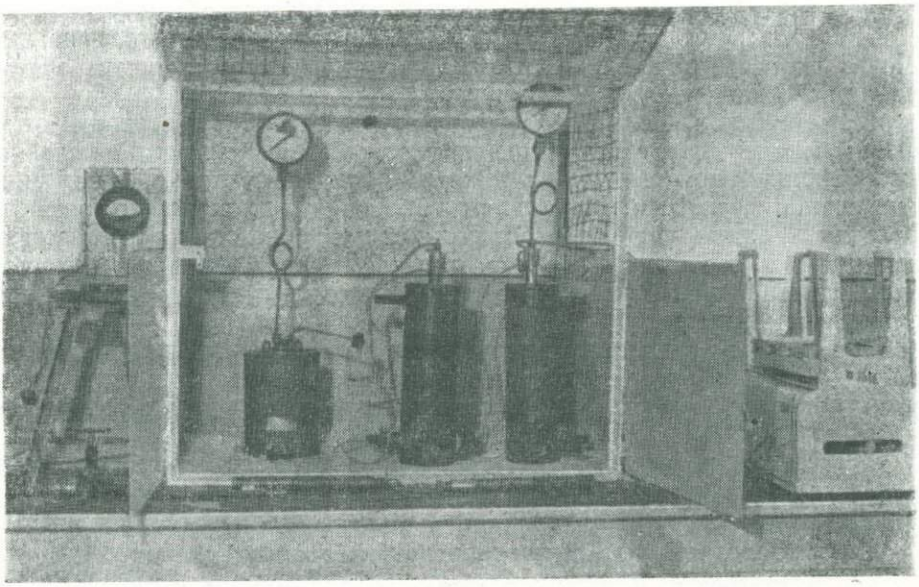


Рис. 34.

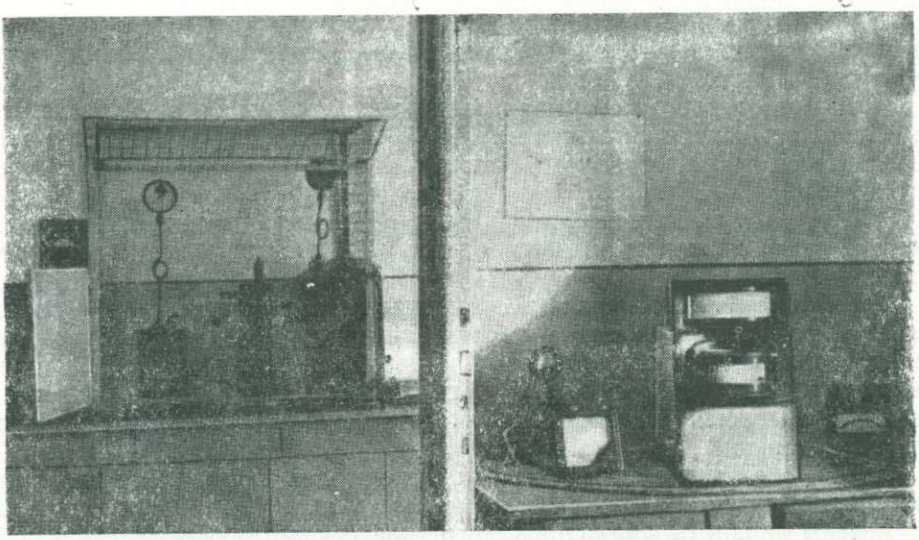


Рис. 35.

женного описания технологической схемы работы аппаратуры ясно, что самым ответственным узлом является уплотняющая система. Она же наиболее подвержена различным деформациям, разрушениям и заеданию. Между тем, этот узел, как это видно из приведенных схем, подвергается почти такому же термическому воздействию, как и основной корпус аппарата, со всеми вытекающими отсюда последствиями. Незначи-

тельное возвышение части аппарата с узлом (рис. 37) над печью большого влияния на снижение температуры уплотняющего узла не имело.

После некоторых опытов по частичному охлаждению этого узла-затвора, являющегося замком реактора (рис. 37, 2), нами был приспособлен на эту часть корпуса медный змеевик, через который непрерывно на протяжении всего опыта пропускается холодная вода (рис. 37, 38). В других аппаратах вместо змеевика приваривали к поверхности замка

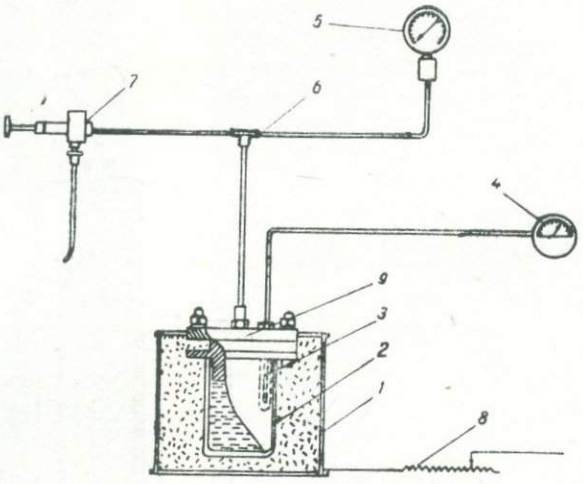


Рис. 36. Схема лабораторной автоклавной установки по исследованию превращения органических веществ при высоком давлении и температуре:

1 — электропечь; *2* — корпус автоклава; *3* — термопара; *4* — гальванометр; *5* — манометр; *6* — трубопровод; *7* — вентиль; *8* — реостат; *9*—крышка автоклава.

маленькую «рубашку» с приспособлением для ввода охлаждающей жидкости. Эти, сравнительно простые, мероприятия позволили снизить в узкой зоне корпуса затвора температуру почти до нормальной и это немедленно сказалось на нормализации течения и обслуживания процесса. Вскрытие аппарата после этого дополнительного мероприятия представляет собой почти обычную процедуру разгрузки автоклава. Между тем, процесс протекает так же, поскольку температура в печи и корпусе остается прежней, а осаждению подвергается только узкая зона затвора.

Вся работа с аппаратом высокого давления осуществлялась в отдельной, специально изолированной, комнате с выводом контрольно-измерительных и регулирующих приборов на щит за пределы комнаты.

Защитная камера, как это видно из приведенного рис. 34 и 35, сооружена согласно наших эскизов и представляет собой обычного типа сейф из котельного железа, перекрытый сетками. Сейф устанавливается на лабораторном столе. Вся проводка для нагрева данной системы и терморегулирующая аппаратура была выведена на щит внешней стены автоклава (рис. 35). Кроме камеры указанного типа, нами была сооружена камера цилиндрического типа из обычной газовой трубы с внешним диаметром 380 *мм*, толщиной 14 *мм*. При этом в газовой трубе был сделан ряд приспособлений для загрузки аппарата и наблюдений за его работой.

Защитные приспособления указанных двух типов и, в особенности,

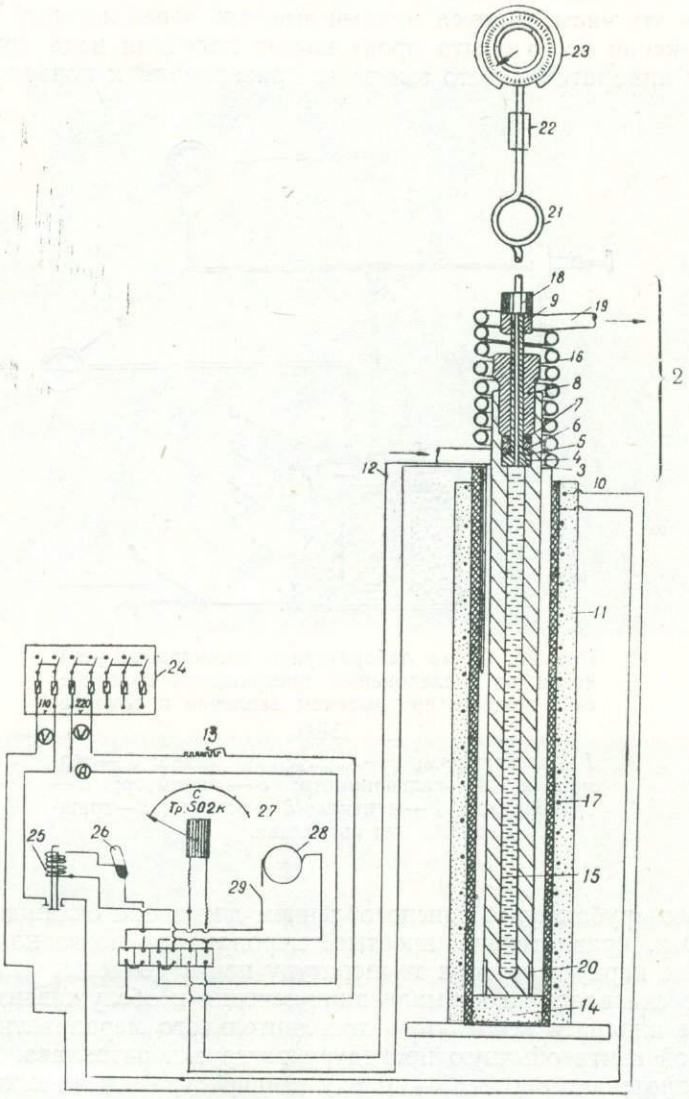


Рис. 37. Схема лабораторной автоклавно-бомбовой установки:

1 — корпус аппарата; *2* — уплотняющий узел; *3* — выступ загруженной части; *4* — затвор основной; *5* — прокладка; *6* — прокладка; *7* — шайба; *8* — нажимная гайка «Грибон»; *9* — прокладка стерженька основного затвора; *10* — кожух электропечи; *11* — изоляция; *12* — термопара; *13* — реостат; *14* — азбестовая подставка; *15* — реакционная масса; *16* — капилляр; *17* — спираль для электрообогрева; *18* — соединительная муфта; *19* — змеевиковый холодильник; *20* — связки; *21* — сифонная трубка; *22* — нажимная гайка; *23* — манометр; *24* — распределительный щит; *25* — магнитный пускатель; *26* — ртутный выключатель; *27* — гальванометр; *28* — мотор Уоррена; *29* — выключатель.

индивидуальная защитная труба, как показала практика работы, вполне удовлетворительно защищают от взрывной волны.

Контроль и регистрация давления и температуры велись, в основном, через каждые 20—30 минут. В табл. 30 приводим только максимальные температуры и давления. Разгрузка аппарата почти всегда осуществлялась после полного его остывания (естественного или искусственного) и

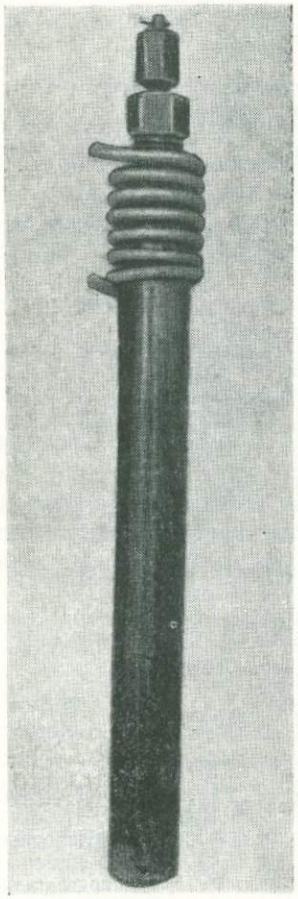


Рис. 38.

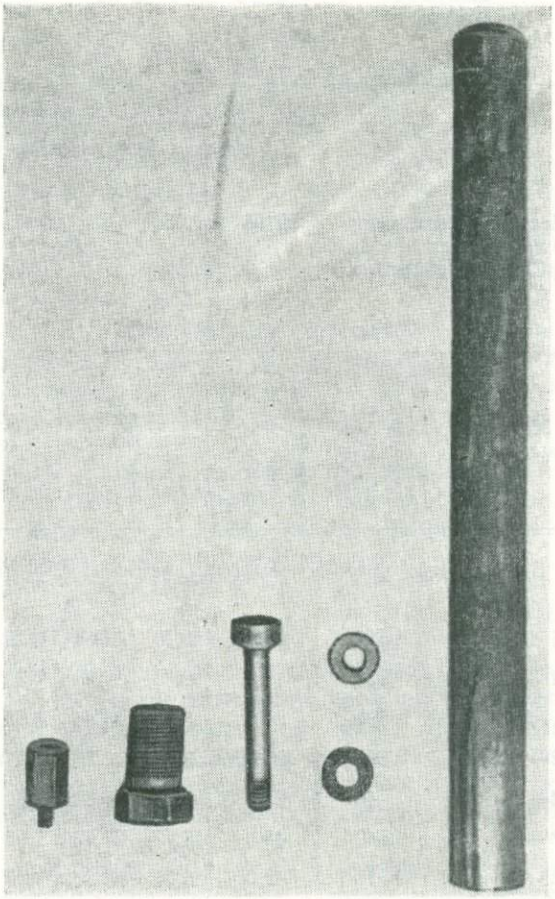


Рис. 39.

установления давления при нормальной температуре. Установленный в тисках аппарат вскрывается в такой последовательности: отворачивают соединительную трубку манометра или заглушку, на несколько витков отворачивают нажимную гайку («грибок») с тем, чтобы на верхнем стержне оставалось 3—4 витка резьбы. Затем, навинчивая на верхнюю часть «грибка» гайку (рис. 37, 38, 39), удается в подавляющем большинстве случаев, и в особенности, при операциях, протекающих с внешним охлаждением узла-затвора, плавно поднять «грибок» и основной затвор.

Разгрузка реакционной массы осуществляется обычным способом, а в некоторых случаях смолистые остатки извлекаются отдельно с помощью органических растворителей.

В среднем при разгрузке потери реактора от каждой операции при неоднократной проверке составляли 2—3%.

Таким образом, комплекс вышеприведенной специальной аппаратуры позволил нам производить опыты при стопроцентной упакованности загруженного («захороненного») исходного материала, создавая любое

Таблица 30

Изменения физико-химических свойств керогена менилитовых сланцев в условиях водной среды, высоких давлений и температур

Происхождение исследуемого образца	Общее содержание органического вещества в %	Выход спиртобензольного битума в % на		Выход гуминовых веществ в % на		Выход сланцевой смолы в % на		Примечание
		сланец	керо-ген	сланец	керо-ген	сланец	керо-ген	
А. Характеристика некоторых физико-химических свойств исходного естественного образца менилитового сланца								
Месторождение менилитовых сланцев Синеводско-Выжне (СВ-18)	27,47	1,05	3,82	0,22	0,81	5,70	20,75	Среднее из 4 проб

№ опыта	Максимальная температура °С	Максимальное давление в атмосферах	Средняя продолжительность процесса нагрева в часах	Выход спиртобензольного битума в % на		Выход гуминовых веществ в % на		Выход сланцевой смолы в % на		Примечание
				сланец	керо-ген	сланец	керо-ген	сланец	керо-ген	
Б. Основные условия опытов и изменения физико-химических свойств керогена										
1—2	170	590	16,0	2,10	7,64	0,29	1,06	—	—	
4—7	160	510	16,5	2,10	7,28	0,31	1,13	7,10	25,80	
9—11	175	590	24,5	3,15	11,45	0,50	1,82	7,50	27,30	
12—13	195	615	25,0	3,25	11,85	0,47	1,71	—	—	
14—16	250	40	25,0	1,85	6,84	0,31	1,13	—	—	$\varphi = 0{,}8$
18—19	165	540	48,0	6,17	22,42	0,93	3,37	8,70	31,60	Исходные образцы подвергались декарбонизации
22—24	160	515	49,0	6,10	22,13	1,10	4,00	—	—	
26—28	160	520	60,0	8,18	29,70	1,45	5,28	10,22	37,20	
В. Основные условия опытов и изменения физико-химических свойств дебитуминизированного образца										
29—33	150	490	12,0	0,95	3,64	—	—	6,91	27,50	Общее содержание органического вещества в дебитуминизированном образце сланца равно 26,17%, гуминовых веществ 0,19% или 0,73% на кероген. Выход сланцевой смолы 4,91%
34—36	160	510	18,0	1,92	7,35	0,28	1,14	—	—	
37—41	160	505	30,0	3,17	12,05	0,41	1,57	—	—	
42—44	155	495	55,0	5,60	21,40	—	—	—	—	
45—48	165	545	60,0	5,93	22,60	1,15	4,40	8,10	30,90	

соотношение между водой и органической массой сланца или его препаратов, сохраняя при этом постоянный объем закупоренных исходных масс.

Ниже приводим в сжатой форме описание опытов по отдельным сериям с изложением характеристики процессов, методики контроля исход-

ных и конечных продуктов, а также некоторых побочных явлений процессов.

Все основные условия опытов, в зависимости от исходного материала, соотношения органического вещества и воды, продолжительности процессов, температуры, давления и др. отражены в сводных таблицах.

Значительное количество опытов, повторявшихся с целью накопления продуктов, проводилось при заглушке капилляра без манометра при прочих равных условиях.

Исследования превращения керогена в условиях выдержанного оводнения, повышенной температуры и давления

В нижеописанных опытах нас интересовал вопрос о роли воды в процессе преобразования органического вещества, в данном случае — керогена менилитовых сланцев. Мы надеялись проследить за механизмом формирования и возможностью удаления битумных веществ из сланцев в данных условиях: выдержанное оводнение, высокая температура и давление при полной изоляции реакционной массы.

В свете всего вышеизложенного теоретического материала о возможной роли воды весьма важно выяснить, сводится ли ее роль только к значению среды или вода действует как химический агент во всем этом комплексе преобразования органического вещества. Для этого мы пытались проследить за изменением химической природы отдельных составных частей керогена, надеясь при этом получить также некоторые данные по характеристике элементов его сложной структуры. Последнее обстоятельство, в свою очередь, весьма важно с точки зрения оценки вопросов генетической связи менилитовых сланцев с карпатскими нефтями.

Исходя из этих предпосылок, мы в первом приближении судили о природе керогена сланцев до и после опытов по изменению некоторых вышерассмотренных физико-химических показателей выхода битума в различных растворителях. В табл. 30 приводим данные только по спирто-бензолу (1 : 1), но, кроме этого, битум из отдельных сланцев получался с помощью также бензола, хлороформа, гептана, пиридина и др. В плане наших работ нам важно было также проследить за изменением выходов гуминовых веществ и продуктов полукоксования. Некоторые из этих основных показателей, равно как и условия опытов, приведены в табл. 30 по соответствующим графам.

Неоднократные исследования сланцев из одной и той же партии по выходу битуминозных веществ в обычных приборах Сокслета показывают довольно близко воспроизводимые результаты как по выходу битуминозных веществ, так и продолжительности их экстракции.

В приведенных опытах экстракция велась до и после автоклавирования в указанных приборах Сокслета до полного обесцвечивания растворителя. В отдельных опытах, как уже указывалось нами, был приспособлен стеклянный отводик из аппарата Сокслета и конец экстракции довольно успешно контролировался по достижению постоянного коэффициента преломления растворителя.

Результаты этих исследований для всех исходных образцов сланцев в пределах одного и того же месторождения дали по выходам гуминовых веществ и продуктов полукоксования менилитовых сланцев также вполне воспроизводимые показатели. При общей оценке физико-химической природы всех основных месторождений карпатских менилитовых сланцев мы рассматривали частично вопросы методики их исследования. В данном случае приводим только те показатели, которые нас интересуют с точки зрения оценки преобразования керогена в условиях данного опыта.

После серии вышеупомянутых экспериментальных наблюдений по превращению различных типов горючих ископаемых и других органических веществ в условиях выдержанного оводнения, высоких давлений и

температур, нами были поставлены систематические исследования в описанной автоклавно-бомбовой аппаратуре.

Часть опытов не удавалось доводить до определенного режима в смысле продолжительности и условий проведения процесса, главным образом, по причине срыва отдельных деталей (муфты, манометры) и спуска давления.

Не представляется возможным отразить результаты всех наблюдений или даже большинства из них, так как это сделало бы таблицы и изложение весьма громоздкими. С другой стороны, известно, что отдельные,

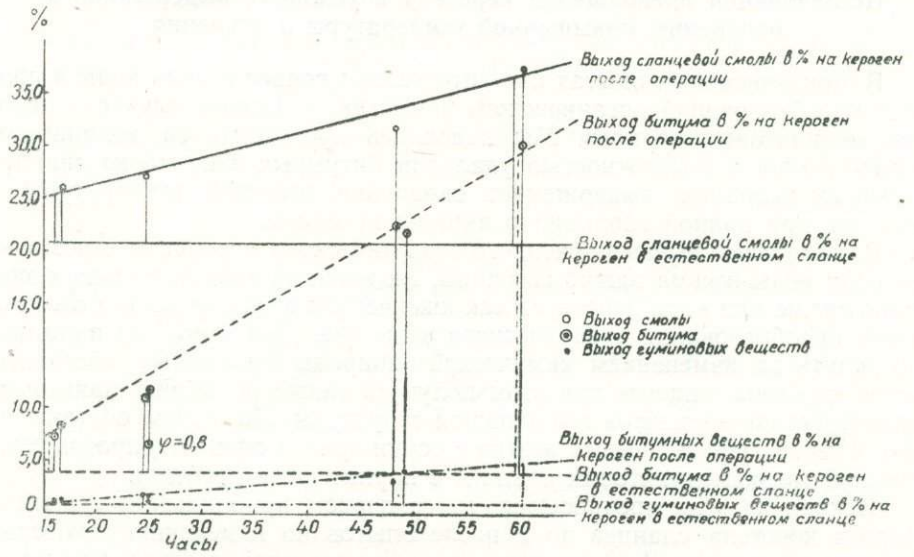


Рис. 40. Изменение выходов сланцевой смолы, битумных и гуминовых веществ менилитовых сланцев в зависимости от продолжительности процесса автоклавирования (водная среда, $\varphi = 1$, $t = 150—195°$ С, $P = 490—615$ *атм*).

на первый взгляд незаметные и трудно формулируемые наблюдения дают автору и читателю, порой весьма существенные дополнительные данные для познания природы исследуемого вещества и процесса в целом. Поэтому мы в тексте экспериментальной части останавливаемся и на отдельных наблюдениях, которые не укладываются в узкие рамки таблиц и графиков. Основные же условия и результаты исследования приводятся в табл. 30 и рис. 40.

В опытах были использованы образцы менилитовых сланцев, соответствующим образом подготовленные, с отбором средней пробы из партии месторождения Синеводско-Выжне (проба СВ-18). Предварительно анализированная проба загружалась в аппарат (в атмосфере азота) в количестве от 50 до 250 *г* твердого вещества, в зависимости от емкости вышеописанных аппаратов. Затем в аппарат загружалась чистая дистиллированная вода (для исключения возможного влияния дополнительных факторов) до 100%-го заполнения рабочей емкости аппарата и пространства затвора. При этом сохранялось соотношение твердого вещества и воды («гидромодуль») 1 :1, 1 : 3. Затем, по описанной ранее последовательности, изолировался «замок», с удалением через капилляр уплотняющей части (рис. 37) остатков воды и остатков газов при легком нагреве на водяной бане. После чего верхняя часть конуса соединялась с сифонной трубкой и манометром в тех операциях, когда контролировали давление (рис. 37) или наглухо изолировали аппарат специальной конусной заглушкой, когда не было необходимости в контроле давления. Каждый опыт повторялся столько раз и в стольких аппаратах одновре-

менно, сколько потребовалось для получения воспроизводимых данных и соответствующего количества материала для их анализа. Давление в одной и той же группе опытов при одинаковых условиях контролировалось только в отдельных операциях (табл. 30).

В опытах, где непосредственно измерялось давление, применялись манометры с трубчатой пружиной Бурдона двух типов из латуни (до 200 *атм/см*^{2}) или стали (выше 200 *атм/см*^{2}) в зависимости от того, какое предполагалось давление. Наши попытки использовать иные методы контроля давления пока удовлетворительных результатов не дали.

Для сохранения в аппарате условия 100%-го заполнения, а также предохранения пружин Бурдона от непосредственного действия агрессивных газов, манометр присоединялся к аппарату через сифонную трубку с уплотняющими наконечниками заполненными также водой. Как видно из прилагаемой схемы (рис. 37), сифонная трубка в нижней части имеет приваренный к ней конус с прижимной гайкой, а верхняя часть сифонной трубки заканчивается уплотняющей муфточкой, служащей для соединения с манометром.

В табл. 30 мы приводим только предельные показатели температуры и давления для каждого опыта. При температуре около 100° С давление уже достигало около 300 *атм*. В данной серии опытов исключается формирование битумов только за счет температуры, так как последняя не поднималась выше 175°. К этим вопросам мы вернемся еще ниже; в данном случае подчеркнем, что при этой температуре давление достигало около 650 *атм* (табл. 30). Для отдельных опытов приводим также детальный график развития давления в зависимости от температуры при различной степени заполнения аппарата (рис. 41).

Считаем необходимым отметить, что в опытах при не совсем четко фиксированной температуре имеют место совершенно отчетливые задержки подъема давления при постоянном темпе подъема температуры (рис. 41). Это явление заслуживает отдельного изучения и, повидимому, характерно именно для данных условий процесса при $\varphi=1$ и возможно является аналогией обратного явления — неравномерности нарастания отрицательного объема $\left(-\frac{dv}{v}\right)$ при сжатии вещества. Подобные примеры можно найти в обширном материале справочника Фр. Берч, Дж. Шерер и Г. Спейсер [10].

Как уже указывалось, каждая группа опытов проводилась при определенной температуре, продолжительности, соотношении твердого вещества и воды при одной и той же пробе естественного менилитового сланца (проба СВ-18). Отдельные группы опытов отличались между собой продолжительностью операции, что регулировалось и контролировалось терморегулятором (рис. 37, детали *20, 26* и др.).

При охлаждении аппарата до комнатной температуры почти во всех из приведенных опытов, где операция протекала без срывов, имелось избыточное давление 20—25 *атм*, различное в зависимости от продолжительности опыта. При вскрытии аппарата всегда обнаруживался резкий запах сероводорода, основная же масса газа, как показали анализы, состояла из CO_2. Из выгруженной реакционной массы отделялся сланец от воды декантацией и фильтрацией, а затем после соответствующей подготовки твердое вещество подвергалось исследованию в условиях, аналогичных исследованию исходной пробы сланца.

Приводим результаты экстракции, выделения гуминовых веществ, полукоксования и др. В большинстве случаев после опытов подвергалась химическому анализу также и вода.

По разработанной и опубликованной нами методике [216] исследования содержания органических веществ в воде мы пытались петролейным эфиром, нелюминесцирующим хлороформом экстрагировать и опреде-

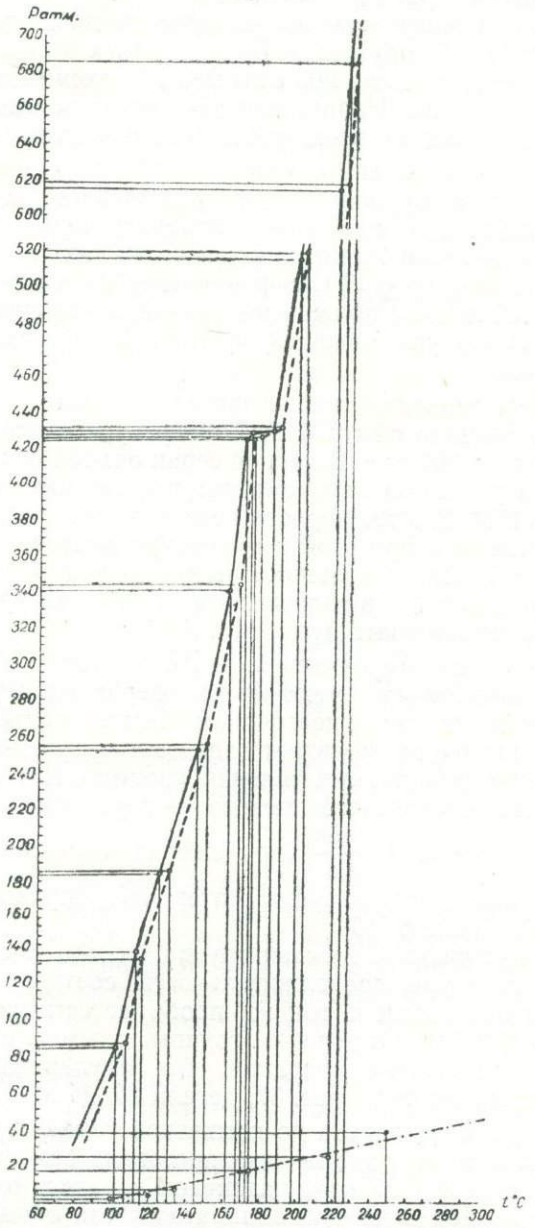


Рис. 41. Развитие давления *(P)* в автоклавно-бомбовой установке в зависимости от степени заполнения (φ) и температуры *(t°)*.

═══ серия опытов в автоклавно-бомбовой установке; с менилитовыми сланцами и водой (1 : 3) при φ=1;

– – – – опыты при φ=0,5—0,8.

лить битуминозные вещества в воде. Следует подчеркнуть, что ни в одном из опытов нам не удалось выделить из вытяжек какие-либо контролируемые количества органического вещества. В подавляющем большинстве опытов обнаружена эмульгированная в воде элементарная сера.

К вопросу обсуждения результатов опыта и изложения выводов мы еще вернемся далее. Пока только укажем на некоторые из полученных экспериментальных данных, часть которых приведена в табл. 30 и ряде графиков (рис. 40).

Во всех приведенных опытах имеет место значительное изменение основных свойств керогена, исследованного образца сланца. Эти изменения проявляются прежде всего в резком увеличении выхода экстрагируемых битумов, значительном увеличении выхода гуминовых веществ и частично сланцевой смолы. Так, например, при гидромодуле (сланец : вода) 1 : 2, 1 : 3, продолжительности операции 48—60 часов (опыты № 17—19, 26—28, табл. 30), температуре не выше 160° С, $\varphi=1$ и давлении около 500 *атм*, выход спиртобензольного (1 : 1) битума увеличивается с 1,05 до 8,18% на сланец, или до 29,70% на кероген. Параллельно имеет место значительное увеличение гуминовых веществ с 0,22 до 1,45% на сланец или 5,28% на кероген. Несколько менее выражено, но достаточно отчетливо при большой продолжительности операции (60 и больше часов) происходит увеличение выхода сланцевой смолы с 20,75 на кероген до 37,20%.

Из приведенных табл. 30 и рис. 40 совершенно очевидно, что процесс превращения керогена в условиях выдержанного оводнения, температуры 160—195° С, при постоянном объеме реакционной массы и высоком давлении протекает во времени, и при этом происходят какие-то процессы взаимодействия органической массы сланца с водой, результатом чего являются указанные изменения в химической природе керогена. Любопытно отметить изменения в химическом составе спиртобензольного (1 : 1) битума, экстрагированного после автоклавно-бомбовой операции, («вторичные битумы»), по сравнению с битумами в естественном образце.

Так, элементарный состав спиртобензольного битума из естественного образца (СВ-18) характеризуется следующим элементарным составом: С — 75,89%, Н — 7,83%, S — 6,83%, N — 0,69% и кислорода по разности — 8,76%.

Спиртобензольный битум (после операции, средняя проба из опытов № 22—24, 26—28 табл. 30) или, как мы его назвали, «вторичный битум» характеризуется следующими показателями по элементарному составу: С — 78,93%, Н — 10,18%, S — 4,01%, N — 0,41% и О — 6,47%. Следует заметить, что в лабораторной практике можно визуально по ряду внешних показателей (эластичность, вязкость и др.) отличить «вторичные битумы» от первичных. Продолжительность экстракции в естественных образцах заметно больше, чем в образцах, полученных после автоклавирования при одновременном увеличении выхода битума.

Аналогичны, но менее выражены увеличения выхода битума в бензоле. Степень измельчания образца, как и все другие условия, сохранялись одинаковыми как для исходных веществ, так и для продуктов опыта.

Изучение влияния соотношений воды и сланцев на характер изменений вышеприведенных показателей, равно как и степени заполнения и температуры, велось только путем отдельных разведывательных опытов и здесь рассматриваться еще не может.

При стопроцентном заполнении аппарата сильно поднимать температуру не представляется возможным из-за ограниченного предела прочности аппарата. Отчетливые результаты удалось получить в отношении рассматриваемых физико-химических показателей продолжительности процесса при прочих равных условиях. Оказалось, что выход битуминоз-

ных веществ по времени заметно растет, как и изменение выхода смолы и гуминовых веществ (табл. 30). Избыток воды во всех случаях был весьма значителен (200% и больше). Были проведены некоторые опыты при заполнении аппарата на 70—80%.

Из приведенных серий опытов нетрудно заметить резко отличные результаты при одном и том же гидромодуле, но различной степени заполнения аппарата — когда $\varphi = 0{,}70—0{,}80$ (опыты № 14—16). В первых вариантах когда $\varphi = 1$, выхода битумов и гуминовых веществ значительно выше.

Можно было считать установленным способность керогена сланцев в указанных условиях наращивать, как бы «потенциальную» способность продуцировать новые порции битуминозных веществ. Мы поставили серию аналогичных опытов, но с предварительной дебитуминизацией естественных сланцев. С этой целью нами был приготовлен так наз. дебитуминизированный образец сланца из этой же партии (СВ-18). Удаление битума из исходного образца осуществлялось в приборах Сокслета спиртобензолом (1 : 1) также до полного обесцвечивания растворителя. Накопившиеся при этом образцы битума из естественных сланцев были использованы для вышеприведенного сопоставления их химической природы с битуминозными веществами, полученными после опытов.

Дебитуминизированный образец сланца был доведен до постоянного веса, анализирован (табл. 30) и, в основном, в таких же условиях, как естественный сланец, подвергался обработке в автоклавно-бомбовой аппаратуре. Основные результаты этих опытов изложены в табл. 30, опыты № 29—48. В данном случае отметим только, что при наиболее продолжительных операциях (опыты № 42—44) выход «вторичных» битумов достигает почти 5,60 или 21,40% на кероген. То же самое и в отношении гуминовых веществ.

Во всех случаях вода после опытов характеризовалась резким запахом сероводорода. Попытка экстракции вод петролейным эфиром и другими органическими растворителями, как и в предыдущих опытах, не показала, кроме элементарной серы, каких-либо заметных следов органических веществ.

Последующие опыты с максимальной продолжительностью процесса показывают значительно менее интенсивное нарастание изменения физико-химических свойств керогена дебитуминизированного образца по сравнению с изменением этих же показателей при аналогичных условиях в естественных пробах сланцев.

В таком же плане были поставлены опыты с естественными сланцами месторождения Пасечна с целью проследить, в какой степени сравнимы результаты опытов со сланцами Синеводско-Выжне и других районов.

Опыты со сланцами месторождения Пасечна, проводились в принципе по такой же схеме и методике и в основном с таким же режимом работы. Методика анализа исходных образцов, контроль проведенных процессов и конечных продуктов сохранялись такими же.

Часть образцов сланцев месторождения Пасечна были также лишены битума обработкой спиртобензолом (1 : 1) в приборе Сокслета. Полученный дебитуминизированный образец был высушен и анализирован, после чего подвергался обработке аналогичный образец сланца месторождения Синеводско-Выжне.

Итак, во всех без исключения опытах, получалось значительное повышение выходов битуминозных и гуминовых веществ. Несколько менее отчетливо выражены данные полукоксования. Последнее требует более укрупненных масштабов исследования.

Как уже отмечалось, во всех приведенных опытах экстрагируемый битум («вторичный битум») из образцов сланцев, подвергнутых предварительному автоклавированию в условиях выдержанного оводнения, замет-

но отличается от битумов экстрагированных из тех же образцов сланцев, но без их предварительной обработки в автоклаве.

Первые менее вязки, не так быстро теряют свою эластичность и, как уже указывалось выше, отличаются также рядом физико-химических показателей.

Почти во всех вышеприведенных опытах по превращению менилитовых сланцев в указанных условиях, после охлаждения аппарата до нормальной температуры, имеет место избыточное давление порядка 10—15 *атм*, и газ состоит в основном из углекислоты. Детальных исследований газа не производилось. Накопление углекислоты в процессе автоклавирования могло происходить или за счет реакции декарбоксилирования или, возможно, за счет частичного разложения карбонатов минеральной части сланца. Между тем, в плане дальнейшего анализа вопроса, как будет показано ниже, важно было уточнить происхождение образующейся в процессе опыта углекислоты. Частичное решение этого вопроса могло быть достигнуто путем предварительного исключения из исходных образцов карбонатов. С этой целью было поставлено несколько опытов с образцами сланцев, предварительно подвергнутыми декарбонизации по той же схеме, как готовятся образцы к проведению элементарного анализа. Подготовленный таким путем декарбонизированный образец сланца подвергался автоклавированию при тех же условиях, как описано выше. Состав газа также в основном характеризовался такими же показателями содержания углекислоты, как и в предыдущих пробах.

Эти данные позволяют думать, что основная, если не вся, масса углекислоты, получающейся во время опытов, образуется за счет разрушения карбоксильных групп керогена. К обсуждению возможного механизма этих превращений мы вернемся ниже.

Имея ввиду характерные свойства керогена менилитовых сланцев и, в частности, высокое содержание кислорода, серы, низкое содержание углерода и водорода и относительно высокое содержание гуминовых веществ, представлялось мало вероятным допустить возможность решающей роли в вышеуказанных процессах обогащения битуминозными веществами (в водной среде), только за счет воздействия температурного фактора.

Общеизвестно, что сланцы подобного типа при проведенных выше температурах весьма мало эффективно реагируют на процессы «термолиза».

Для проверки роли отдельных факторов (температуры, давления и водной среды) на изменение свойств керогена в вышеописанных опытах с менилитовыми сланцами понадобилась постановка серии опытов методами исключения отдельных факторов и, в частности, роли водной среды. Из вышеизложенного видно, что развиваемое по нашей схеме давление в опытах характеризуется полной изоляцией системы и в этом, кстати, еще одно отличие нашей схемы от схемы известных опытов по искусственному метаморфизму углей по В. Гропп и Г. Боде [351, 352] и опытов П. Траска [443] по выжиманию из сланцев битума с помощью высоких давлений.

Поэтому, предполагая исключить один из вышеприведенных факторов, и, в частности, роль водной среды из комплекса моделированных опытов, важно было сохранить остальные условия высоких давлений, т. е. развитие давления в подвижной среде при постоянном объеме за счет подъема температуры. Такой опыт нами был поставлен в указанных выше автоклавно-бомбовых аппаратах, заполненных сланцами, но вместо водной среды—ртутью. Опыты пока имели чисто разведывательный характер, однако позволили установить, что при этой же температуре 160—170° С и при длительности процесса в 40—45 час. изменений в выходах битуминозных и гуминовых веществ практически не происходит. Следует заметить, что в ртутной среде максимальное давление значительно ниже по

сравнению с давлением при этой же температуре в опытах в водной среде, что понятно, если учесть различные коэффициенты сжимаемости ртути и воды.

Приведенный комплекс экспериментальных наблюдений дает некоторые важные, с точки зрения исследуемой проблемы, материалы. Однако целый ряд фактов и, в частности, вопросы о выявлении истинной роли водной среды в процессе обогащения битума в керогене и гуминовых веществ, равно как и характер возможного механизма взаимодействия водной среды и керогена, продолжали оставаться невыясненными. Между тем факты увеличения выхода битуминозных и гуминовых веществ в условиях водной среды не вызывают больше сомнений. Все эти мотивы и ряд других причин, связанных с общей проблемой изучения роли водной среды в процессе битуминизации, с одной стороны, и важность познания более полного исследования генетических соотношений карпатских битумов, — с другой, обусловливали необходимость постановки ряда аналогичных экспериментальных наблюдений на менее сложных индивидуальных органических соединениях, что будет изложено ниже. Весь комплекс проводимых нами исследований и, в частности, вышеизложенные экспериментальные наблюдения в области выявления роли водной среды, побудили нас развить исследования в этом плане, но с применением тяжеловодородной воды (D_2O) с целью изучения механизма взаимодействия воды и органического вещества в аналогичных условиях. Таким образом, в дополнение и развитие проведенного комплекса аналитических экспериментальных наблюдений нами была поставлена серия опытов в указанной автоклавно-бомбовой аппаратуре с привлечением тяжеловодородной воды. Развитие этого небольшого, но важного экспериментального раздела работы привело к ряду дополнительных экспериментальных наблюдений в области оценки природы каустобиолитов по данным соотношения изотопного состава водорода.

Не останавливаясь на деталях методики и техники примененного нами изотопного метода, что будет изложено отдельно в главе VII, отметим только, что смысл применения его в нашем исследовании заключался в следующем. Упомянутые результаты наблюдения над различными видами твердых горючих ископаемых (торф, менилитовые сланцы и др.) как в наших работах, так и у других перечисленных выше авторов, показывают значительные изменения природы исходных горючих в результате их обработки в условиях выдержанного оводнения: увеличиваются выхода битуминозных веществ, гуминовых веществ и другие физико-химические показатели. Если эти превращения происходят за счет активного химического воздействия водной среды, то должно иметь место, в той или иной форме, внедрение атомов водорода в органическую массу исходного объекта исследования.

Сама методика проведения опытов по превращению менилитовых сланцев в автоклавно-бомбовой установке с тяжеловодородной водой (D_2O) определенных концентраций в основном не отличается от описанных выше опытов, проведенных с обычной водой. Основные осложнения и некоторые дополнительные трудности заключались в разработке методики подготовки «вод сжигания» и проведения контроля изменения содержания дейтерия (D) в исследуемых образцах органического вещества, что подробно рассматривается в следующей главе.

Для проведения опытов по исследованию превращения керогена менилитовых сланцев в водной среде с определенными повышенными концентрациями тяжеловодородной воды (D_2O), в качестве донора дейтерия (D_2), готовились специальные растворы тяжеловодородной воды с концентрацией до 3000 γ. Последние приготавливались путем разбавления бидистиллята и тяжеловодородной воды 99,66%, полученной из спецлаборатории № 15 Института биофизики АН СССР.

Для опытов были взяты образцы менилитовых сланцев из партии месторождения Синеводско-Выжне (СВ-18).

В отличие от вышеприведенных опытов, образец сланца до и после опытов экстрагировался тщательно высушенным бензолом. Последний привлекался по соображениям методического характера, так как бензольные экстракты позволяли, во первых, сушить экстрагируемые битумы до их сжигания над металлическим натрием, во-вторых, исключить возможность осложнения изотопного обмена между водородом спирта и дейтерием битума.

Операции с тяжеловодородной водой проводились с максимальной продолжительностью (50—65 часов) и при этом было накоплено необходимое количество исходного и «вторичного» бензольного битума для получения соответствующей порции «воды сжигания» (см. гл. VII). При этом предполагалось, что если обогащение водородом фрагментов исходного органического вещества происходит за счет водородов воды, в данном случае тяжеловодородной, то, следовательно, в составе конечных продуктов превращения керогена и, в частности, в продуктах экстракции, относительно обогащенных водородом, должно быть обнаружено то или иное повышенное количество дейтерия.

Следовательно, специально подготовленная (см. гл. VII) «вода сжигания» из битуминозных веществ до и после опытов должна показать соответствующие изменения в содержании и соотношении дейтерия и водорода (H/D).

Все эти вопросы по технике, методике и результатам определения содержания дейтерия в горючих ископаемых и в продуктах превращения детально рассматриваются в следующей главе, посвященной исследованию содержания дейтерия в различных типах естественных горючих ископаемых Карпатского региона.

Глава VII

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СООТНОШЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДОРОДА (H/D) В КАРПАТСКИХ КАУСТОБИОЛИТАХ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Общие замечания

Выше мы изложили основные результаты экспериментальных исследований, показавших активную роль водной среды в процессе обогащения битуминозными веществами керогена. Отчетливо выявлено параллельное увеличение при этом гуминовых кислот. Все эти экспериментальные данные находятся в полном согласии с аналогичными фактами влияния водной среды при переработке торфа и сланцев [194, 293а]. Однако оставалось еще много неясного в вопросах механизма воздействия водной среды и самого процесса. Кроме того, не было выяснено, какие функциональные группы керогена взаимодействуют с водой. Мы пытались разрешить эти вопросы двумя путями:

1. Вовлечением в комплекс экспериментальных наблюдений дейтерия в виде тяжеловодородной воды.

2. Постановкой аналогичных вышеизложенных опытов, но с более простыми, по сравнению с керогеном, органическими веществами — индивидуальными полиядерно-ароматическими соединениями. Последние являются как бы прообразами фрагментов «молекулы» угля и керогена (И. С. Иоффе [110а], А. Жилле [348] и др.) с определенными функциональными группировками.

Таким образом, дальнейшее развитие экспериментального комплекса исследований должно помочь в решении вопроса о действительной роли водной среды в этих глубинных процессах, с одной стороны, и, с другой,— пролить свет на химизм процесса взаимодействия органического вещества и водной среды в условиях высоких давлений и температуры при стопроцентной упаковке оводненного органического вещества («в пласте реакторе»). Остановимся последовательно на основных результатах этих исследований.

Постановка экспериментальных работ по выявлению роли водной среды в процессе превращения органического вещества с помощью окиси дейтерия вызвала необходимость более глубокого исследования соотношения изотопного состава водорода (H/D) в горючих ископаемых и некоторых типичных представителях животно-растительной органической массы, что имеет, как увидим, большое научное значение. В связи с исследованием содержания и соотношения изотопов водорода в различных естественных горючих ископаемых у нас накопился экспериментальный материал в этом плане, позволивший несколько шире рассматривать этот комплекс вопросов, связанных с выяснением некоторых закономерностей в этой области.

Химия изотопов вообще и вопросы изотопного состава в природе как в теоретическом, так и в экспериментальном плане рассмотрены в моно-

графии А. И. Бродского [18]. В иностранной литературе недавно появились новые, обзорного характера, работы Г. Ингерсона в области геохимии изотопов [109, 368]. Не рассматривая этого вопроса в широком аспекте, мы в данном разделе остановимся только на сравнительно узком, но весьма важном для геохимии каустобиолитов вопросе о соотношении изотопного состава водорода в горючих ископаемых.

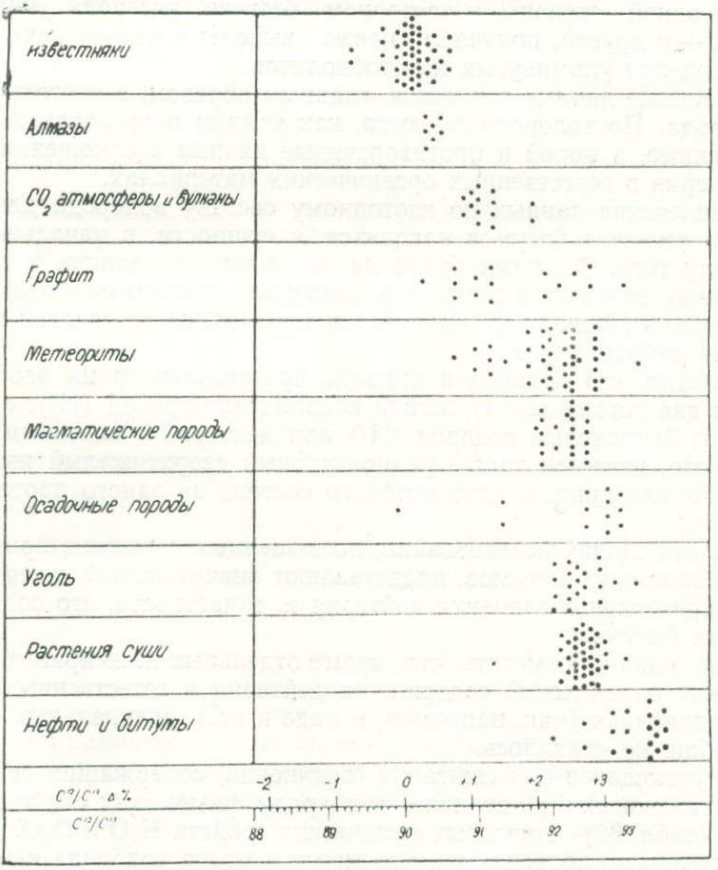
Напомним, что вследствие одинакового содержания электронов в электронной оболочке в различных изотопах одного и того же элемента, таковые практически не различаются своими химическими свойствами, чем и объясняется невозможность обнаружить их присутствие обычными методами химического анализа. Этим и объясняется сложность методики их выделения и характеристики.

Известно, что основные отличительные черты изотопов обусловлены наличием различного числа нейтронов в ядре у разных изотопов одного и того же элемента, что выражается в различии атомных весов и ряда других свойств, обнаружить которые удается только специальными современными методами физико-химического исследования.

В нашей работе мы пытались привлечь изотопный метод в плане анализа изотопного состава различных типов битумов Карпат и некоторых других регионов, с одной стороны, а с другой — решить вопрос о роли водной среды методом синтеза с привлечением изотопов водорода—дейтерия.

Таблица 31

Содержание C^{12}/C^{13} в различных геологических объектах
(по данным А. В. Трофимова, Крейга, Викмана и др.)



Известно, что в составе горючих ископаемых, как и вообще органических веществ, большую роль, наряду с углеродом, играет и водород. Соотношением этих двух элементов — углерода и водорода, в значительной степени определяется так называемый угольный и нефтяной ряд органического вещества.

В литературе имеются некоторые данные по изотопному составу этих двух элементов в различных типах горючих ископаемых. В частности, данные по изотопному составу углерода позволяют в значительной степени однозначно решать вопросы единства материнского вещества для нефтяного и угольного цикла.

Исследованиями соотношения изотопного состава углерода в различных горючих ископаемых доказно [41, 397, 399] отличие содержания изотопа углерода органического вещества от изотопного состава этого элемента неорганических веществ.

О возможности суждения об исходном веществе горючих ископаемых с помощью установления соотношения изотопов C^{12} и C^{13} в углеродистых материалах говорит ряд конкретных данных.

Указывается, что изотоп C^{13} содержится в наименьшем количестве в углероде нефтяных газов и в наибольшем — в углероде карбонатов. Так, например, в углероде нефтяных газов (CH_4) один атом изотопа C^{13} падает на 94 атома C^{12}, а в углероде карбонатов — один атом изотопа C^{13} приходится в среднем на 90 атомов C^{12} (см. табл. 31).

Как видно из табл. 31, заимствованных из работ А. П. Виноградова, А. Нир и К. Гульбранзен, Б. Лерфи и Е. Ингерсона, углерод растительного вещества и углерод углей имеют, в основном, одинаковый изотопный состав. Таким образом, на основании данных об одинаковом изотопном составе углерода горючих ископаемых и растительных веществ, с одной стороны, и изотопном составе углерода минеральных веществ, — с другой, получаем новые выводы в пользу органического происхождения упомянутых каустобиолитов.

Указанные данные относятся, главным образом, к изотопному составу углерода. По водороду имеются, как увидим ниже, только отдельные разрозненные, а порой и противоречивые данные в отношении содержания дейтерия в естественных органических материалах.

Привлечение данных по изотопному составу водорода для решения вопросов генезиса битумов находится, в сущности, в начальной стадии.

Ввиду того, что нами будут далее изложены техника и результаты определения дейтерия в горючих ископаемых, считаем оправданным кратко напомнить общие свойства дейтерия, что является основой выбранной методики работы с ним.

Известно, что водород в природе представлен тремя изотопами, из которых два устойчивы: 1) легкий водород или протий (H^1), с массовым числом 1; 2) тяжелый водород (H^2) или дейтерий с массовым числом 2. Кроме того, известен также радиоактивный сверхтяжелый изотоп водорода — H^3 или тритий, ядро которого состоит из одного протона и двух нейтронов.

В плане наших исследований, посвященных познанию природы и генезиса карпатских битумов, представляют значительный интерес природные органические соединения дейтерия и, в частности, его содержание в нефтяных битумах.

Надо, однако, отметить, что, кроме отдельных нижеприведенных эпизодических определений содержания дейтерия в естественных органических соединениях (как, например, в меде и др.), специальных исследований вообще не ставилось.

Получающаяся при сжигании соединений, содержащих дейтерий, вода («вода сжигания») отличается по ряду физических свойств, что следует из (табл. 32) некоторых физических свойств H_2O и D_2O.

Необходимо подчеркнуть, что масса изотопа водорода вдвое больше

массы обыкновенного водорода, в то время как у других более тяжелых элементов отличие массы элемента от его изотопа выражается только в процентах и долях процента.

Из приведенной таблицы физико-химических свойств тяжеловодородной и нормальной воды видно, что различие физических свойств последних достаточно велико, что и позволило подойти к вопросам определения содержания дейтерия.

Таблица 32

Физические свойства H_2O и D_2O

Свойства	$t°$	H_2O	D_2O	Примечание
Плотность:				
Льда	Плавления	0,9176	1,0148	
Жидкости	25	0,99704	1,104690	
Температура:				
Плавления		0	+3,82	
Кипения		100	101,42	(1 *атм*)
Критическая		374,2	371,5	
Максимальной плотности		3,96	11,6	
Давление критическое		218,5	218,6	
Теплота:				
Образование пара	25	57,80	59,25	*ккал/моль*
Плавления	Плавления	1,522	1,432	*ккал/моль*
Испарения	Кипения	10,74	11,11	
Криоскопическая постоянная		1,859	2,050	
Теплоемкость:				
Твердой воды	Плавления	8,80	10,8	На моль
Жидкой воды	25	18,00	20,1	На моль
Вязкость	25	0,891	1,099	Сантипуаз
Поверхностное натяжение	19	72,6	72,83	
Диэлектрическая постоянная	25	78,5	78,3	
Магнитная проницаемость		12,97	12,96	
Показатель преломления	20	1,33300	1,328446	D-линия
Дипольный момент		1,96	1,87	$X\cdot10^{-18}$
Молекулярная рефракция	20	3,70	3,644	D-линия
Константа диссоциации	20	8,11	1,49	$X\cdot10^{-15}$

Одной из наиболее точных является методика определения содержания тяжеловодородной воды путем измерения показателя преломления и плотности воды (денсиметрический анализ). Как видно из табл. 32, разница, например, в плотности обыкновенной и тяжелой воды составляет приблизительно 10%.

Ниже в экспериментальной части мы отдельно остановимся на методической стороне вопроса и технике проведения исследования, в данном случае только приведем еще данные из различных источников о плотности, выраженной по разности $\Delta\gamma$, чистой тяжеловодородной воды D_2O^{16} и обыкновенной стандартной воды:

20°	25°	30°	35°	50°
0,10726	0,10765	0,10782	0,10821	0,10880

По данным А. И. Бродского [18] и ряда других исследователей, видно, что природная речная вода отличается особым постоянством изотопного состава и выражается в следующих округленных числовых соотношениях для водорода и кислорода:

$$D : H = 1 : 6000 \text{ и } D^{18} : O^{17} : O^{16} = 1 : 0{,}2 : 500.$$

В составе воды возможны пять изотопов водорода и кислорода, дающие теоретически девять изотопных разновидностей воды:

$$H_2O,\ HDO,\ D_2O,\ H_2O^{17},\ H_2O^{18},\ HDO^{17},\ HDO^{18},\ D_2O^{17},\ D_2O^{18}.$$

А. И. Бродский указывает, что, сопоставляя свойства обыкновенной и тяжелой воды, практически следует принять состав естественнной воды: H_2O^{16} и D_2O^{16} [18].

Что касается природной тяжелокислородной воды, то конкретных данных в литературе не имеется. Относительно воды с изотопом кислорода O^{17} данных вовсе нет.

В литературе, главным образом зарубежной, известен ряд работ, посвященных исследованию изотопного состава водорода в различных органических веществах. Приводятся данные по определению содержания изотопов дейтерия, например, в меде, бензине, выполненные М. Дол [332, 333, 334, 335]. В этих исследованиях автор получил искусственную воду из электролитического кислорода и бензинового водорода и пытался определить содержание дейтерия в последней.

В первых работах Л. Дола [332] указывается, что тяжелая вода, полученная таким путем, не отличается от стандартной. Однако, несколько позже автор в работе, посвященной обсуждению результатов своих и других исследоеваний в этой области, признает возможность ошибочных выводов в оценке содержания дейтерия, обусловленных наличием изотопов кислорода, которыми автор пользовался при сжигании водородосодержащих соединений.

Надо думать, что первоначальные выводы Е. Дол находились, как полагает К. Ингерсон [109, 368], в какой-то степени под влиянием первых наблюдений в этой области Ж. Льюиса и других [385], имеющих, правда, косвенное отношение к данному вопросу, так как работа касалась исследования поведения организмов в почти чистой D_2O и доказывала, что в условиях последней организмы не могут жить. Из этого Е. Дол, возможно, заключил, что водород организмов должен быть обеднен дейтерием. Кстати, дальнейшие исследования показали, что разбавленные концентрации дейтерия не являются ядовитыми.

Можно еще указать на работу Е. Уошбари и Е. Смит [448], в которой сообщаются данные о повышенной плотности воды, полученной из сока ивы, и воды, полученной из водорода древесины со стандартным кислородом. Эти искусственные воды имеют, по данным авторов, на 3γ, большую плотность, чем у стандартной воды.

О повышенном содержании дейтерия в бутане сообщают Р. Сноу и Г. Джонсон [368]. Авторы, учитывая влияние избытка O^{18} в кислороде,

примененном для сжигания, указывают, что водород в бутане содержит дейтерия на 30% больше, чем в обычной воде.

Имеются также данные, указывающие, что для природного газа отличие содержания дейтерия в нем в основном равно величине поправки на электролитический кислород. Об этом, в частности, сообщают Х. Грин и Р. Боскил [349], исследовавшие в этом направлении содержание дейтерия в природном газе и кукурузном масле.

В Советском Союзе в этом плане в литературе известно одно исследование, проведенное по инициативе А. И. Бродского и выполненное под его руководством И. С. Филипповой [287]. Ею было определено содержание дейтерия, как пишет автор, в «моторной нефти» из Махач-Кала. Нефть сжигалась в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода под давлением 25—30 *атм*. После химической очистки полученной воды и ее многократной фракционировки, анализ производился инферометрически. Автор приводит данные по содержанию дейтерия в водороде нефти и указывает, что дейтерия примерно на 50% больше, чем в обычной воде.

В сообщении последующих лет определение содержания дейтерия в тяжелой воде в большинстве случаев производится так наз. флотационным методом, наиболее полно разработанным как в теоретическом, так и в прикладном отношениях под руководством А. И. Бродского [17].

Приведенными выше работами в области исследования содержания и соотношения изотопов водорода в горючих ископаемых в основном исчерпываются известные опубликованные экспериментальные данные.

Нельзя при этом не отметить определенную противоречивость отдельных опубликованных данных. Можно упомянуть одну из первых работ в этом плане Л. Дол, показывающую в одном случае повышенное содержание дейтерия в водороде бензина, а в другом — наоборот.

При всем этом исследования содержания и соотношения дейтерия в горючих ископаемых имели в значительной мере, случайный характер (содержание дейтерия в меде, соке айвы, бензине и др.) и совершенно не ставились в плане познания проблемы генезиса битумов. Мы также не находим каких-либо попыток выяснения причин повышенного содержания дейтерия в органических субстанциях.

Как это видно из анализа литературы, в этой области систематических исследований вообще не ставилось и только в недавно вышедшей книге Е. Ингерсона [368] вопросы содержания и соотношения изотопов водорода в каустобиолитах характеризуются как весьма актуальные.

Из скупых литературных данных в области аналогичных исследований, опубликованных за рубежом, трудно составить определенное представление о технике, и, тем более, о деталях определения соотношения изотопного состава водорода в различных видах горючих ископаемых.

Таким образом, в практике постановки и развития указанного комплекса исследования нам потребовалось в значительной степени базироваться на методике исследования изотопного состава водорода в других областях органической химии.

На основании разработанной, применительно к горючим ископаемым, методики исследования соотношения изотопного состава водородов горючих ископаемых, мы получили возможность постановки специальных экспериментальных наблюдений с применением тяжеловодородной воды (D_2O) при решении отдельных вопросов химизма генезиса битумов.

Основные результаты этого комплекса исследований нами опубликованы и доложены на сессии АН УССР, посвященной вопросам использования атомной энергии в мирных целях [73].

В принципе постановка и проведение опытов с определенными концентрациями тяжеловодородной воды и керогеном менилитовых сланцев ничем не отличались от вышеизложенного комплекса экспериментальных

наблюдений в автоклавно-бомбовой установке с обычной водой. Сложность вопроса заключается в методике контроля, выявления разрешающей возможности метода анализа изотопного состава водорода в горючих ископаемых.

Каждая группа горючих ископаемых, в зависимости от ряда их свойств и, в частности, от агрегатного их состояния, требует своих приемов в подготовке так называемой «воды сжигания».

Мы остановились на денсиметрическом анализе с применением флотационного метода, разработанного А. И. Бродским [17] и при непосредственной помощи его и Г. П. Миклухина несколько нами видоизмененного метода в приложении к исследованию соотношения изотопного водорода в различных горючих ископаемых.

Учитывая сравнительно малое количество «вод сжигания», с которым нам приходится работать, нижеизлагаемый метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами, так как позволяет вести исследования с относительно малыми количествами воды — 3—5 *мл*. Вместе с тем, этот метод позволяет находить разности плотностей с точностью до 0,3—0,5 γ. Он основан на измерении флотационной температуры микропоплавка, погруженного в исследуемую пробу.

Поплавковый метод для измерения плотности различных растворов, в том числе плотности морской воды, имеет свою историю и, как указывает И. Киршенбаум [133], впервые был применен Г. Дови в его работе по определению плотности щелочных металлов.

В нашей лаборатории была изготовлена, смонтирована и освоена вся основная и вспомогательная аппаратура, необходимая для флотационного метода. Ниже мы приводим описание основных деталей и методики проведения анализа.

Особого внимания при проведении исследования изотопного состава воды, полученной пиролизом и сжиганием горючих ископаемых, требует процедура подготовки и очистки. В основу подготовки указанных проб мы положили принцип многократной и тщательной очистки «воды сжигания» и стандартной воды в совершенно аналогичных условиях аппаратуры и режима. Те неизбежные искажения изотопного состава водорода и кислорода воды, которым подвергаются исходные пробы, касались совершенно в одинаковой степени и стандартной «воды сжигания» горючих ископаемых.

Следует подчеркнуть, что решающим моментом в работе, после изготовления тщательно очищенной «воды сжигания», является терпеливое достижение воспроизводимых результатов флотационной температуры.

Надо отметить, что именно получение воспроизводимых показателей флотационных температур и избыточной плотности как для стандартной воды, так и в различных «водах сгорания» оказалось самой трудоемкой частью исследования. Как показали многочисленные наблюдения, основной причиной отсутствия воспроизводимых результатов, прежде всего, является недостаточная термическая и химическая очистка воды. Не менее важно вести в совершенно одинаковых условиях фракционировку стандартной воды и «воды сжигания».

Всю работу по определению содержания в горючих ископаемых изотопов водорода, в том виде, в каком она осуществлялась в нашей лаборатории, можно разделить на следующие основные этапы:

1. Подготовка исходных образцов горючего ископаемого.
2. Получение из образцов «воды сжигания».
3. Пиролизная и химическая очистка «воды сжигания».
4. Проверка стандартной воды.
5. Проведение замера в флотационной термостатной установке.
6. Расчеты.

2. Подготовка исходных образцов каустобиолитов для получения «воды сжигания»

При подготовке образцов, кроме общеизвестных приемов для получения средней пробы, требуется уделить внимание вопросу полного удаления внешней посторонней воды. В зависимости от агрегатного состояния исходного образца каустобиолита, техника удаления инородной воды осуществлялась по-разному.

Из твердых горючих ископаемых мы отбирали среднюю пробу образца путем квартования, а затем отобранное необходимое количество вещества измельчали до порошка в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 60° С до постоянного веса. Приготовленная таким образом проба поступала на сухую перегонку, а из высушенной нижеописанным методом смолы получали пирогенетическую воду.

При исследованиях жидких горючих ископаемых средняя проба отбиралась пипеткой после предварительного ее отстаивания. Затем дополнительно удалялась из образца эмульгированная вода путем ее нагревания в делительной воронке, снабженной обратным холодильником. Делительную воронку вставляли в водяную баню так, чтобы уровень воды в водяной бане покрывал уровень пробы в воронке. Воду в водяной бане нагревали электронагревателем до температуры 70—90° (в зависимости от летучести анализируемого вещества диапазон температуры менялся) и при такой температуре выдерживали 3—4 часа, после чего отделяли собравшуюся внизу воду.

Дальнейшее удаление остатков воды велось при помощи металлического натрия. Для этого пробу из делительной воронки, после отделения нижнего слоя, содержащего воду, переносили в высушенную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой и добавляли небольшое количество (0,5—1 *г* на 100 *г* нефти) стружек металлического натрия. Содержимое колбы нагревали на песчаной бане до температуры 60—70° на протяжении, примерно, 1 часа.

Твердые горючие ископаемые, как уголь, торф, лигнит, сланцы и т. п., как уже указывалось, подвергали предварительно сухой перегонке. Полученная при этом смола обрабатывалась по одной из вышеприведенных схем для жидких горючих ископаемых и в дальнейшем подвергалась сжиганию с получением соответствующих проб «воды сжигания».

Особого внимания требовала подготовка исходных образцов менилитовых сланцев, которые были исследованы по вышеприведенной методике в автоклавно-бомбовой аппаратуре при 100% заполнении в определенных концентрациях тяжеловодородной воды. Как уже было отмечено вначале, здесь, прежде всего, возможно имеет место изотопный обмен между отдельными лабильными водородами керогена и дейтерием тяжелой воды согласно общей схемы:

$$2RH_л + D_2O \rightarrow 2RD + H_2O,$$

где $RH_л$ — органическая масса керогена с общим «органическим водородом», в том числе лабильным водородом, способным обмениваться, на дейтерий. Этим наметилось упомянутое новое, разрабатываемое нами, направление в методике наличия так наз. «лабильных водородов» с помощью изотопного метода в керогене, нефти, сланцевом масле и его фракции. Оказалось, что представляются значительные возможности для общей оценки активного водорода в исследуемой органической массе. Однако этот раздел работы нами еще не считается законченным и здесь изложен в полном объеме быть не может. Поэтому мы считаем возможным отметить только научное и прикладное значение изучения соотношений изотопного состава водорода для решения проблемы структуры и генезиса каустобиолитов. Оценка с помощью этого метода лабильной части водоро-

да естественной нефти открывает новые возможности в познании обменных процессов водорода нефти и воды, что должно быть органически связано с вопросами формирования коррелятивных признаков нефтяных вод с определенным соотношением изотопного состава водорода.

В настоящее время в этом плане развернуты широкие исследования нефтей и нефтяных вод Карпатского региона и 2-го Баку. Эти работы являются углубленным изучением и выявлением дополнительных коррелятивных признаков нефтяных вод.

Можно еще отметить, что с помощью этого метода нам удалось выявить общее количество «лабильных водородов» сланцевой смолы и ее фракции, что оказалось весьма ценным приемом для оценки и расчетов в операциях при получении по нашей методике «сланцевых глифталевых лаков» на базе фракции сланцевой смолы и фталевого ангидрида.

В данной работе мы только хотели подчеркнуть способность к изотопному обмену водородов различного типа битумов и, в частности, водородов битума керогена, что вытекает из общих свойств различных соединений [187].

Наряду с характеристикой природы всей приведенной гаммы каустобиолитов Карпат, мы особо выделили, как уже отмечали, экстрагируемый из керогена битум, являющийся основным акцептором дейтерия.

Опытные партии битума до и после автоклавирования экстрагировались не спиртобензолом, а чистым бензолом, высушенным над хлористым кальцием и металлическим натрием.

Бензольный раствор битума так же, например, как и эфир в практике магнийорганического синтеза выдерживался над металлическим натрием до полного удаления пузырьков, что обычно завершалось приблизительно через час после прибавления стружек металлического натрия. После чего бензольный раствор битума декантировался от металлического натрия и других твердых остатков, отгонялся бензол и битум был готов для получения из него «воды сжигания».

Таким путем был приготовлен исходный («естественный») бензольный битум из сланца месторождения Синеводско-Выжне (проба СВ-18) в количестве 65 *г* и автоклавированный с тяжеловодородной водой (см. гл. VI, табл. 30) бензольный битум из этой же партии сланцев в количестве 53 *г*.

В приготовленном таким путем высушенном битуме удалены, таким образом, не только следы инородной воды, но и возможные обмененные на дейтерий по вышеприведенной химической схеме лабильные водороды. Таким образом, такой высушенный битум теоретически лишен всех возможных источников водорода при получении «воды сжигания» и, следовательно, остальная масса водорода битума («не лабильного») является, главным образом, непосредственно уже связанной с углеродным скелетом.

Следующая операция заключается в процессе приготовления из всех вышеприведенных образцов каустобиолитов «воды сжигания».

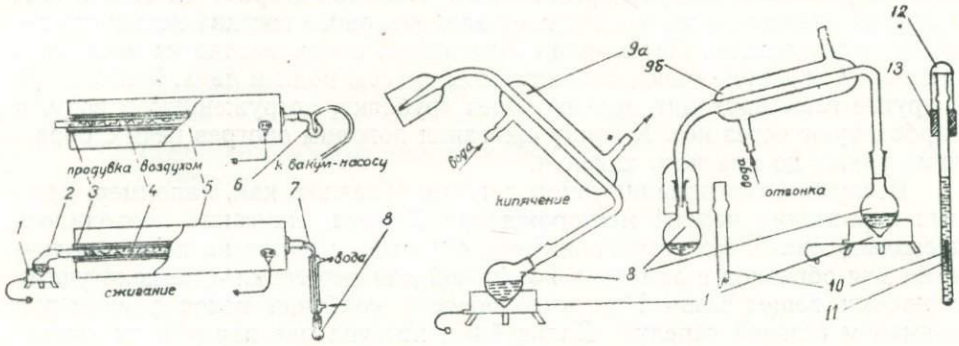
3. Методика получения и очистки «воды сжигания»

Полученные в необходимом количестве пробы, полностью лишенные инородной воды экстрагированные битумы, нефти, смолы и др. каустобиолиты — тщательно сохранялись в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Методика получения «воды сжигания» из заготовленных проб горючих ископаемых и их производных осуществлялась, в основном, по схеме и в аппаратуре, аналогичной той, которая применяется при проведении макроэлементарного анализа. Основные детали установки были использо-

ваны из комплекса аппаратуры макроэлементарного анализа с целым рядом специальных изменений и приспособлений.

Общая установка первой стадии получения воды сжигания из жидких и частично твердых горючих ископаемых и других органических веществ изображена на рис. 42, состоящей из двух печей: газовой и муфельной. В первой печи помещена трубка из тугоплавкого стекла, в которой раз-



Детали установки по вторичному сжатию и химической очистке воды:

1 — электроколбонагреватель; *2* — колба для перегонки воды; *3* — кварцевая трубка, *4* — окись кварца; *5* — муфельная печь; *6* — колба для продувки воздухом; *7* — холодильник; *8* — колбочка-приемник; *9* — холодильник; а) обратный; б) прямой, *10* — пробирка для определений; *11* — поплавок; *12* — колпачок пробирки; *13* — резиновая пробка.

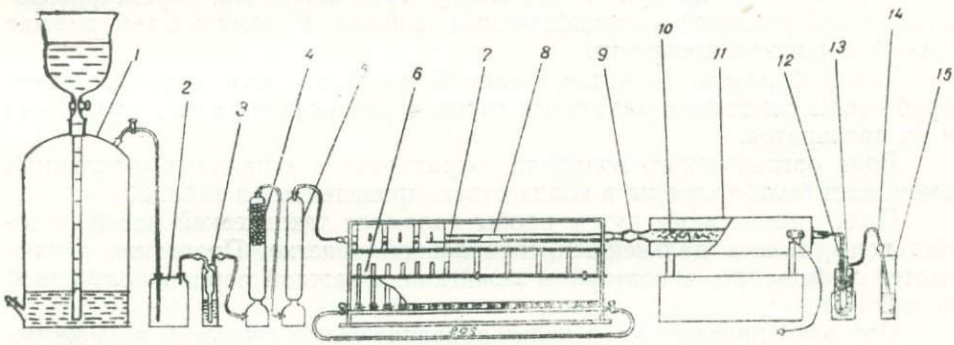


Схема установки для получения пиротехнической воды сжиганием органических веществ:

1 – газометр; *2* — ловушка; *3* — склянка Дрекспера с H_2SO_4; *4* — газоочистка с $CaCl_2$ и NaOH; *5* — газоочиститель с P_2O_5; *6* — газовая муфельная печь; *7* — лодочка; *8* — трубка для сжимания; *9* — соединение на шлифах, *10* — кварцевая трубка с CaO; *11* — электрическая муфельная печь; *12* — приемник пирогенетической воды; *13* — сосуд Дюара с охлаждающей смесью; *14* — пипетка; *15* — цилиндр.

Рис. 42.

мещены специальные длинные кварцевые трубочки, в которые загружаются подготовленные пробы горючих ископаемых. Первая печь служит для равномерного отгона горючего во вторую печь сжигания. Печь для сжигания также состоит из трубки тугоплавкого стекла, наполненной гранулированной и частично капиллярной окисью меди. С помощью газометра подается воздух через осушительную систему. Последняя состоит из ловушки U-образной трубки, наполненной крепкой серной кислотой, сосуда с хлористым кальцием и едким натрием и, наконец, сосуда, заполненного фосфорным ангидридом. До начала сжигания вся система тщательно проверяется на герметичность и предварительно, в течение 1—2 часов,

прокаливается при постоянном пропускании очищенного и обезвоженного воздуха со скоростью 1—2 пузырька в секунду. После прокаливания и небольшого остывания в первую печь быстро загружаем кварцевые лодочки, заполненные горючими ископаемыми, и, регулируя равномерный подъем температуры печи, перегоняем вещество в соединенную шлифом трубку второй раскаленной печи, где над раскаленной окисью меди в потоке иссушенного воздуха органическое вещество сгорает до H_2O и CO_2 и других окислов, в зависимости от элементарного состава исходного горючего ископаемого. Пары «воды сжигания», после выхода из печи, конденсируются в приемнике, охлаждаемом смесью воды и льда. Углекислый и другие газы проходят дальше через трубочку, погруженную в воду, и барботируют через нее. К концу сжигания доводим обогрев печи с образцами также до красного каления.

В случае исследования легко летучих образцов, как, например, светлых карпатских нефтей месторождения Долина, сжигание проводилось несколько иначе. Из установки (рис. 42) была исключена печь с лодочками для образцов и заменена колбочкой для перегонки с легколетучими горючими веществами. При этом обогрев колбочки велся равномерно пламенем газовой горелки. Дальнейшее поступление паров и их сжигание совершалось так же, как описано выше. По этой методике была накоплена серия различных порций воды сжигания из различных карпатских горючих ископаемых и их производных, в том числе, из вышеописанных экстрагированных битумов до и после автоклавирования. Полученные пробы «вод сжигания» сохранялись в запасных пробирках.

Как правило, все полученные после первого сжигания воды и, в особенности, воды из продуктов сланцевого происхождения, характеризовались кислой реакцией и специфическим запахом, но, вместе с тем, внешне были совершенно прозрачны.

Таким образом, по вышеуказанной методике была получена серия проб «воды сжигания» различных групп карпатских горючих ископаемых и их препаратов.

Вода органического водорода сохранялась в запаянных стеклянных ампулах и была получена в количествах, приведенных в табл. 33.

Полученные таким путем пробы являются технической водой, которая подвергалась дальнейшей специальной очистке. Последняя заключается, собственно, в повторном «сжигании» каждой порции полученной воды.

При этом процессе происходит дополнительное сжигание возможных остатков органических продуктов в кварцевой трубке над раскаленной окисью меди. Последняя предварительно подвергается окислению в течение двух часов в токе кислорода воздуха. Вторичное сжигание воды проводится путем медленного испарения ее из колбочки, соединенной с кварцевой трубкой, соединенной, в свою очередь, с прямым вертикальным холодильником (рис. 42). Колбочка и холодильник соединены с кварцевой трубкой на шлифах. До начала очистки в колбочку с анализируемой водой добавлялось несколько кристалликов безводной Na_2CO_3, для связывания серо- и азотосодержащих соединений, могущих еще оказаться в воде сжигания.

Подогрев воды в колбочке осуществлялся равномерно на электрической плитке, не допуская интенсивности кипения. Медленно проходящие пары воды через раскаленную окись меди попадают в холодильник, конденсируются и стекают в колбочку-приемник. Во избежание соприкосновения капелек конденсата с атмосферой в данном и в других операциях перегонки конец холодильника снабжен стеклянным колпачком (см. детали на рис. 42). В приемничек предварительно вносится небольшая щепотка хромового ангидрида и перманганата калия. При отборе конденсатов в этом и во всех последующих операциях первые две капли отбрасываются. Полученная после вторичного «сжигания» химически очищенная

Таблица 33

Карпатские каустобиолиты и другие органические вещества	№ скважины	Количество пробы в *г*
Нефть месторождения Судовая Вишня	15	28,5
Нефть месторождений Борислав и Долина	24	35,0
Нефть месторождений Борислав и Долина	26	33,4
Нефть месторождений Борислав и Долина	28	32,4
Сланцевая смола (месторождения Синеводско-Выжне)	—	27,5
Экстрагированный бензольный битум естественного сланца Синеводско-Выжне (проба СВ-18)	—	41,5
Экстрагированный бензольный битум естественного сланца, обработанный тяжеловодородной водой при нормальной температуре и давлении	—	29,0
Бензольный битум пробы менилитовых сланцев этой же партии, после операции в автоклавно-бомбовой установке с тяжеловодородной водой	—	34,0
Кертисит	—	17,0
Дашавский метановый газ	—	27
Касторовое масло	—	22

вода подвергается окончательной химической очистке и фракционировке по следующей методике.

В специально приготовленный микроприборчик (рис. 42), состоящий из стеклянного холодильника и колбочки емкостью 10 *мл*, загружаем полученную воду и осторожно кипятим ее при обратном холодильнике с хромовым ангидридом и перманганатом калия в течение 20 минут, после чего холодильник переключаем на прямой. Причем в приемничек вносим несколько кристалликов перекиси натрия и перманганата калия и после этого проводим перегонку. В данном случае при перегонке также отбрасывались первые капли конденсата. Собранный основной конденсат над перекисью натрия с перманганатом калия снова кипятился с обратным холодильником 20 минут, после чего конденсат собирался в кварцевый приемник такой же микроустановки, но с кварцевым холодильничком. Затем, проводилось еще три перегонки, но без химической обработки, и последние порции конденсата поступали в специально приготовленную для поплавка пробирку (рис. 42, детали 10, 12, 13). Последнюю предварительно, по определенной методике, тщательно моют. Приготовленный и отобранный для работы кварцевый поплавок имел размеры: длина — 11 *мм*, диаметр — 1,1 *мм*. Выбор кварца для изготовления поплавка обусловлен его малым термическим коэффициентом расширения, относительной механической прочностью и очень малой растворимостью в воде. Поплавок хранился в специальной пробирке с подставкой и притертой пробкой. К последней припаяна стеклянная палочка, на конце которой прикреплена платиновая спираль, в которой и хранится поплавок.

Непосредственно перед началом изотопного анализа поплавок тщательно промывается несколько раз раствором перманганата калия и сер-

ной кислотой, а затем споласкивается бидистиллятом. В вышеупомянутую пробирку для исследуемой воды и поплавка отбирается, как уже указывалось, конденсат. При этом вновь первые две капли отбрасываются и ими споласкиваются поплавок и пробирка. Затем начинается отбор конденсата в пробирку при равномерном испарении исследуемой воды. Собрав весь конденсат в пробирку, накрывают ее колпачком, и проба исследуемой воды готова к флотационному анализу.

Каждая приготовленная таким образом проба исследуемой воды подвергалась анализу в тот же день. В тех случаях, когда подготовка затягивается и работа в термостатной флотационной установке с приготовленной таким образом водой не проводится, все операции с очисткой и перегонками на следующий день должны быть повторены со стадии кипячения и химической очистки в микроустановке, т. е. со стадии после вторичного сжигания в кварцевой трубке. В противном случае мы никогда не получали удовлетворительно воспроизводимых результатов. Следует подчеркнуть, что только строго придерживаясь указанного выше режима работы при проведении всех операций, начиная после вторичного сжигания, и при хорошо работающей нижеописанной термостатной и автоматически регулирующейся аппаратуре флотационной установки удается получить воспроизводимые результаты или с отклонением кривых флотационных температур в пределах допускаемых ошибок.

4. Техника измерения флотационной температуры и методика определения соотношения изотопного состава водорода

Определение плотности воды по флотационному способу сводится к определению температуры, при которой кварцевый поплавок в анализируемой воде находится в равновесии с ней. В связи с тем, что непосред-

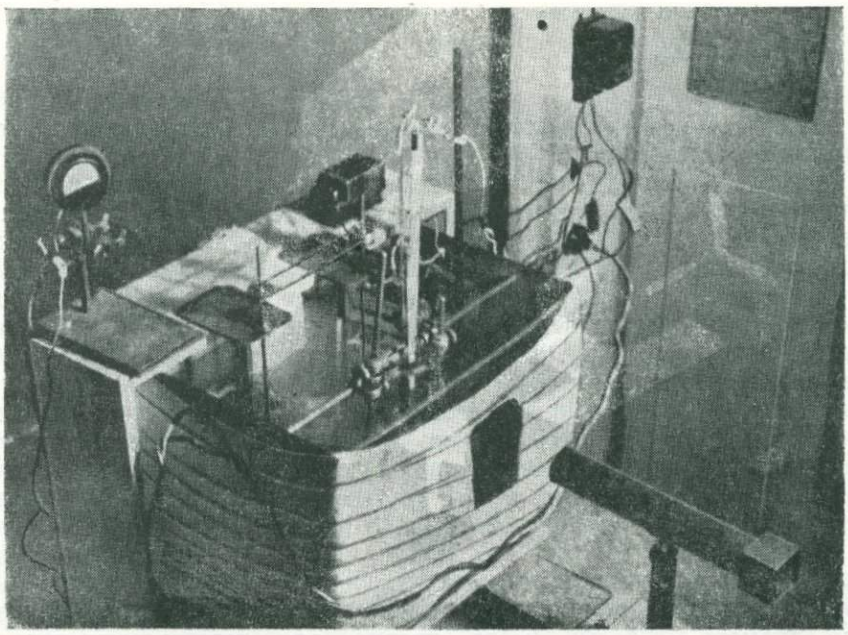


Рис. 43.

ственно определить точку флотации очень трудно, ведут замеры температур, близких к температуре флотации. При температурах ниже температуры флотации — поплавок всплывает. Нанося данные замеров на график, как будет показано ниже, и проводя прямую через полученные точки, получают температуру, отвечающую температуре флотации.

Определяя температуру флотации, необходимо вести замеры при постоянной температуре. Поэтому замеры проводились в термостате, описанном ниже, обеспечивающем на протяжении длительного времени постоянную температуру.

Термостат представляет собой приблизительно 100-литровую металлическую емкость, внутри луженую, наполненную водой и покрытую извне кожухом для уменьшения влияния температуры внешней среды (рис. 43, 44). В термостате имеются две механические пропеллерные ме-

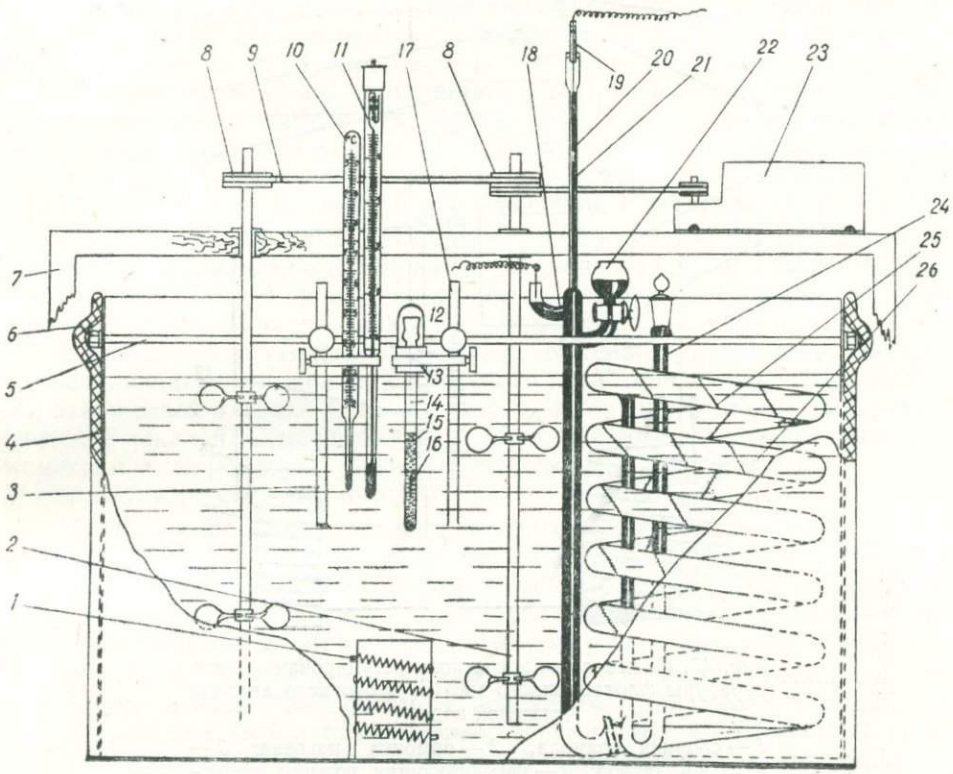


Рис. 44. Общий вид термостатной установки для определения флотационной температуры:

1 — обмотка для нагрева термостата; *2* — пропелерные мешалки; *3* — штатив для термометров; *4* — металлический корпус термостата; *5* — брусок для крепления штативов; *6* — изоляционный кожух; *7* — деревянная полка; *8* — шкивок мешалки; *9* — ременная передача; *10* — термометр нормальный; *11* — термометр Бекмона; *12* — колпачек пробирки; *13* — резиновая пробка; *14* — пробирка; *15* — исследуемый образец (вода); *16* — поплавок; *17* — штатив для пробирки; *18* — постоянный платиновый контакт терморегулятора; *19* — пробирка переменного контакта; *20* — переменный платиновый контакт терморегулятора; *21* — капилляр переменного контакта; *22* — регулирующая воронка терморегулятора; *23* — электромотор; *24* — ртутный затвор; *25* — обмотка нагрева; *26* — сборник толуола

шалки, приводимые в движение электромотором, а также два штатива, на одном из которых крепятся лапки для термометра со шкалой Цельсия и термометра Бекмана, а на другом — пробирка с поплавком и анализируемой водой. На двух противоположных сторонах термостата имеются окна, через которые ведутся наблюдения за движением поплавка в пробирке.

Кратко остановимся на основных деталях терморегулирования процесса, так как успех широкого внедрения этой методики в лабораторной практике исследования горючих ископаемых в значительной степени зависит от освоения деталей установки в целом и терморегулирующей аппаратуры в особенности.

Для проведения точной регулировки (до 0,001° С) температуры в термостате и для обеспечения длительного постоянства температуры, в термостат был помещен специальный толуоловый терморегулятор (рис. 45). Терморегулятор представляет собой стеклянный змеевик, наполненный толуолом, который был использован как жидкость с относительно большим коэффициентом термического расширения.

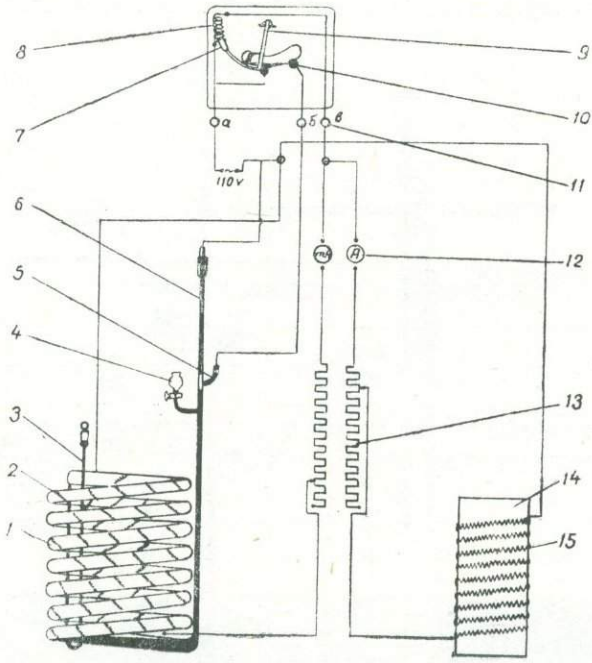


Рис. 45. Схема автоматического регулирования температуры флотационного метода изотопного анализа тяжелой воды.

1 — сборник толуола, *2* — обмотка нагрева; *3* — ртутный затвор; *4* — регулирующая воронка терморегулятора; *5* — постоянный контакт; *6* — регулирующий контакт терморегулятора; *7* — сердечник электромагнитного реле; *8* — соленоид реле; *9* — маятник реле; *10* — ртутный выключатель реле; *11* — клемы реле; *12* — контрольно-измерительные приборы; *13* — реостаты обмоток нагрева; *14* — корпус нагревательного прибора; *15* — обмотка нагревательного прибора.

Толуол перед употреблением очищается и высушивается путем взбалтывания в течение суток с крепкой серной кислотой в количестве 1/10 по объему. Затем толуол отделяется на делительной воронке, промывается несколько раз водой в количестве одного-двух объемов и снова отделяется в делительной воронке. Полученный таким путем толуол сушится свежепрокаленным хлористым кальцием в течение суток, после чего перегоняется. Первая мутная часть перегона отбрасывалась, а также оставалась неотогнанной 1/10 часть первоначального объема толуола. После наполнения змеевика полуолом, в трубку заливается очищенная ртуть, закрывается пробкой со шлифом и заливается менделеевской замазкой. Таким образом получается ртутный затвор, через который не может просачиваться толуол. Другой конец терморегулятора, включая и часть нижнего змеевика, тоже заполняется ртутью. В верхней части трубки (деталировка дана на рис. 44, 45), наполненной ртутью, впаян платино-

вый контакт, который соединяется с реле. В капилляре этой же трубки помещен подвижной контакт также платиновый и также соединенный с реле.

Принцип работы терморегулятора заключается в том, что при нагревании воды в термостате толуол в змеевике расширяется и по трубке поднимается ртуть. Когда ртуть соприкасается с концом платиновой проволочки, то происходит замыкание цепи и прекращается подача тока на обогрев термостата. Термостат начинает остывать, толуол сжимается, ртуть спадает, а вслед за этим снова включается обогрев термостата. Такая регулировка дает возможность поддерживать в термостате долгое время (несколько часов) постоянную температуру.

Электрическая схема термической регулировки термостата состоит из нагревательной спирали для нагрева воды в термостате, реостата для регулировки силы тока в этой спирали, спирали диаметром 0,3 *мм*, намотанной на терморегулятор, включенной в электросеть параллельно к первой нагревательной спирали и соединенной с реостатом.

При помощи реостатов регулируется ток в нагревательных спиралях так, чтобы время включения тока на обогрев и время выключения было примерно равным. В кольце со спиралью на терморегуляторе включен амперметр. Оба обогрева включены через реле.

В описанной установке проводится тщательное наблюдение за движением поплавка с помощью оптического приспособления — зоровой трубы, снабженной в одном конце матовой пластинкой (6×6 *см*) с микрометрической шкалой. Одновременно ведется наблюдение за обычным термометром и термометром Бекмана, погруженными в термостат (см. разрез по корпусу установки рис. 44).

Найти и определить непосредственно опытным путем флотационную температуру, если не невозможно, то, во всяком случае, очень трудно и для этого требуется весьма продолжительное время. Поэтому изучают различные скорости движения вверх и вниз поплавка в исследуемой воде, т. е. до и после флотационных температур по следующей методике.

Количество определений падающего и поднимающегося поплавка проводится столько раз, сколько необходимо для получения прямой, проходящей близко к откладываемым точкам (рис. 46, 47). Точка пересечения этой прямой линии с ординатой соответствует нулевой скорости поплавка и температуре, при которой поплавок имеет тот же удельный вес, что и вода. Другими словами, мы на абсциссе находим температуру, соответствующую нулевой скорости поплавка.

По совершенно идентичной методике определялась температура и стандартной (Львовская водопроводная), и исследуемой «воды сжигания» вышеупомянутых горючих ископаемых.

Дальнейшая оценка значений разностей равновесных температур стандартной («Львовской водопроводной») воды и «воды сжигания» в единицах удельных весов ($\gamma = 1 \cdot 10^{-6}$) производится по таблицам «удельных весов обезгаженной воды» по Ландольту-Беренштейну [384]. Эти таблицы для удобства нами изложены с фиксацией изменения плотности в третьем знаке при соответствующем изменении температур (табл. 34).

Полученные нами температуры равновесия показаны в тысячных долях градусов. Точность показаний температуры, как уже подчеркивалось, при каждом новом передвижении температуры и ее измерении контролируется постоянством разности между термометром обычным и Бекманом и, кроме того, проверяется нулевая точка термометра Бекмана. Имея в виду, что зависимость удельного веса от температуры при незначительных Δt линейная, соответственно получаемые данные удельных весов мы интерполируем по указанным таблицам Ландольта для десятых долей градусов, чтобы получить значения удельного веса.

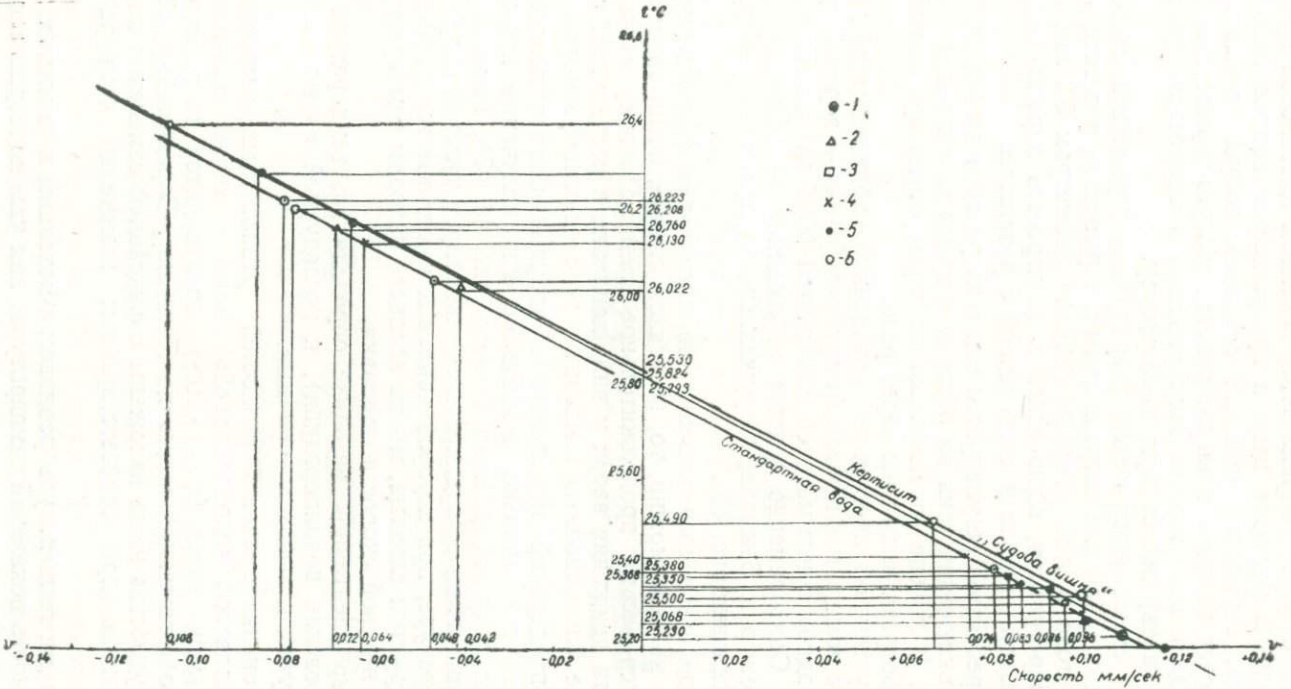


Рис. 46. График изотопного анализа «вод сжигания» горючих ископаемых флотационным методом.

Координатные точки скорости движения поплавка (V) при данной температуре (t): *1*—стандартная вода; *2*—стандартная вода—параллельное определение I; *3* — стандартная вода — параллельное определение II; *4* — стандартная вода — после трех сжиганий; *5* — «вода сжигания» кертисита; *6* — «вода сжигания» нефти месторождения Судовая Вишня.

Для «воды сжигания» кертисита $\Delta t = 0{,}031°$, $\Delta d = 8{,}5\gamma$. Для «воды сжигания» нефти месторождения Судовая Вишня $\Delta t = 0{,}031°$, $\Delta d = 10{,}0\gamma$.

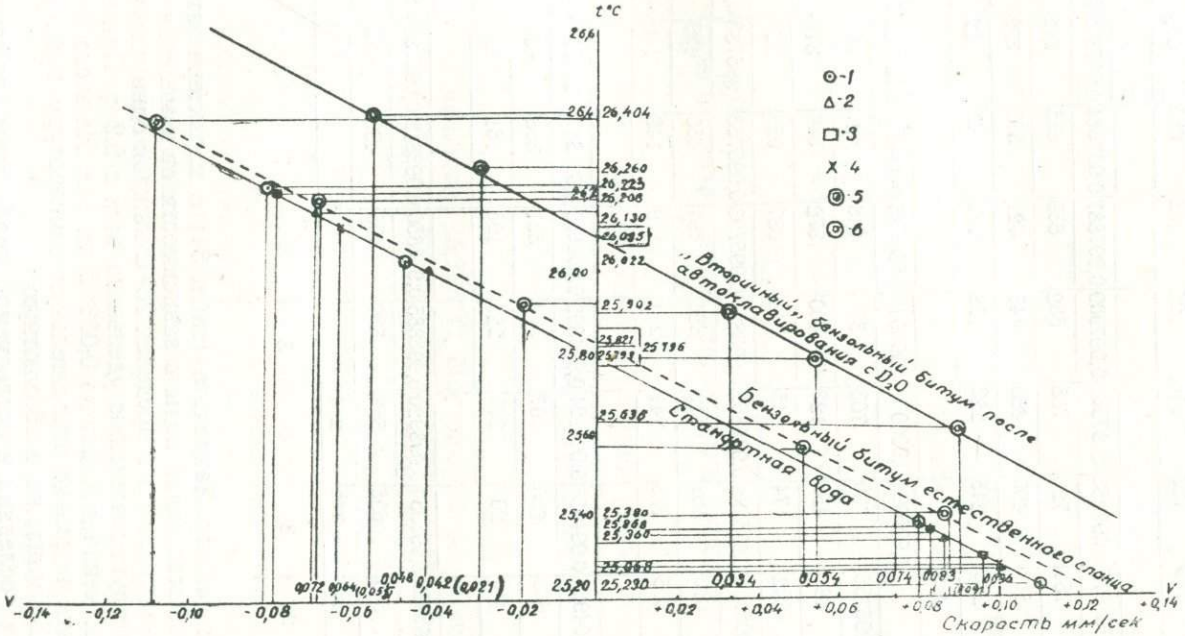


Рис. 47. График изотопного анализа «вод сжигания» естественого и «вторичного» бензольного битума после автоклавирования с D_2O.

Координатные точки скорости движения поплавка (V) при данной температуре (t): *1* — стандартная вода; *2* — стандартная вода — параллельное определение I; *3* — стандартная вода — параллельное определение II; *4* — стандартная вода — после трех сжиганий; *5* — вода сжигания «вторичного» бензольного битума после операции автоклавирования сланца; *6* — «вода сжигания» бензольного битума естественного сланца.

Таблица 34

Плотность обезгаженной воды
(по Ландольту)

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
19	0,998432	0,998412	0,998392	0,998372	0,998352	0,998332	0,998812	0,998297	0,998271	0,998251
20	230	210	189	168	146	126	105	083	062	040
21	019									
		0,997997	0,997975	0,997953	0,997931	0,997909	0,997887	0,997864	0,997842	0,997819
22	0,997797	774	751	728	705	682	659	635	612	588
23	565	541	517	493	469	445	421	395	372	347
24	323	298	273	248	223	198	173	147	122	096
25	071	046	019							
				0,996994	0,996968	0,996941	0,996915	0,996889	0,996863	0,996836
26	0,996810	0,996783	0,996756	730	703	676	648	621	594	567
27	539	512	484	456	423	400	372	344	316	288
28	259	231	202	174	145	116	087	058	029	000
29	0,995971	0,995941	0,995912	0,995882	0,995853	0,995823	0,995793	0,995763	0,995733	0,995703
30	673	643	613	582	552	521	491	460	429	398
31	367	336	305	273	241	211	179	148	116	084
32	052	020								
			0,994988	0,994956	0,994924	0,994892	0,994859	0,994827	0,994794	0,994762
33	0,994729	0,994696	633	630	597	564	531	398	464	431
34	398	364	330	296	263	229	195	161	126	092
35	058	023								
			0,993989	0,993954	0,993920	0,993885	0,993850	0,993815	0,993780	0,993745
36	0,993710	0,993675	640	605	568	530	495	460	423	387
37	350	315	280	245	210					
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Из приведенных данных Ландольта (табл. 34) о характере изменения удельного веса обезгаженной воды в зависимости от изменения температуры нетрудно заметить, что в пределах 20° С каждая одна тысячная доля градуса соответствует изменению удельного веса в 0,2 γ. При иных температурах эти изменения доходят до 0,003° С на 1 γ. Из этого видно, насколько важно знать не только относительную температуру, наблюдаемую по термометру Бекмана, но и абсолютную.

Для определения последних в исследуемой пробе воды применялся, наряду с термометром Бекмана, нормальный термометр с делениями в 0,1° С. Визуально на нем отсчитывались сотые доли, а по Бекману тысячные доли градуса.

Мы привели некоторые из основных деталей режима работы установки. При этом мы не останавливались на условиях включения и работы терморегулирующей части и реле (рис. 45) при изменении температур, на регулировке в температурных пределах работы установки и других важных моментах, которые порой кажутся мелочами, но иногда сутками

задерживали или полностью обрывали определения. Укажем, например, случаи внезапного замедления движения поплавка или, наоборот, резкого увеличения его скорости. Первое, обычно, является результатом незаметного приближения и прикосновения поплавка к стенке пробирки, а второе — появлением на поплавке микропузырька газа, что весьма редко, но имеет место. Налаженным прибор следует считать тогда, когда включение и выключение нагрева через терморегулирующую систему протекает с одинаковой продолжительностью, показатели разности температур между одновременно работающими термометрами постоянны (допустимое отклонение до 0,01° С), причем разность температур определяется с точностью до 0,001° С.

До изложения результатов проведенных исследований соотношения изотопного состава водорода исследуемых проб горючих ископаемых, охарактеризуем еще принятую методику подготовки стандартной воды. При подготовке вод, стандартной и воды от сожжения, нами была проверена возможность утяжеления воды за счет тяжелого кислорода (O^{18}), которого, по литературным данным, больше в воздухе по сравнению, например, с речной водой [17].

Пары воды, проходя в токе кислорода воздуха над раскаленной окисью меди, могут частично утяжеляться за счет тяжелого кислорода воздуха согласно следующей схемы реакции:

$$2\,H_2O^{16} + O_2^{18} \rightarrow 2\,H_2O^{18} + O_2^{16}.$$

Чтобы исключить и эту ошибку, мы в нашей работе пропускали стандартную воду через всю систему сжигания до получения полностью воспроизводимой флотационной температуры, и именно эта порция воды служила эталоном для сравнения с флотационными температурами вод, полученных при сожжении указанных горючих ископаемых. Стандартная вода подготавливалась при полном сохранении условий получения и очистки вод сожжения из горючих ископаемых.

В табл. 35 и рис. 46, 47, приведены данные многочисленных определений флотационных температур стандартной воды, равные при данном кварцевом поплавке, 25,793° С. Повторное «сжигание» стандартной воды, как видно из рис. 46, точно воспроизводит показатели флотационной температуры (25,793° С) и плотности (0,996 865). Следовательно, можно предполагать, что не происходит какого-либо заметного, в условиях нашего опыта, утяжеления исследуемых вод (стандартной и опытных) за счет O^{18} воздуха.

Учитывая все вышеприведенные условия подготовки проб воды от сожжения исследуемых горючих ископаемых: тщательность термической и химической очистки, полную равноценность условий подготовки и отбора фракции воды от сожжения органического вещества и стандартной, совершенно очевидно, что получающаяся при одинаковом кварцевом поплавке различная плотность (избыточная плотность — $\Delta\gamma$) обязана наличию в водороде исследуемых вод различного содержания дейтерия.

Всего проведено 68 опытов, в среднем по 3—4 определения для каждой пробы, с получением 3—4 точек по каждой кривой, необходимой для получения значения флотационной температуры.

Приводим по ряду отдельных опытов детальные наблюдения в форме таблиц и кривых в развитие данных, изложенных в общей табл. 35 результатов исследования флотационных температур и определений $\Delta\gamma$ в водах сжигания.

Таким образом нам удалось получить определенный комплекс экспериментальных данных, однозначно свидетельствующий о наличии определенной избыточной плотности исследованного ряда карпатских горючих ископаемых.

Все изложенное дает достаточное основание считать, что избыточная

Таблица 35

Характеристика соотношения изотопного состава водорода H/D „вод сжигания" горючих ископаемых и других органических веществ

Источник воды сжигания	Температура флотации в °C	Плотность, рассчитанная по Ландольту	Δt °C	Избыточная плотность Δγ	Соотношение H/D	Избыточный % содержания D по сравнению со стандартной водой	Количество сжиганий	Количество флотационных замеров
Стандартная вода львовского водопровода (I) .	25,793	0,9968650	0	0	6700	0	8	25
Стандартная вода (II) вторичное сжигание . . .	25,793	0,9968650	0	0	6700	0	4	15
Естественные нефти месторождений:								
Судовая Вишня, скв. № 15	25,830	0,9968550	0,037	10,0	4135	62,31	3	12
Борислав и Долина, скв. № 24	25,836	0,9968533	0,044	11,7	3895	72,36	2	12
Борислав и Долина, скв. № 26	25,826	0,9968562	0,033	8,8	4351	54,60	3	13
Борислав и Долина, скв. № 28	25,825	0,9968552	0,036	9,8	4152	60,80	3	11
Дашавский метановый газ	25,840	0,9968522	0,047	12,6	3764	78,39	3	14
Органический минерал — -кертисит	25,823	0,9968568	0,030	8,2	4437	50,92	1	5
Касторовое масло	25,830	0,9968550	0,037	10,0	4135	62,31	2	11
Бензольный битум из естественного сланца (СВ--18)	25,821	0,9968582	0,028	6,8	4710	42,20	2	10
Бензольный битум естественного сланца (СВ--18), обработанного тяжеловодородной водой (D_2O) при нормальной температуре и давлении	25,825	0,9968563	0,032	8,7	4360	54,00	1	4
Бензольный битум из проб сланца (СВ-18) после операции автоклавирования с тяжеловодородной водой . . .	26,085	0,9967760	0,292	89,0	1044	552,80	3	14

плотность ($\Delta\gamma$) вод органического происхождения обязана повышенному содержанию в них дейтерия (D). Ниже (глава IX) мы попытаемся рассмотреть причины и возможные источники этого интересного процесса обогащения дейтерием горючих ископаемых. В данном случае отметим только, что в среднем уровень повышенной плотности, как это видно из сводной табл. 35, для вод исследуемого ряда горючих ископаемых Карпатского региона колеблется в относительно узких пределах 8—12 γ.

Принимая, согласно последним данным Е. Ингерсона [367], H/D в стандартной воде равным 1 : 6700 после соответствующих расчетов, получаем для ряда исследованных «вод сжигания» горючих ископаемых данные по процентному содержанию дейтерия в последних. Так, напри-

мер, в водах сжигания нефтей месторождения Долины (скважины № 24 и др.) $\Delta\gamma$ равно 11,7, что соответствует соотношению H/D — 3895 или на 72,36% больше дейтерия, чем в стандартной воде. В таблице приводятся также результаты расчетов общего содержания дейтерия в водах сжигания и стандартной воды.

Интересно отметить, что в избыточной плотности «воды сжигания» нефти месторождения Судовая Вишня и других месторождений Карпат (Борислав, Долина) отсутствует какая-либо значительная разница в $\Delta\gamma$.

Содержание и соотношение изотопного состава водорода в указанных горючих ископаемых определяется впервые, и следует считать установленным весьма отчетливое повышение, по сравнению со стандартной водой, содержания дейтерия. В равной мере это относится к органическому минералу кертиситу. $\Delta\gamma$=8,4, что, кстати, говорит об органическом происхождении группы исследованных нами «кертиситов» [65а]. В этом плане представляют также интерес полученные нами впервые экспериментальные данные по характеристике для группы естественных жиров.

Приводим только данные по касторовому маслу, для которого, как видно из табл. 35, «вода сжигания» характеризуется $\Delta\gamma$=10,0, H/D= =4135, что на 62,31% дейтерия (D) больше, чем в стандартной воде.

Особый интерес в этом комплексе лабораторных наблюдений представляют результаты исследования изменений содержания и соотношения изотопного состава водорода экстрагированного бензольного битума из менилитовых сланцев до и после операции в автоклавно-бомбовой аппаратуре (165—175° С, давление 610 *атм,* см. гл. VI) в растворах тяжеловодородной среды.

Бензольные растворы битумов из естественного образца и сланца после опытов сушились над металлическим Na. Освобожденный от бензола битум, по только что описанной методике, сжигался, и после термической и специальной химической очистки «вода сжигания» битума исследовалась флотационным методом.

Как видно из приведенных табл. 35, 36 и графиков (рис. 47) определений флотационных температур вод сжигания битумов, избыточная плотность бензольного битума («первичного») характеризуется $\Delta\gamma$ = =7,5—8,0. Между тем, как для «вод сжигания» бензольного битума сланца после указанных операций $\Delta\gamma$=89,0—90,0, что почти в 10 раз выше избыточной плотности бензольного битума из естественного образца сланца. Соответственно резко изменяется показатель соотношения H/D=1044. В бензольном же битуме из естественного сланца этого же образца H/D=4710. Другими словами, процентное содержание дейтерия в органическом веществе битума, после операции в автоклавно-бомбовой аппаратуре с водным раствором D_2O в качестве донора дейтерия, возрастает почти в 10 раз (см. табл. 36).

Как уже известно, выхода битума вообще, и, в том числе, бензольного при этих операциях (табл. 30, 36), резко увеличиваются по сравнению с выходами битума в естественных сланцах и при этом также растут выхода гуминовых кислот и, частично, сланцевых смол. Причем картина выходов указанных продуктов ничем заметно не отличается от опытов с тяжелой водой и, по-видимому, последняя ни в какой степени не влияет на процесс увеличения выхода битума в этих условиях.

В процессе подготовки самого битума, как уже указывалось, его сушили в среде бензола над металлическим натрием, что исключает возможность увеличения плотности воды сжигания не только за счет инородной «внешней» воды, но и за счет обмена водорода на дейтерий в лабильной группе по известной схеме изотопного обмена.

Совершенно очевидно, что в процессе сушки над металлическим натрием, органический комплекс экстрагированного битума должен пол-

Таблица 36

Изменения физико-химических свойств керогена менилитовых сланцев при высоких давлениях, температурах, в растворе тяжеловодородной воды (D_2O)

№ опытов	Максимальная температура в °С	Максимальное давление в атмосферах	Средняя продолжительность процесса нагревания в часах	Выход бензольного битума в %		Выход гуминовых веществ в %		Выход сланцевой смолы в %		Примечание
				На сланец	На керо-ген	На сланец	На керо-ген	На сланец	На керо-ген	
50,63	170	595	40,0	2,17	7,62	0,89	32,30	—	—	Выход бензольного битума из естественного образца сланца 0,49% на общий вес и 1,79% на кероген
64,67	165	545	53,0	2,85	10,53	—	—	8,50	30,90	
68,73	175	610	60,0	3,45	12,55	—	—	—	—	

ностью потерять дейтерий, если он содержится в спиртовой, фенольной или, тем более, карбоксильной группе. Следовательно, получающаяся избыточная плотность воды сжигания автоклавированного бензольного битума обязана дейтерию, сидящему не в различных функциональных группах, а в самом «скелете» битума и такое проникновение дейтерия в данном случае не может быть рассматриваемо как результат обменной или только обменной реакции, учитывая изложенные выше условия подготовки и природу исходного вещества. Приведенные данные не оставляют сомнений в том, что водная среда, в указанных условиях (температура и давление) оказывает воздействие на процесс преобразоевания органического вещества, принимая активное химическое участие в процессе взаимодействия с органическим веществом. Во всяком случае, приведенные факты полностью согласуются со всеми вышеприведенными экспериментальными данными, говорящими в пользу глубокого взаимодействия воды и органического вещества и, в особенности, в процессе формирования битуминозных, т. е. обогащенных водородом, органических веществ. Механизм внедрения водорода в битумное вещество будет рассмотрен ниже, пока отметим только, что в свете всего вышеизложенного комплекса экспериментальных наблюдений по превращению органических веществ в водной среде при высоком давлении и температуре, обогащение дейтерием битуминозного вещества, по-видимому, происходит за счет взаимодействия определенных функциональных групп керогена, проходя ряд последовательных стадий, как, например, первичная фиксация за счет «водородной связи» молекул воды по функциональным группам керогена, дальнейшее химическое взаимодействие и превращение керогена и воды с формированием при этом новых карбонильных групп и т. д. К этим вопросам мы еще вернемся ниже. В данном случае еще отметим, что одним из важнейших выводов из всего комплекса исследования, с привлечением данных по изотопному составу водорода, в рассмотренном ряду карпатских каустобиолитов, как уже указывалось, следует считать установление повышенного содержания дейтерия в водах сжигания органического вещества каустобиолитов.

Сейчас говорить о происхождении повышенного содержания изотопов, например дейтерия, в горючих ископаемых, еще очень мало данных. Все это весьма сильно осложняется частично вышерассмотренными обменными изотопными реакциями и необходима еще значительная работа для однозначного решения вопроса о причинах повышенного содержания дейтерия в каустобиолитах.

Любопытно, однако, в связи с этим напомнить, что в изотопном со-

ставе углерода горючих ископаемых также наблюдаются, как мы видели выше, определенные отличия соотношения C^{12}/C^{13}. По элементу углерода мы наблюдаем как бы обратное явление — обеднение содержания тяжелыми изотопами углерода. Поэтому представляется интересным рассмотреть изменения изотопного соотношения этих двух основных элементов органического вещества совместно, что и попытаемся сделать ниже в заключительной главе, посвященной обсуждению результатово всего комплекса исследований.

Глава VIII

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МОДЕЛИРОВАННОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКЕ

Рассмотренные экспериментальные данные в области превращения керогена менилитовых сланцев в условиях выдержанного оводнения, температуры и давления дают основание считать, что при этих условиях происходит глубокое химическое преобразование керогена за счет взаимодействия с водой. Опыты с определенными концентрациями тяжеловодородной воды полностью подтвердили сам факт химического участия воды в процессе глубокого превращения органического вещества в этих условиях.

Однако оставались неясными формы и механизм этого взаимодействия органического вещества и воды, хотя мы располагаем довольно уверенными и точными экспериментальными фактами, из которых самыми важными являются — резкое увеличение выхода битуминозных веществ, а по сути относительное обогащение водородом керогена, с одной стороны, и не менее значительное увеличение гуминовых веществ, — с другой.

В химическом плане нас, прежде всего, интересовал вопрос, каков же химизм этого взаимодействия, приводящего к упомянутым выше результатам? Нельзя ли установить при этом те возможные «активные центры» керогена сланцев, позволяющие вовлечь в той или иной форме молекулы воды в химическое превращение. Решение этих тонких вопросов химизма на таком сложном объекте, каким является кероген сланцев, если пока и не невозможно, то, во всяком случае, весьма трудно.

Необходимо было упростить задачу, выбрав более простые, по сравнению с керогеном сланцев, исходные органические вещества, сохранив при этом все прочие вышеописанные условия опыта. Оправданность постановки таких экспериментальных наблюдений с органическими соединениями, более простыми, чем кероген, но достаточно сложными, совершенно очевидна во всех отношениях.

Выбрав упомянутые индивидуальные вещества, в определенной мере являющиеся как бы прообразом «молекулы керогена», «молекулы угля», мы на более уверенном — индивидуальном материале получаем данные, позволяющие с известным основанием интерпретировать природу более сложного соединения и, в особенности, ее функциональных групп. При этом встает вопрос о критериях выбора тех или иных исходных органических веществ для указанных опытов.

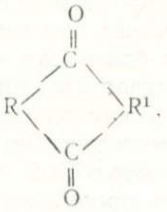
В данном случае мы исходили из теоретических и экспериментальных данных, посвященных исследованию природы керогена сланцев. Исследования Н. М. Караваева и И. М. Бенер [122], Д. В. Ван-Кревелена [145, 382], С. С. Семенова [252, 254, 254-а], А. К. Фомина [291, 292] и частично наши наблюдения в области исследования химической природы керогена карпатских менилитовых сланцев [69] дают основание считать

доказанным наличие в керогене эфирных — O—CH_3, гидроксильных OH, карбоксильных — OH и карбонильных $=C=O$ функциональных групп.

$$-\overset{|}{C}=O$$

Анализ, в чисто теоретическом плане, возможных схем превращения функциональных групп в водной среде показывает, что наиболее интересной, в свете вышерассмотренных экспериментальных данных, следует считать карбонильную функциональную группировку. Последняя тем более заслуживает полного исследования, что по ряду данных она является основной в керогене.

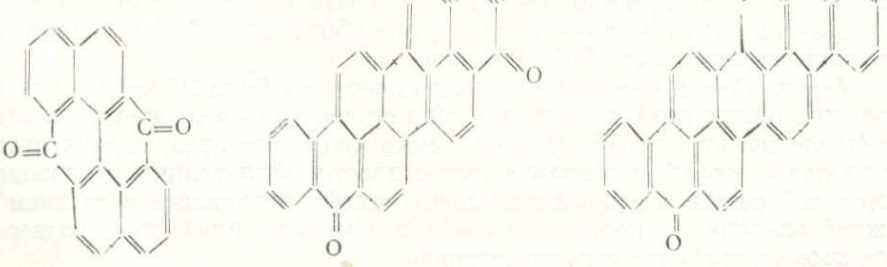
Так, например, в работах К. Люста говорится о содержании 40% карбонильных групп в керогене сланцев. Несмотря на то, что эти данные получены косвенными расчетами по содержанию углекислоты и окиси углерода в газе и фенолов в смоле полукоксования, они, наряду с другими данными, о которых мы скажем ниже, позволяют думать, что карбонильная группа является одной из основных функциональных групп, входящих в состав керогена сланца, как одна из основных форм соединений органического кислорода. Учитывая вышеизложенное, мы остановились на полиядерно-ароматических системах, в состав которых включены функциональные карбонильные группировки. К таковым соединениям наиболее близки по своей природе так называемые полиядерно-ароматические кетоны с общей формулой:



где R и R^1 — основные фрагменты ароматических ядер.

Можно отметить, что для решения вопросов строения «молекулы угля» в последние годы все более привлекаются соединения именно из этого класса сложных полиядерно-ароматических соединений.

В рассмотренных выше работах А. Жилле [348] о строении молекулы угля последний находит возможным использовать экспериментальные данные полукоксования, например, черного анилина и других сложных органических красителей. Мы полагаем, что наиболее близкими по своей природе к фрагментам вещества угольного типа следует считать известную группу полиядерно-ароматических карбонильных систем, к каковым относится, в частности, антантрон (I), виолантрон (II), изовиолантрон (III) и др. типично полиядерно-кетоновые красители.



I II III

Указание на возможности установления характера строения молекулы угля методами синтеза полиядерно-ароматических систем мы встречаем также в работах И. С. Иоффе [110а].

Другими словами, эти индивидуальные, определенного строения, полиядерно-ароматические системы с известным основанием по своему строению могут быть приняты за близкие к «строению элементарной ячейки угля».

Учитывая все вышеизложенное, мы провели ряд экспериментов по превращению в таких же условиях, как с керогеном сланца, соединений полиядерно-ароматических циклокетонов, являющихся, как известно, представителями кубовых — антрахиноновых (антреновых) красителей, рассчитывая при этом получить некоторые данные по характеристике продуктов взаимодействия воды и органического вещества в указанных условиях автоклавно-бомбовой установки, т. е. в условиях полностью повторяющих опыты с керогеном менилитовых сланцев и его препаратами. В литературе мы не находим каких-либо прямых или косвенных указаний в этом плане.

Сложной частью работы в данном случае, в отличие от опытов с керогеном менилитовых сланцев, оказался вопрос о подборе подходящих адсорбентов и растворителей для разделения малого количества сложной смеси получающихся при этом продуктов.

В данной работе мы остановимся только на наиболее типичных и относительно воспроизводимых опытах с антантроном, давших после каждой автоклавно-бомбовой операции, при температуре порядка 200—250° С и давлении 900—950 *атм,* ряд более или менее хорошо разделяемых на хроматографической колонке отдельных индивидуальных веществ.

Для других продуктов и, в частности, для виолантрона, изовиолантрона и других соединений этого ряда не удавалось подобрать соответствующих адсорбентов и растворителей и получить какие-либо четкие индивидуальные соединения в продуктах разложения, что является в данном случае самой важной частью работы.

Оказалось, что только при широком использовании различных растворителей и адсорбентов удается решить эту задачу. К сожалению, в литературе мы не встречаем прямых и достаточных данных, касающихся хроматографического разделения подобных групп полиядерно-ароматических систем.

Накопленные данные по выделению и исследованию продуктов разложения антантрона в этих условиях позволяют нам в дальнейшем более подробно охарактеризовать отдельные разделы химизма интересующих нас процессов. В дальнейшем мы попытаемся установить возможность проведения некоторой аналогии в общем плане взаимодействия воды с органическим веществом в указанных условиях автоклавно-бомбовой установки.

Приводим основные результаты опытов по взаимодействию антантрона и воды в определенных соотношениях и условиях таких же, как в случае экспериментов с керогеном менилитовых сланцев и его препаратами. Предварительно готовилась смесь из антантрона и воды в определенных соотношениях. Загрузка и изоляция аппарата описана подробно выше. Температура опыта не поднималась выше 250° и при 100%-м заполнении аппарата не превышала 900—950 *атм.*

Максимальная продолжительность операции была 24 часа и при завершении опыта уже при нормальной температуре имело место избыточное давление порядка 15—20 *атм.* Смесь продуктов превращения антантрона после его обезвоживания путем простой фильтрации и непродолжительной сушки в вакуум-сушильном шкафу получалась в среднем от каждой операции, в количестве 8—11 *г.* Смесь в дальнейшем подвергалась хроматографическому разделению.

Мы уже отмечали, что выбор адсорбента и растворителей для про-

явления отдельных хроматографических зон оказался весьма трудоемкой задачей. Нами были испытаны различные растворители и адсорбенты с проявлением хроматографических зон в видимом свете и ультрафиолетовом, после чего была принята следующая последовательность работы. Полученный продукт растворялся в бензоле, при этом бензольный раствор был желтовато-коричневатого цвета со слабо заметной флуоресценцией. Хроматографическое разделение осуществлялось на описанных выше приборах, служивших для разделения битумов (рис. 32). При каждой операции мы получали в среднем около 10 *г* технической смеси и это позволило получить хроматограмму от каждой операции в отдельности, но для выделения и характеристики отдельных хроматографических зон этих продуктов оказалось недостаточно, равно как и для оценки полученных основных продуктов разложения от каждой операции в отдельности. Поэтому ниже приводится общая оценка хроматографических зон, характерных для каждой операции и определенных визуальных наблюдений. В дальнейшем отдельные соответствующие зоны объединялись и исследовались вместе. Наиболее подходящим адсорбентом оказался силикагель. Бензольный раствор указанной выше технической смеси продуктов разложения антантрона загружался в верхний резервуар (рис. 32) хроматографической колонки и при этом, после включения слабого вакуума, через приемник обычно через один-два часа полностью вырисовывались основные зоны в видимой части спектра и с еще большей отчетливостью выделялись зоны в ультрафиолетовом освещении (кварцево-ртутная лампа ПРК-4 со светофильтром).

В видимой части спектра в верхней части колонки (5—7% от общей длины) выделялся темнокоричневый слой; затем следовала почти бесцветная зона размером около 20—25% всей колонки, которая, однако, в ультрафиолетовом освещении дает красивый темно-изумрудного цвета слой. После этого идет основная зона светло-желтого цвета (около 70% всей хроматографической колонки).

Колонка дополнительно проявлялась небольшими порциями бензола, причем значительного смешения зон не наблюдалось, но при этом в приемнике с бензолом всегда значительно усиливалась голубоватая окраска. Как уже указывалось, в дальнейшем фракции объединялись.

После отгонки бензола из фракции, полученной в приемнике, получалось желто-лимонного цвета вещество с первоначальной температурой плавления 152—164° (общим весом 3,65 *г* от всех опытов, вместе взятых). Полученный продукт, в отличие от антантрона, не растворялся в моногидрате и после обработки его моногидратом выпадали бесцветные красивые кристаллы с четкой температурой плавления 160—161° С. Кристаллы хорошо растворимы в спирте и эфире.

Элементарный анализ дал следующие результаты:

Навеска вещества 0,1201 *г* дает 0,4155 *г* CO_2 и 0,0593 *г* H_2O, что соответствует 94,91% С и 5,53% Н.

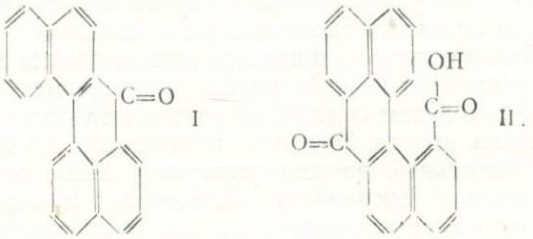
Навеска вещества 0,1109 *г* дает 0,3835 *г* CO_2 и 0,0551 *г* H_2O, что соответствует 94,39% С и 5,54% Н.

Приведенные данные не оставляют сомнения в том, что выделенные кристаллы представляют собой 100%-й углеводород — 1,1[1] динафтил, для которого С=94,49%; Н=5,51%. Полученные константы — температура плавления, молекулярный вес, данные элементарного состава — полностью совпадают с литературными данными по этому соединению.

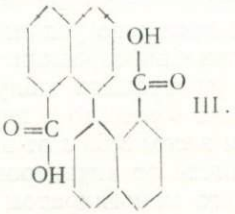
Следующая наиболее крупная хроматографическая фракция экстрагировалась бензолом. После отгонки бензола из экстракта выпадало желтого цвета вещество, из которого только со временем (20—30 дней) выделялись слабо выраженные гроздья кристаллов. Вес совмещенных проб этого продукта составлял 1,85 *г*. Продукт при качественных реакциях с крепкой серной кислотой дает резко окрашенный в коричневый цвет раствор. Вся масса была перекристаллизована из ледяной уксусной кислоты

и при этом были получены темно-желтого цвета кристаллы, для которых удалось определить температуру плавления — 181° С — и определить молекулярный вес, а также элементарный состав.

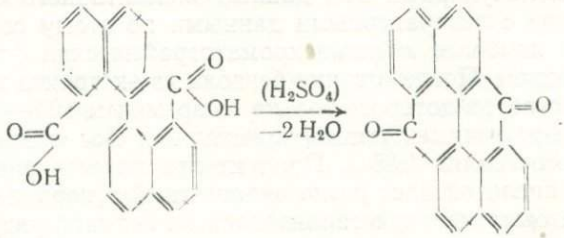
Данные элементарного состава и молекулярного веса не позволяют говорить об определенной индивидуальности выделенного продукта, но они, во всяком случае, указывают на резкие отличия от свойств исходного антантрона. Характер элементарного состава, данные молекулярного веса и качественные реакции с моногидратом позволяют думать, что в указанной фракции сосредоточены два близких по своей природе продукта превращения антантрона: 1,9 бензо-мезо-бензантрон (I) и бензо-мезо-бензантрон 1^1-карбоновая кислота (II).



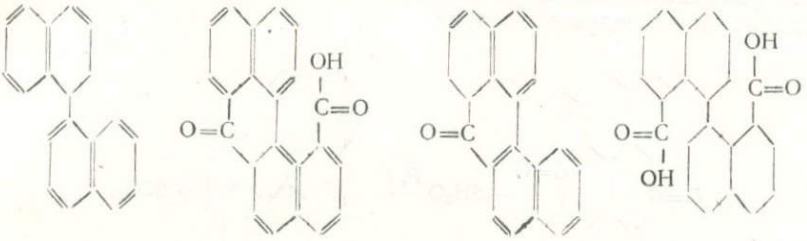
Бесцветную в видимом свете и изумрудную в ультрафиолетовом свете фракцию не удалось собрать в значительном количестве и получить сколько-нибудь полные данные, кроме чисто общекачественных показателей. Верхняя зона вся прекрасно растворима в концентрированной серной кислоте с ярко зеленым окрашиванием, что является типичной реакцией для антантрона. Вся эта фракция составляет в среднем 90—95% от исходного антантрона и, таким образом, фактически разложилась только незначительная часть последнего. Очень вероятно, что в смеси выделенной верхней зоны содержатся какие-то количества 1,1^1-динафтил 8,8^1-дикарбоновой кислоты (III).



Проба из указанной верхней зоны при обработке 10%-м раствором едкого натра дает слабо окрашенный раствор. После отфильтрования основного осадка и подкисления фильтрата до кислой реакции выпадают коричневые хлопья. Последние в моногидрате с течением времени дают интенсивное зеленое окрашивание; как уже указывалось, это является типичной реакцией для антантрона. Изложенное дает основание полагать, что в верхней зоне, кроме антантрона, содержатся некоторые количества 1,1^1-динафтил 8,8^1-дикарбоновой кислоты, которая в момент растворения в моногидрате превращается в антантрон по схеме:



Таким образом, с различной степенью вероятности можно считать установленным, что в вышеуказанных условиях имеет место некоторое превращение антантрона с образованием следующих продуктов:



Получить качественные и количественные показатели при оценке не только общетехнических и химических свойств керогена, но и его структуры, значит во много раз увереннее рассматривать вопросы о генетических соотношениях органической массы сланцев и естественной нефти.

Поэтому следует всячески поддерживать работы, ориентированные именно в этом направлении, остерегаясь одновременно упрощения этого в высшей степени сложного вопроса.

Материал, полученный в области исследований превращения естественных менилитовых сланцев, дебитуминизированных менилитовых сланцев и ряда других органических соединений, позволяет считать установленным экспериментально следующие факты: в результате превращения керогена в водной среде, при сравнительно невысоких температурах, но относительно высоких давлениях и большом избытке водной среды имеет место резкое увеличение выхода битумных веществ, экстрагируемых спиртобензолом. В результате этих же операций, при этих же условиях увеличивается содержание в керогене гумусовых веществ, выделяется углекислота и, наконец, имеет место общее изменение керогена менилитовых сланцев, происходящее явно под непосредственным влиянием и путем взаимодействия с водой. Важно было также проследить действительно ли отмеченные изменения являются результатом влияния выдержанного оводнения. Можно думать, что это и есть те условия, которые способны выделить в реальной геохимической обстановке свободные (если они есть) нефтяные битуминозные вещества из керогена менилитовых сланцев. В сущности процесс выделения озокерита из озокеритовой руды, т. е. типично нефтяных битумов адсорбированных, а не химически связанных с природой осуществляется именно при таких условиях.

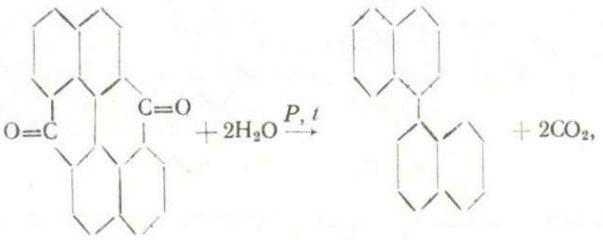
В опытах над различными видами менилитовых сланцев (Синеводско-Выжне, Гошев, Недельная и др.) ни в одном случае не удалось обнаружить даже при весьма жестких условиях какие-либо фрагменты битуминозных веществ в воде. Этим в значительной степени решается вопрос об отсутствии каких-либо адсорбированных, химически не связанных, свободных углеводородных фрагментов в керогене сланцев и подтверждается мысль о прочной связи керогена и минеральной части сланцев в целом. С другой стороны, мы наблюдаем отчетливые изменения природы керогена в результате воздействия воды при данных условиях.

Представляет большой интерес механизм этого воздействия воды на органическую массу керогена. Полученные нами данные позволяют рассматривать этот вопрос с точки зрения поведения предполагаемых функциональных групп керогена менилитовых сланцев.

Не касаясь, в данном случае, всей проблемы строения и структуры керогена в целом, мы рассмотрим только один из «узлов» кислородосодержащих групп керогена, а именно — уже упомянутую нами карбонильную группу, проводя этот анализ параллельно с изучением превращения карбонильной группы вышерассмотренного представителя полиядерно-ароматических циклокетонов — антантронов.

Один из основных продуктов превращения антантрона в указанных условиях является, как показано выше, динафтил.

Следовательно, сколь бы малым не был выход этого продукта, но факт его наличия не вызывает сомнения и общая схема его образования представляется в следующем виде:

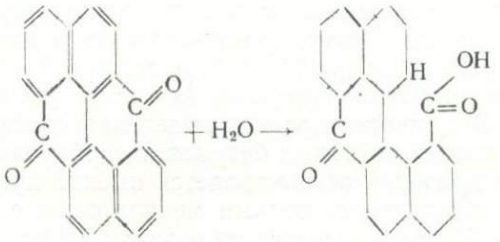


где t — температура не выше 250° С, P — давление до 900 *атм.*

Напомним также о доказанных с несколько меньшей достоверностью, но вполне вероятных в продуктах разложения антантрона следующих кислотах и кето-кислотах полиядерно-ароматической системы: 1,1-динафтил 8,8¹-дикарбоновая кислота (IV) (дина кислота), бензо-мезо-бензонтрон (III) и бензо-мезо-бензонтрон карбоновая кислота (II).

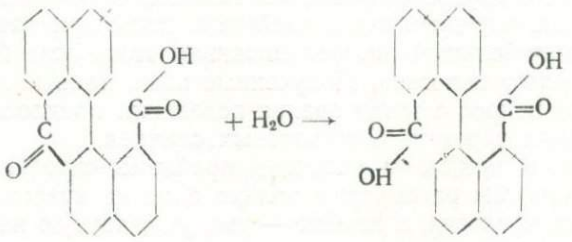
Не претендуя на исчерпывающее решение вопроса о механизме нижеприведенных возможных превращений карбонильных групп антантрона и керогена с водой, мы все же считаем возможным допустить следующий механизм взаимодействия.

Схема превращения антантрона с полной потерей карбонильных групп до углеводорода — динафтила может быть представлена только при допущении глубокого внедрения и взаимодействия воды и карбонильной группы ядра. По сути это своеобразная форма гидратации с образованием целой серии промежуточных продуктов по следующей общей схеме:



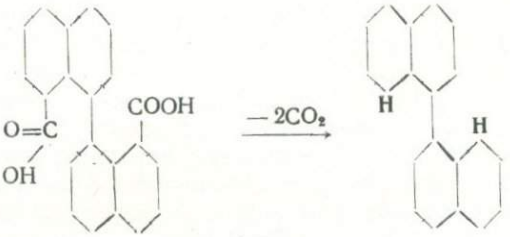
Бензо-мезо-бензантрон-карбоновая кислота

Дальнейшее развитие этого процесса должно привести к формированию дополнительных карбоксильных групп по схеме:



1,1-динафтил-8,8¹-дикарбоновая кислота.

Полное декарбоксилирование продукта этой промежуточной реакции (II) должно неизбежно привести к образованию динафтила согласно следующей схемы:



Нетрудно заметить, что при этих реакциях в конечном счете имеет место, прежде всего, обогащение соединения водородом, источником которого была вода.

Согласно этих схем становятся понятными источники и пути возможного появления кислых продуктов в процессе превращения антантрона (бензо-мезо-бензантрон-карбоновая кислота, дина кислота) и выясняются возможные пути объяснения схемы параллельного обогащения битуминозными веществами торфа и сланцев гуминовыми веществами (т. е. накопления «вторичных карбоксильных групп»), в результате вышеизложенных опытов в условиях выдержанного оводнения.

Нетрудно представить себе, что ни одна другая кислородосодержащая функциональная группа не может быть ответственна за формирование указанных соединений.

В свете всего вышеизложенного представляется возможность дать общую схему химизма превращения керогена с обогащением его битуминозными и гуминовыми веществами в водной среде и при химическом участии этой среды, что будет рассмотрено в следующей главе.

Глава IX

УСЛОВИЯ И ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРОГЕНА МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ И ЕСТЕСТВЕННОЙ НЕФТИ

В каждом из рассмотренных разделов исследования были приведены отдельные частные выводы. В данной же главе попытаемся обсудить основные вопросы химизма процессов формирования керогена менилитовых сланцев и органической массы естественной нефти, а также характер их химикогенетических соотношений по данным всего комплекса теоретических и экспериментальных исследований.

Для этой цели нами будут также использованы материалы некоторых дополнительных теоретических и экспериментальных исследований, в том числе исследований менилитовых сланцев, выполненных по нашей просьбе в других институтах (электронномикроскопические, рентгеноструктурные, термографические и др.).

Выше нами рассмотрены в различных аспектах результаты исследования химической природы органической массы менилитовых сланцев естественной нефти.

На большом аналитическом материале показано, что кероген менилитовых сланцев состоит из взаимосвязанных гуминовых и битумных веществ, составляющих «лабильную часть» керогена.

Для различных месторождений выходы этих продуктов различны и колеблются в довольно широких пределах: 6—10% на кероген. Основная же масса керогена, около 90%, состоит из плотной глубоко законденсированной системы, могущей быть разрушенной только при температуре крекинга. Свойства и, в частности, выходы указанных продуктов превращения керогена находятся в зависимости от его элементарного состава. Последний характеризуется высоким содержанием кислорода, серы и азота, которые в большинстве образцов достигают 35% и более на органическую массу.

Содержание углерода в среднем равно 58,90% и не поднимается выше 72%, водорода — в среднем 7,8% и не поднимается выше 8,9%, серы (органической) — в среднем 7,75%, азота — 1,95% и кислорода — 30,00—32,00%.

Не удается установить отчетливой зависимости между природой минеральной массы и характером элементарного состава керогена менилитовых сланцев. В равной мере не обнаруживаются какие-либо заметные изменения в элементарном составе керогена сланцев, в зависимости от глубины залегания.

Установлена определенная зависимость между выходом сланцевой смолы и элементарным составом керогена. Выход сланцевой смолы на кероген относительно невысокий и колеблется в весьма узких пределах, не поднимаясь выше 20—23% на органическую массу. При этом максимальные выхода сланцевой смолы падают на образцы с минимальным содержанием кислорода и керогена.

Известно, что вопрос о генезисе кислорода в керогене сланцев является дискуссионным и широко распространено представление о своеобразных формах окисления последнего.

Установлена определенная зависимость между элементарным составом и выходом золы сланца. Как это видно из табл. 24, процентное содержание серы, азота и, в особенности, кислорода в керогене возрастает с выходом золы сланца.

Отсутствие значительных расхождений в содержании кислорода различных образцов менилитовых сланцев, в том числе глубинного залегания, равно как и относительная идентичность выходов битумных и гуминовых веществ, говорит о первичности кислорода керогена менилитовых сланцев. Основная масса его органического вещества по своему качественному элементарному составу соответствует, в основном, усредненному составу исходного пелогена (табл. 37).

Таблица 37

Элементарный состав исходных веществ сапропеля в % (по А. Ф. Добрянскому [82])

Виды веществ	C	H	O
Клетчатка	44,5	6,5	49,5
Древесина	49—50	5,8—6,2	43,45
Пелоген	52—53	6—7	32,40
Зоопланктон . . .	54—59	7—10	42,48
Сапропель	55—56	7	37,39

Это, в частности, видно при сопоставлении данных элементарного состава основных исходных веществ (рис. 6) с показателями элементарного состава органической массы менилитовых сланцев.

При этом повсеместное наличие гуминовых веществ в керогене менилитовых сланцев вероятнее всего является результатом глубокого интрамолекулярного превращения исходных кислотосодержащих веществ, а не привносом растворов гуминовых кислот.

Учитывая высокое содержание в керогене серы и азота, можно полагать, что в усредненной массе исходного материала значительную роль играли продукты превращения белковых веществ.

Ряд приведенных выше данных по характеристике свойств керогена, а также сопоставление химического состава продуктов полукоксования, сланцевой смолы, дегумифицированных, дебитуминизированных и полностью лишенных «лабильной части» керогена сланцев с химическим составом смолы естественных сланцев, дают основания считать, что азотистые и серосодержащие фрагменты керогена сосредоточены, главным образом, в его «лабильной части».

Данные различных методов экстракции керогена менилитовых сланцев позволяют думать, что сера в керогене, в отличие от кислорода и азота находится, в значительной части, в форме различных полисульфидных органических агрегатов ($R—S_n—R^1$, где n — 1, 2, 3 и т. д., а R и R^1 — сложные органические радикалы). Полисульфидные органические системы, как известно, при изменении температуры и условий среды способны регенерировать элементарную серу по схеме:

$$R — S_n — R' \xrightarrow{t} R — S_{n-1} — R' + S .$$

Процессы выделения серы в период экстракции, автоклавирования и хранения менилитовых сланцев следует, в значительной степени, отнести за счет превращения указанных полисульфидных органических агрегатов — составных частей керогена.

В отличие от серо- и азотосодержащих фрагментов, кислородосодержащие компоненты керогена сосредоточены, в значительной своей массе, в зоне контакта минеральной и органической массы сланца.

О наличии связи между минеральной и органической массой сланцев говорят также факты совпадения максимального содержания O, S и N в керогене с максимальной зольностью менилитовых сланцев (табл. 24).

Определение выходов и характера гуминовых веществ менилитовых сланцев было проведено также в широком региональном плане по всем основным 15 месторождениям и глубинным пробам. В среднем выхода гуминовых веществ колеблются в пределах 0,10—0,60% на общую массу сланца или 1,00—4,00% на кероген.

Результаты химического исследования гуминовых веществ сланцев, с характеристикой содержания и соотношения функциональных групп (карбоксильные, фенольные и др.) показали, что гуминовые вещества менилитовых сланцев типичны для буроугольной стадии метаморфизма.

Исследование битумной части выполнено в различных аспектах и также по всем основным месторождениям менилитовых сланцев. Как видно из вышерассмотренного материала, выхода битуминозных веществ колеблются в весьма широких интервалах и не всегда зависят от содержания органического вещества в породе.

Химическая природа битуминозных веществ по отдельным месторождениям нами рассмотрена весьма детально в плане сравнения с химической природой соответствующих месторождений карпатской нефти.

В целом битуминозные вещества и их отдельные фракции, равно как и гуминовые вещества, не могут быть признаны как некоторые свободные и только адсорбированные фракции керогена.

Весь комплекс аналитических исследований, а также специальный раздел экспериментальных наблюдений над изменениями менилитовых сланцев в условиях водной среды при высоких давлениях и температурах (гл. VI) говорит о том, что когда речь идет о выделении тех или иных составных частей керогена, то это вовсе не является характеристикой, как иногда называют, «группового состава» керогена, по аналогии с групповым составом нефтей и других механических смесей, состоящих из групп индивидуальных органических соединений. Выделенные таким путем составные части керогена, в том числе гуминовые и битумные его вещества, являются как бы превращенными «радикалами» сложного комплекса органической массы керогена.

Для оценки природы и условий формирования керогена менилитовых сланцев имеют также большое значение данные о химическом составе минеральной части. В соответствующих разделах (глава IV) эти вопросы нами детально рассмотрены по отдельным месторождениям менилитовых сланцев.

В данном случае отметим только те основные черты минеральной части сланцев, которые интересны с точки зрения оценки природы взаимосвязи минеральной и органической массы керогена.

Весь опыт исследования химического состава керогена менилитовых сланцев и их минеральной части позволяет утверждать, что и органическая, и минеральная часть сланцев представляют собой весьма сложный агрегат. В отличие от ряда сланцев других месторождений, как об этом уже говорилось выше (Эстонские, Волжские и др.), менилитовые сланцы характеризуются по химическому составу минеральной части, прежде всего, практическим отсутствием карбонатов и высоким содержанием кремнезема, активно связанного с органической массой керогена.

Рассмотренные данные по оценке химического состава различных групп органической массы сланцев, экспериментальные наблюдения над превращением керогена в условиях выдержанного оводнения, высокого давления и температуры, а также ряд микроскопических наблюдений тонких прозрачных шлифов, изготовленных из различных образцов сланцев всех месторождений Советских Карпат, позволяют высказать некоторые соображения о характере условий формирования керогена. Кроме указанных данных, для оценки природы минерало-органической массы сланцев, мы попытались привлечь электронно-микроскопические исследования.

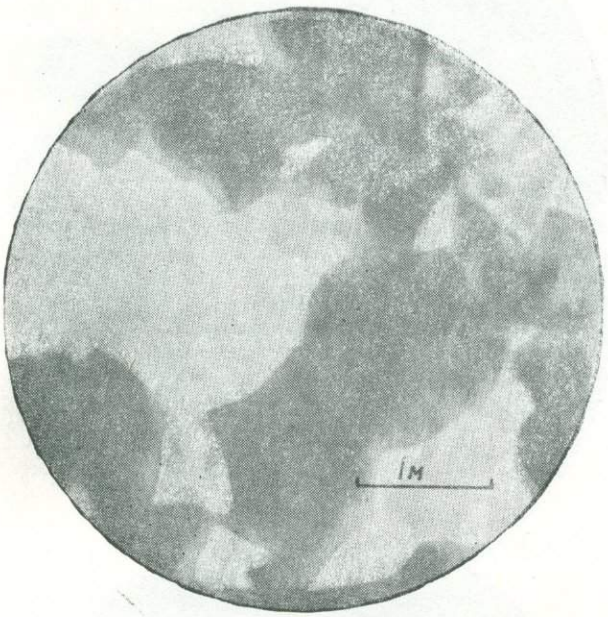


Рис. 48.

В литературе имеется весьма мало данных по описанию методики и результатов электронно-микроскопических исследований такого рода горючих сланцев. Между тем известно, что электронная микроскопия позволяет наблюдать изолированные частицы меньше одного микрона. Для комплекса наших исследований интересно было заметить морфологические особенности естественных препаратов менилитовых сланцев и, в частности, проверить возможные соотношения их органической и минеральной части.

По нашей просьбе были проведены в лаборатории проф. Э. М. Нотансона (Институт общей и неорганической химии Академии наук УССР) электронно-микроскопические исследования серии естественных образцов менилитовых сланцев на электронном микроскопе ЭМ-100 № 18 при электронном увеличении около 18 000.

Приводим только некоторые из указанных снимков образцов менилитовых сланцев из месторождений Синеводско-Выжне (рис. 48, 49), Борислав (рис. 50), Гошев (рис. 51). Приведенные снимки печатались без оптического увеличения.

Препараты менилитовых сланцев для электронно-микроскопических исследований готовились на 2%-й водной суспензии, которая взбалтывалась на протяжении двух часов, и после двухдневного отстаивания наиболее высококонденсированная часть суспензии (сохранившая в основе то же соотношение минеральной и органической массы) применялась для получения препаратов. Посредством капиллярной пипетки указанные сус-

пензии наносились на тонкие коллоидные пленки, предварительно помещенные на медной сетке, и высушивались при температур 30—40° С. Приготовленные таким образом образцы рассматривались в электронном микроскопе сначала при напряжении 40 *кв*, а затем при 80 *кв*.

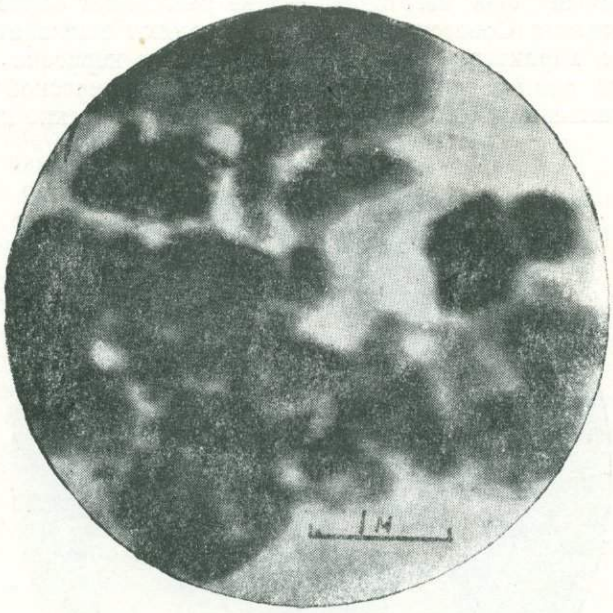


Рис. 49.

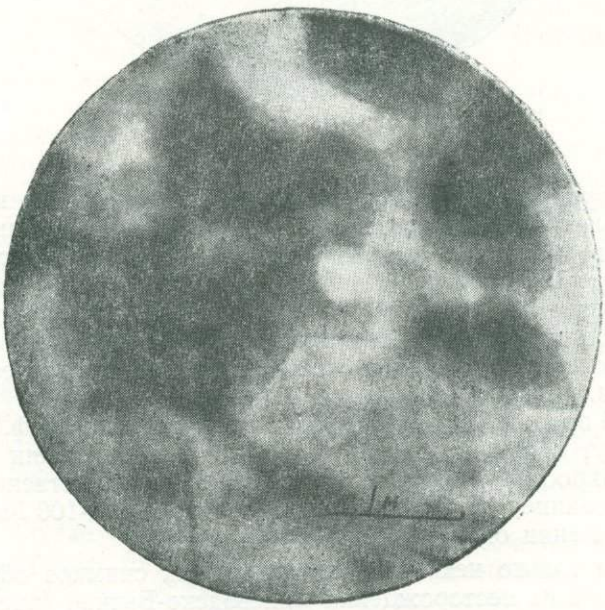


Рис. 50.

Приведенные электронно-микроскопические фотографии образцов мениллитовых сланцев получались при напряжении 80 *кв*.

Как видно из прилагаемых снимков, большинство из них (рис. 48—50) имеют довольно четкие очертания. Некоторые из препаратов (рис. 51) полупрозрачные, т. е. содержат проницаемые для электронов (тонкие)

частицы. Важно при этом отметить, что несмотря на крупное увеличение (18 000) довольно четко выделяемых на белом фоне частиц менилитовых сланцев меньше одного микрона, мы не наблюдаем ни в одном из препаратов менилитовых сланцев каких-либо отдельных фрагментов минеральной или органической массы. Даже при этом увеличении исследованные образцы представляют собой единые «гомогенные» системы. Эти данные полностью совпадают со всем комплексом аналитических и экспериментальных наблюдений над менилитовыми сланцами и свидетельствуют о единой связанной минерально-органической массе сланцев.

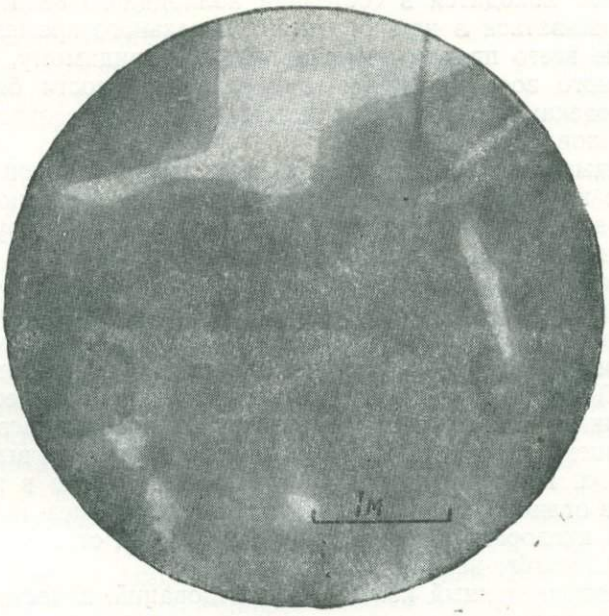


Рис. 51.

Результаты исследований минеральной массы сланцев по данным химического и спектрального анализа (табл. 7) свидетельствуют о специфике минеральной основы менилитовых сланцев. Как уже отмечалось, характерной их чертой является преобладание кремнезема. Источники поступления в бассейн «менилитового моря» колоссальных количеств воднорастворимого кремнезема гаммы редких элементов приходится связывать с подводными вулканическими извержениями по схеме Л. С. Либровича [171а]. Это представление находит подтверждение в уже упомянутых открытиях последних лет О. С. Вялова, Н. Р. Ладыженского и Л. Г. Ткачука мощных туфогенных горизонтов в отложениях менилитовой серии [47].

Вышеприведенные данные различных видов экстракций органическими растворителями менилитовых сланцев, а также опыты в условиях высоких давлений и температур и выдержанного оводнения показывают прочность связи минерально-органической массы сланцев. И это также подтверждает мысль о химической, а не простой адсорбционной связи между органической и минеральной массой сланца, что согласуется с представлениями о формировании менилитовых сланцев путем взаимодействия активного кремнезема с гелем органической массы в среде менилитового моря.

При этом начальные стадии превращения захороненного органического вещества характеризуются интенсивными процессами биохимического разложения, в одинаковой мере важными для угольного и нефтя-

ного циклов. На этих начальных стадиях происходит усреднение исходных форм органического вещества.

Известно, что процессы биохимического восстановления, весьма интенсивные в верхней зоне донного осадка, быстро ослабевают по мере обезвоживания последнего и перехода его в состояние породы.

Это совершенно логичное явление, связанное с процессами обезвоживания и гибелью микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходим определенный минимум содержания воды.

В условиях скопления органического вещества, без существенной примеси активных минеральных частей («гомогенная форма органического вещества»), оно находится в состоянии коллоидного оводнения и вода способна удерживаться в нем в течении длительного промежутка времени. Это, кроме всего прочего, обуславливает по-видимому, возможность весьма глубокого восстановления за счет длительности биохимических процессов, протекающих быстро и интенсивно в массе относительно однородного коллоида.

В природных условиях известны такие высоковосстановленные образования вроде куронгита (сапропелевый осадок соленоводного озера Куронга в Австралии), некоторые сапропелитовые угли в буроугольной стадии, вроде кеннеля из Лугау, из Катут Заурана и др.

Преобразования органического вещества в ископаемом состоянии по нефтяному пути принципиально отличаются от путей формирования керогена менилитовых сланцев еще и тем, что в промежуточных и конечных продуктах первого резко повышается содержание «локализованных» (индивидуальных) низко-, средне- и высокомолекулярных веществ.

Нефть, как мы подчеркивали выше, характеризуется резко повышенным содержанием водорода (12—14%), одновременно при высоком содержании углерода. Нетрудно сделать из этого вывод, что в цикле нефтеобразования, в отличие от керогена менилитовых сланцев, начальная стадия обеднения кислородом должна затем смениться стадией резкого обогащения органического вещества водородом.

Весь вышеприведенный комплекс исследований, в частности, упомянутые данные о наличии целых горизонтов вулканических туфов в менилитовой серии осадков, не оставляет сомнения в общем участии в процессах формирования менилитовых сланцев при взаимодействии минеральной и органической массы гелей, активного вулканогенного SiO_2.

В начальных периодах накопления органической массы, ее усиленного гидролиза и спонтанного разложения протекает интенсивное взаимодействие между органической и минеральной массой, в том числе аморфным кремнеземом изверженного происхождения.

В этом одно из существенных отличий превращения органического вещества на первоначальных стадиях формирования керогенных форм от условий формирования нефтяной органической массы. Уже на первых этапах захоронения и биохимического разрушения органических веществ морского происхождения имеет место выделение кислых форм с кислородо-, серо- и азотосодержащими группами. При этом протекают сложные процессы не только их полимеризации и поликонденсации, но, что особенно важно, также происходит активное взаимодействие органического комплекса с аморфным кремнеземом. Уже в этих процессах формирования минерально-органического комплекса заложены потенциальные возможности сохранения, консервации, основного (после биохимического процесса) элементарного состава органической массы.

При этом значительная часть органической функциональной кислородосодержащей системы реагирует с функциональной группой минеральной части, формируя мостиковые связи между минеральной частью и перекрывающей ее плотной органической субстанцией.

В нашу задачу не входит подробный анализ изучения структуры керогена. Для решения вопроса химического строения и деталей его струк-

туры материала еще недостаточно. Однако накопленные данные в области познания химической природы органической массы менилитовых сланцев позволяют предположить, в качестве рабочей гипотезы, схему взаимосвязи минеральной и органической массы менилитовых сланцев.

В этом плане несомненный интерес имеет представление о керогене, как о высокомолекулярном соединении.

В последние годы химическая природа твердых горючих ископаемых все чаще рассматривается с точки зрения структуры и свойств высокомолекулярных соединений (работы В. С. Веселовского [37, 38], В. В. Коршака [142, 143, 144], П. К. Когермана [140], Д. Л. Нестеренко [196], В. И. Забавина [98] и др.).

Современная химия высокомолекулярных соединений и связанные с ней понятия полимеризации и поликонденсации исходных форм органического вещества могут значительно содействовать расшифровке исключительно сложной природы керогена и вопросов взаимосвязи последнего с минеральной массой.

При попытке приложения к керогену понятий о высокомолекулярных соединениях необходимо подчеркнуть важность одного из основных принципов построения последних — наличие в их молекуле многократно повторяющихся мономеров. Полимеризация и поликонденсация последних, приводит к формированию высокополимерных форм. Однако основа органического вещества керогена, по-видимому, характеризуется неоднотипностью «мономера». Вместе с тем, все данные лабораторных наблюдений над керогеном менилитовых сланцев говорят о его высокомолекулярной природе. Напомним только некоторые данные, интересные с этой точки зрения. Кероген менилитовых сланцев не только не растворим в воде, но, как мы показали, даже при особо жестких условиях — при давлении до 900 *атм* и более, при температуре 200° и большей — не дает водорастворимых фрагментов. Из керогена не выделяются какие-либо фрагменты, даже при самом глубоком вакууме, пока нагрев органической массы сланца не достигает температуры его деструкции. Все приведенные данные, в том числе электронно-микроскопических и других наблюдений, позволяют характеризовать кероген менилитовых сланцев как сплошную химически связанную «поликонденсатную систему».

Эти представления в некоторой степени напоминают модель глобулярной мицелы каменного угля по Херсту [300], рассматриваемого им как «изогель». Однако эта модель, по понятным причинам, не рассматривает вопросов связи и соотношения органической и минеральной массы. В приведенной работе Херста органическая масса угля рассматривается в форме ядра, в состав которого входят «тяжелые фракции». Модель структуры органической массы угля представляется как ядро, в состав которого входят «тяжелые фракции», а ближе к поверхности располагаются «средние» и «легкие фракции».

Каждая из фракций характеризуется своей природой связи — «физической» для «легких фракций» и, соответственно «полухимической» и «химической» для «средней» и «тяжелой» фракций.

Полученные нами данные о природе керогена в известной мере согласуются с рядом других современных представлений о структуре высокомолекулярных органических веществ и угля. Так, например, кристаллиты в полимерах представляются [137] как связанная воедино система переплетающихся цепочек (рис. 52, 54 и 56).

Нами был также использован рентгенографический метод с целью получения некоторых дополнительных данных о природе связи минерально-органической массы сланца.

В свете всего изложенного о кремневой основе менилитовых сланцев представляет интерес проверить и этим методом общее строение естественных менилитовых сланцев, с одной стороны, и сопоставить с характеристикой чистого кремнезема — «роговика», встречающегося целыми

пластами в толще менилитовой серии и полностью лишенного органической массы.

По нашей просьбе доцентом Я. Л. Гиллером (Львовский государственный университет им. И. Франко) был проведен рентгенографический анализ ряда образцов менилитовых сланцев и роговиков (рис. 53) различных месторождений Карпатского региона — Пасечна — *а*, Борислав — *б*, Синеводско-Выжне — *в*.

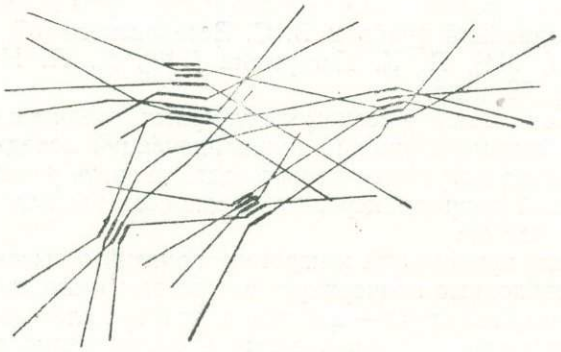


Рис. 52.

Исходя из вышеприведенных представлений об условиях формирования керогена менилитовых сланцев, предполагалось, что минеральная субстанция «роговиков» идентична минеральной массе менилитовых

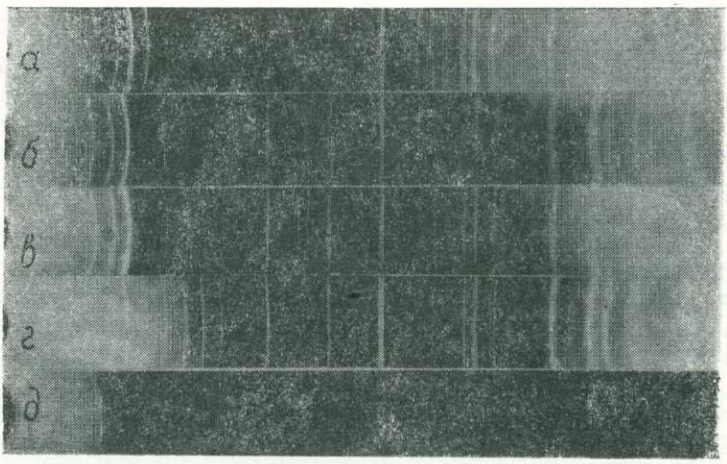


Рис. 53. Рентгенограммы менилитовых сланцев различных месторождений, роговика и гуминовой кислоты.

а — менилитовый сланец месторождения Пасечна; *б* — менилитовый сланец месторождения Борислав, *в* — менилитовый сланец месторождения Синеводско-Выжне, *г* — роговик месторождения Борислав; *д* — гуминовая кислота из менилитового сланца.

сланцев. Однако формирование кремневой основы «роговиков» происходило в отсутствии органического геля.

В целом характер кристаллической основы и структуры минеральной массы сланцев и роговика, как видно из рентгенограмм (рис. 53), в основном, равноценны. В менилитовых сланцах, в отличие от роговика, формирование минерального скелета происходило в условиях органического геля: последний реагировал и покрывал пленкой органической массы минеральный скелет аморфного кремнезема.

Все эти данные ценны в том отношении, что дают некоторые дополнительные сведения к проведенному комплексу химических исследований при разработке общей схемы модели глобулярной структуры (рис. 57) минерально-органического вещества менилитовых сланцев.

Дальнейшее исследование структуры такого типа пород должно итти не только в плане превращения керогена, связанного с его деструкцией, но и в плане привлечения физических методов наблюдения.

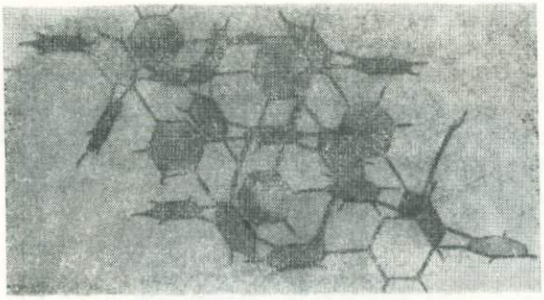


Рис. 54. Турбостатная миоцелла (по М. М. Дубинину [91]).

Изучая вопрос о структуре керогена сланцев, мы можем использовать некоторые современные исследования структуры углей.

Необходимо также отметить перспективность исследования структуры твердых горючих ископаемых методом изотерм адсорбции, разработанным школой М. М. Дубинина [91].

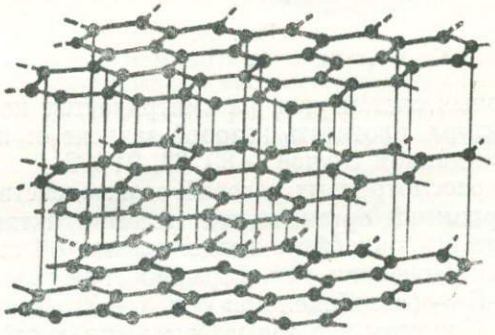


Рис. 55. Кристаллит графита.

С помощью этого метода показано, в частности, что прежнее представление о структуре активных углей, характеризующихся расположением углеродных атомов по вершинам правильных шестиугольников на одинаковых расстояниях друг от друга (рис. 55), не согласуется с убедительными данными по изотермам адсорбции, которые делают более вероятным допущение о так называемой «турбостатной структуре углерода» (рис. 54). При этом доказывается менее упорядоченное пространственное расположение шестичленных графитовых колец [91]. Между тем раньше предполагалось, главным образом, по данным рентгенографических исследований, что эти шестичленные циклы образуют слоистую кристаллическую решетку (рис. 55), состоящую из элементарных ячеек, обычно с размерами 9×23 ангстрем и составляющих основу угля. Таким образом, даже для таких сравнительно «организованных структур», какими являются активированные угли, также характерно неупорядоченное, но взаимосвязанное пространственное расположение основных звеньев.

В области исследования структуры твердых горючих ископаемых на различных стадиях метаморфизма представляет также интерес недавнее исследование Д. Брауна и П. Хирш [327].

В данном случае отметим только, что в этой работе дана схема расположения конденсированных систем углеродных атомов на основании сопоставления данных элементарного анализа и исследований угля с помощью инфракрасных излучений и рентгеноскопии. Из приведенной схемы (рис. 56) можно видеть, что и в данном случае общая схема распо-

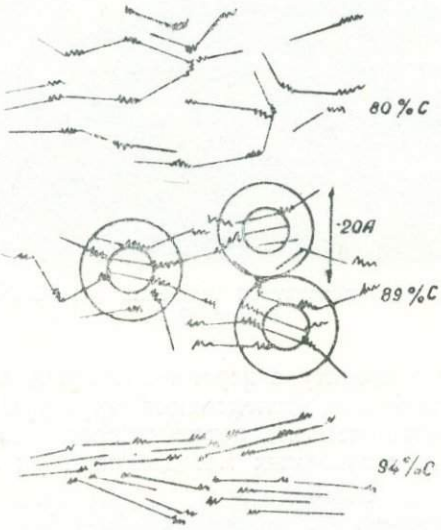


Рис. 56.

ложения полимерных систем угля рассматривается как едино-связанная полимерная структура, плотность которой зависит от процентного содержания углерода, в данном случае — 80, 89, 94% С.

В свете вышерассмотренных условий взаимодействия продуктов биохимических превращений органической массы и активного кремнезема, логическим выводом должно быть представление об активных процессах конденсации и полимеризации, т. е. формировании различного рода цепей со связями — С—С — («карбоцепные») и С—Х («гетероцепные»), где Х=О, S, N и др. При этом кероген можно в известной мере представить в форме переплетающихся конденсированных и полимеризованных цепей.

Учитывая весь комплекс вышерассмотренных данных, полученных при исследовании физико-химических свойств керогена, а также ряд специальных расчетов теоретического характера на базе данных элементарного состава керогена, размеры и соотношение атомарного состава и, наконец, комплекс электронноскопических, термографических и рентгеноструктурных определений, представляется возможным высказать предположение о единой взаимосвязанной системе «карбоцепных» и «гетероцепных», контактирующих и химически связанных друг с другом, фрагментов, что могло бы быть представлено как приблизительная схема модели отдельных зон «молекулы» керогена менилитовых сланцев (рис. 57). Безусловно, это представление может рассматриваться только как первое приближение к синтезу всего комплекса исследований в области познания химической природы керогена менилитовых сланцев.

Органическая масса последних представляется как химически связанная система различных зон органической массы керогена. «Лабильная зона» (А) представляет относительно активную часть, разрушающуюся и экстрагирующуюся органическими растворителями и водными раство-

рами щелочей. Эта зона максимально насыщена активными функциональными, в том числе карбонильными, группировками.

Результаты всех экспериментов и, в особенности опыты превращения сланцев в условиях выдержанного оводнения, высоких температур и давлений, показавшие резкое увеличение выхода гуминовых и битумных веществ, свидетельствуют о значительном содержании в керогене карбонильных групп.

Последние способны подвергаться «расшивке» (гидратации) с помощью молекулы воды при высокой температуре и давлении, углубляя

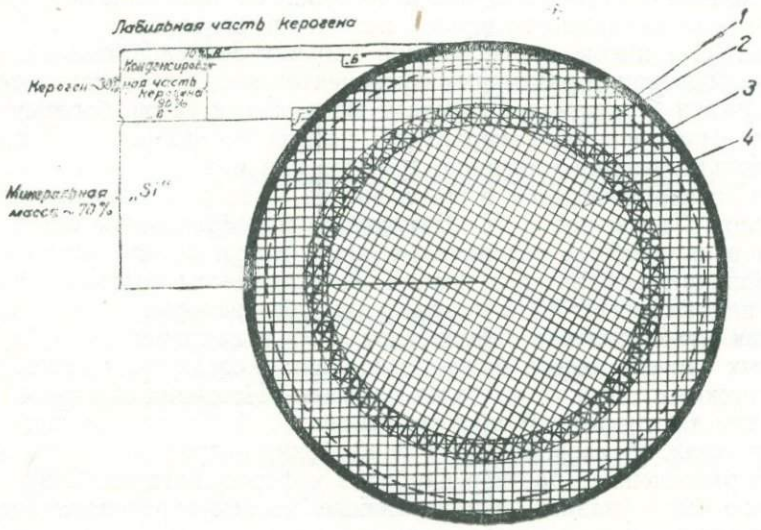


Рис. 57. Схема модели «глобулярной» структуры и соотношения минерально-органической массы менилитовых сланцев.

1 — «лабильная часть» керогена; *2* — «конденсированная часть» керогена; *3* — зона минерально-органической связи; *4* — минеральная масса.

при этом указанную «лабильную зону», что обуславливает резкое увеличение выхода битуминозных веществ «угольного происхождения». «Лабильная» периферийная зона органического вещества постепенно переходит (зона «Б») в более плотную конденсированную органическую массу, перекрывающую основную минеральную часть — кремневый скелет, с которой органическая масса связана системой кислородосодержащих и других функциональных групп (зона «Г»).

В свете этих представлений становится понятным целый ряд физико-химических свойств керогена менилитовых сланцев и, в частности, исключительно высокая прочность связи органической и минеральной массы сланцев, что полностью исключает возможность миграции из них «нефтяных битумов». Эта точка зрения на структуру связи органической и минеральной массы находится в полном согласии с рассмотренными данными об условиях их образования за счет взаимодействия минерального (кремневый) и органического геля. Дальнейшая судьба этих продуктов взаимодействия связана с обезвоживанием осадка и интенсивным коллоидным старением.

Обезвоживание является важнейшим условием формирования керогена и, как уже отмечалось, в отличие от нефтяного цикла, приводит к торможению процессов разрушения гетероорганических систем и сохранению основного качественного элементарного состава биохимически усредненной органической массы. Следовательно, в общем плане кероген менилитовых сланцев представляется как своеобразный высокомолеку-

лярный взаимосвязанный комплекс минеральной основы и органического покрова различной плотности.

В цикле нефтеобразования, в отличие от керогена менилитовых сланцев, начальная стадия обеднения кислородом должна затем смениться стадией резкого обогащения исходного органического вещества водородом и, следовательно, вопрос только в источниках, формах и способах его присоединения.

Как уже было показано выше, все современные геологические схемы образования природной нефти, за счет общего (валового) преобразования в нее исходной органической массы, вынуждены были искать внешние или своеобразные интрамолекулярные источники водорода.

Г. Л. Стадников, нарисовавший картину последовательных химических преобразований различных компонентов исходной органической массы, вынужден был принять гипотезу ювенильных газов, богатых водородом, для гидрирования «первичной нефти», состоящей из продуктов декарбоксилированного лигнина, туминовых и жирных кислот, растворенных или диспергированных в смеси восков, смол и неизменившихся жирных кислот. По мнению Г. Л. Стадникова, преобразование исходного материала в анаэробных условиях» «...лишь в том случае могло привести к образованию асфальтов и нефтей, если процессы восстановления шли в двух направлениях: 1) в направлении обескислороживания, путем отщепления карбоксилов и гидроксилов и 2) в направлении превращения составных частей смеси в более легкоплавкие соединения путем расщепления сложных молекул на более простые». Источник водорода, необходимый для деструктивной гидрогенезации, Г. Л. Стадников видел в ювенильных газах, образовавшихся «...в глубоких недрах земли при действии воды на раскаленный раствор карбидов и ферромангана» [268].

Выше было указано, что различные схемы образования нефтяных углеводородов за счет рассеянного керогена по сути не рассматривают вопросов химизма нефтеобразования, и реальные схемы обогащения водородом исходных форм органического вещества решаются в геологическом плане.

Мы рассмотрели, в основном, все другие возможные схемы обогащения водородом. Наиболее полно в химическом плане впервые была разработана схема каталитического диспропорционирования с обогащением водородом одних органических молекул за счет других у А. Ф. Добрянского, с широким анализом химизма этого процесса.

Выше (глава III, § 2) нами были довольно подробно рассмотрены основные теоретические и экспериментальные основы схемы гидрирования за счет реакции диспропорционирования водорода. При этом на значительном экспериментальном материале исследования условий диспропорционирования водорода в индивидуальных углеводородах, в том числе на ряде углеводородов, синтезированных нами, показано, что реакция имеет значительные конституционные ограничения.

Было также доказано, что процессы диспропорционирования водорода обусловлены свойством той или иной структуры давать промежуточные продукты хиноидного строения. Таким образом, чистые процессы гидрирования только за счет водорода (в сущности самой органической массы) встречают весьма серьезные затруднения.

Развивая логически возможные схемы превращения органического вещества по нефтяному пути или по пути формирования керогена угольного вещества, мы невольно останавливаемся на роли среды и, прежде всего, на явлении оводнения, совершенно явно ответственном за направление изменения органического вещества по нефтяному или угольному пути. И если нам ясно, что поворотным пунктом, определяющим превращение органического вещества в угольную форму, является обезвоживание и коллоидное старение, что только при длительно выдержанном оводнении органическое вещество сохраняет возможность превратиться в

СХЕМА ИЗМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ИСКОПАЕМОМ СОСТОЯНИИ

У г о л ь н ы й ц и к л — нефтяной цикл

Стадии углеобразования — физико-химические изменения	Среда / Процессы	Гуминовая органическая масса		Смешанная органическая масса (с преобладанием жировой)				Процессы перестройки исходного органического вещества
		Окислительная А	Восстановительная Б	Окислительная В	Полуокислительная Г	Строго восстановительная Д	Е	
Торфяная	Биохимическое разложение, окисление, восстановление	**Коллоидное старение и обезвоживание**					**Выдержанное оводнение**	
		Торф гумусовый		Балхашит C-73,7%; H-10,9%; N-0,58% O-13,7%; S-1,03% Пелоген C-52%; H-7%; O-35%	Сапропель C-55,8%; H-7%; O-32,5%; N-3,5%; S-1,2%	Курогнит C-79,7%; H-12%; N-0,7%; O-7,5%; S-0,1%	Высокооводненный гель продуктов различной степени восстановленности жиров, протеинов и углеводов	Глубокое биохимическое восстановление и разложение. Гидролиз, гидратация.
Бурогулевая	Геохимическое восстановление, коллоидное старение	Бурый уголь Мягкий C-57,8%; H-6,16%; O-25,9% t° термолиза ~ 200°	Блестящий C-73,7%; H-3,7%; O-18,5%	Богхед C-81,6%; H-9,8%; O+N+S-8,5% Кероген горючих сланцев и битуминозных глин	Кукерсит C-75,54%; H-8,54%; O-13,20%; N-0,9%; S-1,82%	Кеннель из Лугау „Твердая нефть" C-84,1%; H-11,5%; N-2,3%; S-1,6%; O-0,3% Сапропелитовые угли с бесструктурной основной массой	Сапроколлоид Смесь высокомолекулярных продуктов гидратации, предельно глубокого восстановления и гидрогенизации	Гидрогенизация, геохимическое декарбоксилирование. Недеструктивная гидрогенизация (без нарушения связей С-С)
Каменноугольная	Декарбоксилирование, термическая деструкция	Каменные угли низких марок Некоксующиеся t° крекинга ~ 300°		Угли Донбасса марки Д, Г, П, Ж и К (коксующиеся) „Жильные угли" Закарпатья и др.	Сапропелитовые угли Донбасса	Недовосстановленные асфальты Тринидадский асфальт C-78,80%; H-9,3%; S-O-10,7% Асфальты Поволжья C-72,2%; H-8%; O-13% „Мальты" C-83%; H-9,4%; O-7,6%	Первичная нефть Комплекс высокоактивных непредельных продуктов низкотемпературной деструкции высоковосстановленных соединений	Термолиз, деструктивная гидрогенизация
Высшей карбонизации	Крекинг	Каменные угли марок ПСиТ C-90-93%; H-4,5-4%; O+N-5-3% t° ~ 500°		Потерявшие плавкость	Жильные асфальтиты Углеобразные продукты термального разложения и конденсации	Бескислородные асфальты Пехельбронна и Сицилии C-84,5%; H-11,3%; S-3,6%; O-0,0% Саднинский C-79,8%; H-8,11%; S-5-10%; O-2,4%; N-1,5%	Нефть Продукты глубокой структурной перестройки исходных органических веществ - низкомолекулярные парафины, изо-соединения, нафтены, ароматические, нефтяные смолы	Крекинг и деструктивная гидрогенизация. Формирование индивидуальных углеводородов
	Пиролиз	Антрациты C-97-96%; H-2-3%; O+N-2-3% Несплавленные		Типичные сплавленные, шунгиты II разности	Антраксолиты C-93-98%; H-не более 3-4% Шунгиты I - разности, графитистые угли, графиты Норильского месторождения	Кискеиты Тухолиты ?	Газы и антраксолиты Легкие углеводородные газы, жильные антраксолиты (нефтяной кокс)	Пиролиз

Рис. 58.

нефть, то сначала нам казалось, что значение воды ограничивается в этом случае только ролью ее как среды, благоприятствующей течению био- и геохимических процессов, обеспечивающей стабильность фрагментов распада органической материи и препятствующей процессам конденсации, т. е. роль воды рассматривалась нами с точки зрения физической среды.

Дальнейшее же развитие этих процессов по нашей схеме (рис. 58) для нефтяного цикла представляется, как постепенное затухание биохимических процессов. Однако обязательным условием для нефтяного цикла, характеризующегося обогащением водородом, т. е. восстановлением, мы считаем сохранение выдержанного оводнения. Но при этом продолжают действовать уже чисто химические агенты восстановления.

Результаты вышеописанных исследований приводят нас к необходимости рассматривать роль воды в химическом аспекте и учитывать ее химические свойства, особенно в условиях повышенных температур и давлений, неизбежно возрастающих по мере погружения захороненного органического вещества вглубь земной коры. Такой подход тем более оправдан, что в ряде случаев в смежных областях науки значение воды как химического реагента может считаться доказанным и необходимость по новому оценивать роль среды в протекании самого механизма химических реакций подчеркивается в ряде вышерассмотренных современных работ.

В нашу задачу не входил анализ всех сторон проблемы влияния среды на характер течения реакции и в данном случае нас интересует только принципиальная возможность взаимодействия молекулы воды со сложным комплексом захороненной органической массы. При этом, как уже подчеркивалось, мы не рассматриваем вопросы каталитической роли растворенных солей в процессе формирования битумов не потому, что исключаем ее в таких процессах. Наоборот, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют об активном участии растворенных солей в процессе восстановления органических субстанций.

Присутствие в водных растворах солей вообще оказывает влияние на скорость процессов, протекающих в растворах, так как известно, что скорость реакции в большой степени зависит от общей ионной силы раствора, независимо от того, создается ли последняя самими реагентами или за счет посторонних веществ.

В этом плане проведен ряд вышеупомянутых специальных исследований Н. Г. Титовым, показавшим, например, значение растворов кальциевых солей в процессах формирования торфяных битумов.

Говоря о роли воды в процессе превращения захороненного органического вещества, мы не имеем ввиду известную роль и участие воды в процессах омыления и гидролиза различных форм глицеридов и углеводов исходной органической массы. Речь идет о возможном химическом участии воды на более поздних геохимических стадиях превращения биохимически усредненного материнского вещества.

Принципиально различны, как уже подчеркивалось, результаты течения реакции в условиях свободного выделения газов, или в условиях сплошной упаковки, в условиях сохранения подвижной среды, или в твердой фазе и, тем более, выпавшего минерального органического комплекса — керогена менилитовых сланцев. Условия образования из молекул «обломков» — радикалов, продолжительность их взаимодействия, свобода пробега и их дальнейшее превращение, будут различны. Например, результаты реакции декарбоксилирования и дегидратации будут различными в условиях превращения захороненного органического вещества в изолированной системе при постоянном контакте с водой («гомогенная система» — нефтяной цикл) и в условиях последовательного обезвоживания и уплотнения органической массы в присутствии огромного избытка минеральных веществ («гетерогенная система» — вышерассмотренные условия формирования керогена менилитовых сланцев).

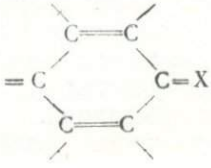
Н. Н. Ворожцов, обобщая огромный теоретический и экспериментальный материал в области восстановления нитросоединений, подчеркивает, что «...течение процесса и результат его (восстановление. — И. Г.) в большей степени определяется реакцией водного раствора, т. е. концентрацией в нем ионов водорода и гидроокислов» [45а].

В рассмотренном нами комплексе исследований речь шла об иных исходных кислородосодержащих функциональных группировках и, главным образом, о различного рода биохимически усредненных карбо- и гетероциклических соединениях, в том числе, хиноидного строения.

Энергия этих связей и некоторых из указанных функциональных групп различна и, следовательно, возможность проникновения водорода при высоких давлениях и температурах в эти функциональные группировки также не одинакова.

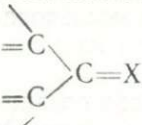
Однако эти различия будут только количественного, но не качественного характера. К этому можно добавить, что органическое вещество, переходя от условий торфяной стадии, где доминирует цикл биохимических реакций, в условия стадии буроугольной («сапроколлоида»), где вступает в действие комплекс факторов геохимического порядка (температура, давление и физико-химическое действие воды), находится в форме сложных полициклических систем с большим насыщением разнообразными функциональными группами, о чем свидетельствует еще значительное содержание кислорода, серы и азота.

Здесь уместно напомнить, что и тот круг реакций диспропорционирования, который предполагается по схеме А. Ф. Добрянского, обязательно должен пройти через систему хиноидных связей:



где X = O, S, N.

Основными центрами активного взаимодействия водной среды и органического вещества служат упомянутые выше функциональные группы



. При этом необходимо заметить, что энергия связи последних падает с ростом и усложнением органического комплекса.

Уместно также отметить данные, сообщенные в работе «Катализ, катализаторы органических реакций» [1], где рассматриваются вопросы гидрогенизации органических соединений. На основании значительного экспериментального материала установлено, что «Если двойная связь находится в сопряжении с ароматическим ядром, с другой двойной связью или же с карбонильной группой, то эта двойная связь более склонна к реакции гидрогенизации».

Этот вывод находится в полном согласии с приведенными выше экспериментальными наблюдениями в области обогащения водородом карбонильных соединений.

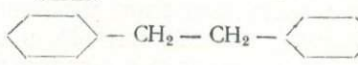
Последнее обстоятельство также весьма важно с точки зрения оценки механизма процесса гидрирования в геохимических условиях, энергии разрыва и возможности внедрения воды в комплекс вышеуказанных функциональных групп. Энергия разрыва («энергия диссоциации») — Т. Коттрелл) последних значительно падает в зависимости от повышения

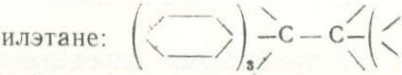
[1] Катализ, катализаторы органических реакций (перевод с английского под редакцией акад. А. А. Баландина и проф. А. М. Рубинштейна), Москва 1955.

степени сложности органического соединения, в состав которого входит та или иная функциональная группа.

Так, по данным Л. Паулинга [206], Н. Н. Семенова [253], А. Ремик [234] и др., энергия разрыва связи С—С в этане равна 83,0 *ккал*,

в этилфениле:  — 63,2 *ккал*,

в дибензиле:  — 47,0 *ккал*,

в гексафенилэтане:  энергия разрыва связи падает до 11,0, т. е. по сравнению с энергией разрыва связи С—С в этане уменьшается почти в восемь раз.

Изложенные выше экспериментальные наблюдения по исследованию превращений органического вещества в условиях высокого давления и температуры в автоклавно-бомбовой аппаратуре находятся в полном согласии с этими данными, кроме того, дают достаточно оснований признать различное течение процесса превращения органического вещества в зависимости от наличия или отсутствия водной среды.

Совокупность данных всех рассмотренных выше опытов с торфом, менилитовыми сланцами и другими формами органических субстанций (в том числе индивидуальными соединениями), показавших резкое увеличение выхода битуминозных и гуминовых веществ, углеводородных фрагментов и, наконец, опыты с привлечением тяжеловодородной воды (D_2O), позволившие фиксировать внедрение тяжелого водорода (D) в скелет битуминозных веществ, наряду со значительным объемом аналитического материала по характеристике органической и минеральной части карпатских нефтей и менилитовых сланцев, позволяют говорить не только о физической, но и о химической роли водной среды в процессе преобразования захороненного органического вещества.

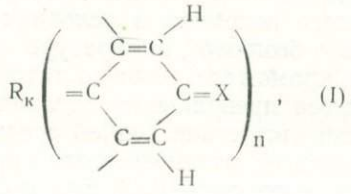
Обогащение последнего водородом и формирование битумных веществ в значительной степени происходит за счет химического взаимодействия между молекулами воды, «гидратирующей» органическое вещество, и самим веществом. Поскольку при этом органическое вещество обогащается одновременно и водородом и кислородом, мы называем это стадией относительного обогащения органического вещества водородом. Последующие процессы декарбоксилирования и другие реакции приводят к абсолютному обогащению водородом. Нельзя при этом забывать, что процессы взаимодействия воды и органического вещества в данном случае протекают не в обычных условиях автоклавирования. Как уже подчеркивалось вначале, при изложении условий экспериментальной части (см. гл. VI) в данном случае имеет место стопроцентное заполнение аппарата подвижной реакционной массой. Причем органическая масса находится в состоянии полного оводнения в условиях непрерывно прогрессирующих температуры и давления.

Эта обстановка соответствует не условиям коллектора нефти, а «пласту реактора» с огромным избыточным давлением — 1000—1500 *атм* и температуре 250—300° С при практически постоянном объеме (условия изохарического процесса).

Не претендуя на полное освещение всего сложного вопроса химизма процесса превращения органического вещества в этих условиях, т. е. в водной среде и при высоком давлении как функции прогрессирующего развития температур при практически постоянном объеме, мы все же попытаемся изложить в общей форме схему химизма процесса битуминизации. Весь комплекс экспериментальных наблюдений по превращению различных групп органических веществ (торф, кероген менилитовых сланцев, дебитуминизированные менилитовые сланцы, гуминовые вещества и индивидуальные полиядерные системы-циклокетоны ряда антантрона) в

условиях водной среды, высокого давления и температуры, а также данные по исследованию механизма действия воды на органическое вещество в этих условиях (высокое давление и температура) с помощью изотопного метода с тяжеловодородной водой (D_2O), наряду с большим накопленным аналитическим материалом в области познания химической природы и условий формирования битумов, позволяют предложить схему взаимодействия воды с упомянутым исходным биохимически усредненным полициклическим («полинафтеновым») комплексом (I), в состав которого входят сложные системы хиноидных структур и многочисленные функциональные группы.

Такой комплекс не может быть представлен определенной формулой, но для схематического изложения общего направления процесса мог бы быть условно изображен схемой (I):

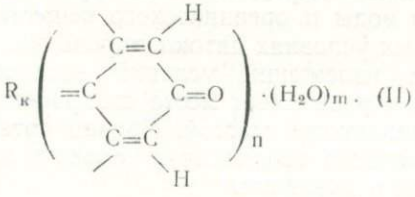


(I)

где $R_к$ — фрагмент органического комплекса, X=O, S и N. Анализ теоретически возможных превращений с участием других функциональных групп — нециклических, кетонного строения не дает удовлетворительного объяснения механизму образования гуминовых кислот, увеличению выхода битумных веществ, накоплению CO_2 и др., а в опытах с антантроном — образованию $1,1^1$ динафтила, 11^1—$8,8^1$ — динафтилдикарбоновой кислоты и других продуктов превращения антантрона.

Значение карбонильной группы в составе керогена нами уже рассмотрено выше. Есть основания полагать, что в исходной усредненной «полинафтеновой» органической массе основная часть кислорода, серы и азота входит в состав циклических карбонильных групп и их серо- и азотосодержащих аналогов, в форме предполагаемых глубокоокрашенных хиноидных структур (I).

Органическое вещество подвергается воздействию молекул воды, формируя в начальной стадии своеобразные «органические гидраты» (II):



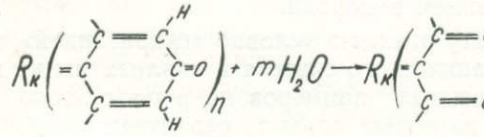
(II)

В сущности характер происходящих при взаимодействии указанных органических веществ и воды процессов превращения является следствием электронофильной природы активных центров — карбонильных групп и их серо- и азотосодержащих аналогов органического вещества. Как известно, карбонильная группа электронофильна и, следовательно, для нее характерны образование комплекса через кислород и склонность к реакции взаимодействия с нуклеофильными реагентами.

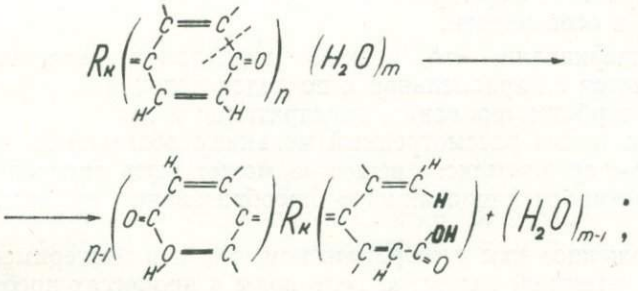
Известен ряд конкретных примеров образования органических гидратов. Все изложенное позволяет считать, что превращения органических веществ с карбонильными группировками в указанных условиях водной среды протекают в плане формирования на первых этапах упомянутых промежуточных комплексов — «органических гидратов» (II).

В таком комплексе водород, учитывая свойства «водородной связи» воды, очень подвижен и при соответствующих условиях этот промежуточный продукт неизбежно ведет к последующей стадии превращения с образованием продуктов, относительно обогащенных водородом.

Превращения оводненного органического вещества, как это было установлено по продуктам реакции, характеризуются деструкцией сложных, в том числе хиноидных циклов под влиянием молекулы воды. При этом возникают новые активные, в данном случае карбоксильные, группировки по следующей общей схеме:

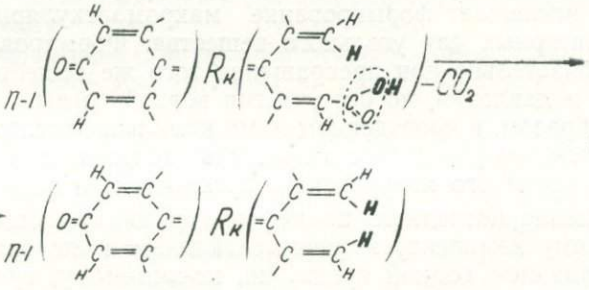


(III)



(IV)

Дальнейшие изменения захороненного органического вещества характеризуются процессами декарбоксилирования, дегидратации, десульфатации, дезаминирования и др. Важно отметить, что при этом происходит, в конечном счете, обогащение водородом исходного органического вещества за счет водорода воды согласно общей схемы (V):



(V)

Эта схема позволяет объяснить не только пути обогащения водородом, но и механизм удаления и сокращения кислородо-, серо- и азотосодержащих соединений с помощью воды. В таком аспекте становится понятным не только механизм накопления и увеличения выхода битуминозных веществ (по сути, увеличение водородосодержащих фрагментов керогена) в различных органических веществах в вышерассмотренных опытах (торфа, менилитовых сланцев, антантрона) в условиях водной среды, давления и температуры, но и причины и пути увеличения выхода гуминовых веществ в опытах с торфом и менилитовыми сланцами.

Процессы обогащения битуминозными и гуминовыми веществами керогена в процессе обработки его водой под высоким давлением и температурой следует, по-видимому, рассматривать, как реакции «расшивки» циклических карбонильных групп и их серо- и азотосодержащих аналогов с помощью молекулы воды.

Процессы дезинтеграции органического вещества в водной среде неизбежно ведут к обогащению низкомолекулярными углеводородными соединениями, что является одной из важнейших черт структурного облика природной нефти. Согласно вышеприведенной схемы органическое вещество проходит через стадию своеобразной гидратации исходных полиядерно-гетеросистемы, образуя в результате длительного взаимодействия с молекулами воды новые карбоксильные, гидроксильные и другие функциональные группировки. Последние при сравнительно меньшей энергии активации подвергаются разрушению с образованием продуктов реакции с повышенным содержанием водорода.

Выше мы назвали эту реакцию условно «гидратацией», так как в литературе в области органического синтеза и анализа мы не находим описания прямых или косвенных примеров по расщеплению циклических карбонильных групп с помощью воды и, вероятнее всего, что в данном случае мы имеем дело с новой разновидностью реакции гидратации, широко развитой в процессе формирования горючих ископаемых вообще и нефтяных битумов в особенности.

Мы также подчеркивали, что реакция гидратации захороненного комплекса развивается с параллельной и последовательной интенсификацией процессов декарбоксилирования, дегидратации и др.

Для нефтяного цикла рассмотренный механизм обогащения водородом исходных форм органического вещества может быть определен как схема «гидратно-декарбоксилированного» преобразования органического вещества.

Все вышеизложенное как в теоретическом, так и в экспериментальном плане, делает понятной активную роль воды в процессах преобразования захороненного органического вещества по нефтяному пути.

Водная среда создает соответствующие условия, характерные для подвижной однофазовой гомогенной среды, препятствующие уплотнению и конденсации продуктов деструкции органического вещества, т. е. водная среда в физическом плане является своеобразным буфером, изолирующим и тормозящим процессом ассоциации органической массы и этим практически исключает формирование макромолекулярных трехмерных систем, характерных для угольного вещества. Формирование последних понятно и обязательно при превращении того же вещества, при той же температуре и давлении, но без участия водной среды.

Таким образом, в проведенном нами комплексе исследования показана непосредственно роль воды в процессах расщепления и превращения сложного усредненного материнского органического вещества.

Превращение последнего по нефтяному циклу, согласно всему вышеприведенному комплексу экспериментальных исследований, не только связано с наличием водной среды, но, по-видимому, существует обязательный предел этой водной среды («гидратный модуль»), ниже которого исходное органическое вещество изменяется уже по иному, не нефтяному, а керогеново-угольному циклу. Усредненное органическое вещество находится как бы в рассеянном состоянии в водной среде. При этом важно также подчеркнуть, что величина этого «гидратного модуля» прямо пропорциональна характеру и содержанию кислородо-, серо- и азотосодержащих фрагментов усредненного материнского органического вещества.

Приведенная схема химизма взаимодействия органического вещества в указанных условиях помогает понять пути обогащения дейтерием «вторичных» битуминозных веществ при описанных выше операциях с тяжеловодородной водой. Согласно приведенным реакциям изотопного обмена, вновь образующиеся карбоксильные группировки мгновенно обменивают активный водород на дейтерий, а последний, при последующих реакциях декарбоксилирования, обогащает битуминозную часть керогена тяжелым водородом.

В свете изложенного представляется также возможным рассматривать механизм формирования изотопного состава горючих ископаемых.

В этом аспекте остановимся коротко на возможных причинах и путях дальнейшего обогащения органического вещества битумов изотопами водорода—дейтерия и обеднения изотопами углерода C^{13}.

Одним из важнейших выводов из всего комплекса исследования, с привлечением данных по изотопному составу водорода, в рассмотренном ряду карпатских каустобиолитов следует считать установление повышенного содержания дейтерия в «водах сжигания» их органического вещества (смотри гл. VII. табл. 35). Необходимо в связи с этим напомнить, что в изотопном составе углерода горючих ископаемых также наблюдаются определенные отличия соотношения C^{12}/C^{13}. Однако по данному элементу — углероду мы наблюдаем как бы обратное явление обеднения содержания тяжелых изотопов углерода (C^{13}) по сравнению с содержанием легких изотопов углерода в горючих, что отчетливо видно из приведенных таблиц и диаграмм.

А. П. Виноградов, например, указывает, что «изотопный состав C^{12}/C^{13} углекислоты известняков одинаковый с изотопным составом углекислоты вулканов» [42].

По вопросу о причинах повышенного содержания изотопов, например дейтерия, в горючих ископаемых еще мало данных.

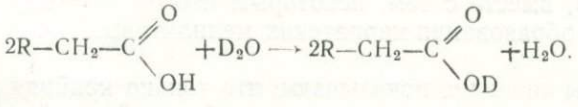
Однако сумма всех наблюдений в области соотношений изотопного состава двух основных элементов горючих ископаемых — углерода и водорода — позволяет предполагать, с известной вероятностью схемы обогащения дейтерием горючих ископаемых, исходя из условий их формирования.

А. П. Виноградов отмечает: «В изотопном обмене C^{12}/C^{13} ясно намечаются два геохимических процесса, приводящих к дифференциации изотопов углерода в природных объектах» [42]. Речь идет о только что рассмотренном обогащении и обеднении органических материалов C^{12} и C^{13}.

Весь рассмотренный материал в области исследования соотношения изотопов водорода в горючих ископаемых свидетельствует также о наличии каких-то направленных процессов обогащения изотопами дейтерия в горючих ископаемых.

Согласно нашей схеме, течение нефтяного цикла предполагает обязательное и постоянное контактирование органического вещества с водной средой.

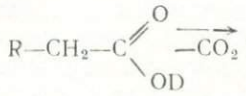
При этом химизм процесса образования горючих ископаемых мыслится обязательно с прохождением через стадии окисленных форм исходного органического вещества, в составе которого имеется достаточное количество высоко активных карбоксильных и других функциональных групп, располагающих весьма активными водородными атомами. Известно, что эти водородные атомы способны энергично, а порой, в зависимости от природы лабильного водорода, мгновенно обмениваться изотопами дейтерия согласно схеме:



Эти реакции широко известны в химии изотопного обмена. Нам важно только подчеркнуть, что в данном случае в условиях постоянно выдержанного оводнения будет иметь место развитие своеобразной сепарации дейтерия в исходном органическом веществе по указанной выше схеме за счет дейтерия, по-видимому, более богатой дейтерием ювенильной водной среды.

В дальнейшем процес формирования битумов идет, как показано выше, в плане неудержимо развивающихся процесов обескислороживания

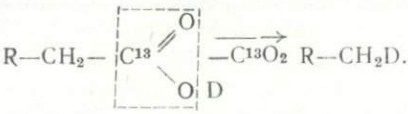
путем, главным образом, декарбоксилирования, что является логическим развитием процесса обогащения дейтерия с переходом его из гидроксильной группы карбоксила в ядро, т. е. в углеродный скелет битумной органики по известной схеме:



В этом плане открылись интересные, в теоретическом и практическом отношении, перспективы и нами начаты исследования закономерностей изотопного состава водорода нефтяных вод, как возможного признака для поисковоразведочных работ на нефть.

Эта схема позволяет также высказать с осторожностью предположение о возможном едином акте, приводящем к обеднению тяжелыми изотопами углерода и относительному обогащению дейтерием горючих ископаемых.

При этом, согласно нижеприведенной схеме, в результате реакции декарбоксилирования, на пути формирования горючего ископаемого должно иметь место относительное обогащение изотопом водорода — дейтерием, за счет перехода последнего из карбоксила в скелет углеродной цепи и, одновременно, обеднение изотопами углерода (C^{13}) за счет ухода последнего из карбоксила в виде $C^{13}O_2$ согласно схеме:



Рассмотренные выше экспериментальные данные о повышенном содержании дейтерия в горючих ископаемых и литературные данные об относительной обедненности последних тяжелыми изотопами углерода C^{13} согласуются с приведенными химическими схемами формирования состава и соотношений этих изотопов. В равной мере это вытекает и из комплекса теоретических и экспериментальных данных о роли выдержанного оводнения в процессе формирования битумов.

Итак, мы рассмотрели некоторые из основных условий химизма формирования керогена менилитовых сланцев и естественной нефти. В общей форме развитие этих двух циклов — угольного и нефтяного — отражены в разработанной и опубликованной нами схеме — диаграмме изменения органического вещества в ископаемом состоянии. Весь рассмотренный материал, посвященный исследованию химической природы, генетических соотношений и условий образования менилитовых сланцев и карпатской нефти, является дальнейшим развитием и подтверждением основных развиваемых нами положений об условиях формирования «керогенового» и нефтяного циклов. Некоторые из основных стадий нефтяного и керогено-угольного циклов отражены в схеме — диаграмме (рис. 58). Указанная схема является, вместе с тем, некоторым итогом предыдущему рассмотрению условий образования карпатских менилитовых сланцев и естественной нефти.

Диаграммы наглядно показывают, что только крайняя правая колонка ведет к нефти и одним из основных требований в ней является выдержанное оводнение исходного органического вещества на протяжении всего процесса его превращения.

Органическое вещество, в силу изменившихся условий, может перейти с нефтяной колонки («Е») в соседние угольные колонки («А» — «Г»), но обратного перехода из других колонок в нефтяную быть не может. Положение в системе диаграмм (рис. 58) керогена менилитовых сланцев показывает, насколько они далеки по своей природе от условий образования нефтяного цикла.

Весь комплекс аналитического материала, посвященного исследованию химической природы этих двух основных ветвей карпатских каустобиолитов, полностью подтверждает эту схему.

Рассмотрение вопросов палеогеографического характера выходит за пределы задач настоящего исследования, однако, проведенные химические и геохимические исследования позволяют заметить, что условия нефтяного цикла, начавшегося несравненно раньше (по данным современных геологических исследований Карпатского региона, по всей вероятности, в юре), в своих последующих стадиях отличаются от условий формирования керогена менилитовых сланцев и характеризуются сохранением гомогенно оводненной массы (прогрессирующими процессами микро- и макроизоляции реакционной массы) с сохранением практически постоянного ее объема.

Следствием этих условий в нефтяном цикле является также развитие огромных давлений, как следствие подъема температуры, и связанных с этим деструктивно-синтетических процессов превращения органического вещества.

Исходное скопление органической массы для нефти в принципе идентично скоплениям для керогена менилитовых сланцев в отношении состава, однако условия и время их превращения принципиально отличны.

Представление о герметическом перекрытии сапропелевого пласта непроницаемыми глинами и быстром погружении его в условиях геосинклинального режима находится в полном согласии с современными исследованиями истории геологического строения Карпат. Пласт сапропеля микро- и макроразмеров студнеобразной консистенции обладает высокой прочностью на срез и потому в неразрушенном залегании может достичь глубины, необходимой для рассмотренного геохимического комплекса реакций превращения оводненной органической массы при высокой температуре и давлении.

Возможность сохранения и изоляции высокооводненного сапропеля известна по целому ряду геохимических и геологических исследований различных месторождений каустобиолитов.

Так, например, в работе А. Ф. Добрянского [82] указывается, что основной составной частью сапропелей является вода: «...ее содержание в свежих сапропелях достигает 95%. Даже на значительных глубинах, в 6—10 *м* от поверхностного слоя, сапропели содержат часто 90% воды, хотя имеют консистенцию студня сохраняющего свою форму».

Комплекс приведенных теоретических и экспериментальных исследований позволяет более глубоко познать сложную химическую природу рассеянного органического вещества менилитовых сланцев и реальные генетические соотношения его с карпатской нефтью.

В свете всего изложенного становится понятной характерная однотипность карпатских нефтей, основные факторы формирования которых связаны однотипными условиями превращения исходного органического вещества, большими глубинами и со значительно более древними отложениями, чем менилитовые горизонты с их сингенетической органической массой. В свете этих данных по новому должны рассматриваться перспективы поисковых работ на глубинную карпатскую нефть.

Характеристика основных физико-химических свойств карпатских нефтей по стратиграфическим горизонтам изложена в главе IV. Эти данные также отчетливо показывают отсутствие закономерных изменений физико-химических свойств нефтей в зависимости от геологического возраста вмещающих пород. С другой стороны, видно, насколько все карпатские нефти, независимо от стратиграфического горизонта, характеризуются одним и тем же строго выдержанным показателем — низкосернистостью.

Весь рассмотренный комплекс исследований, посвященных химико-генетическим соотношениям органической массы карпатских менилитовых

сланцев и естественных нефтей, в частности, новые данные по физико-химической характеристике нефтей глубинных (до 3000 *м*) горизонтов в Биткове, Долине и Бориславе (табл. 9—11), полностью подтверждает правильность изложенных выводов о единстве условий формирования и глубинном источнике карпатской нефти.

Следствием всего вышеприведенного комплекса свойств и условий формирования нефтяного цикла является признание макро- и микроизолированных «гомогенных» взаимосвязанных систем — нефть—вода на протяжении всей истории превращения исходного органического вещества до конечных форм образования подвижной однофазовой флюидной системы, что, кстати, имеет исключительное значение также и для понимания механизма миграции нефти.

В заключение попытаемся сформулировать основные выводы, изложение которых проводится в соответствии с последовательностью развития главных разделов всего комплекса исследований.

Общие выводы

1. В работе показано, что высказанная впервые в середине XX века теория образования карпатских нефтей из менилитовых сланцев оставалась в различных вариантах наиболее популярной среди нефтяных геологов до настоящего времени. Однако анализ всего литературного материала в области исследования карпатских нефтей досоветского периода показывает пренебрежение геохимической стороной проблемы. Отсутствуют химические и геохимические исследования вмещающих нефть пород и совершенно не исследовалась в этом плане химическая природа органической массы карпатских менилитовых и других сланцев.

2. В теоретической части рассмотрен ряд общих и методических вопросов, связанных с познанием химической природы и генетических соотношений рассеянных битумов, керогена, естественной нефти и материнского вещества.

При этом обсуждены основные теоретические и экспериментальные исследования, посвященные процессам обогащения водородом, в различных современных теориях нефтеобразования. Рассмотрена в теоретическом плане роль водной среды в процессе превращения захороненного органического вещества и выявлены основные условия для постановки специальных лабораторно-экспериментальных наблюдений с попыткой моделирования геохимической обстановки.

3. Разработана и осуществлена схема комплексного исследования химической природы и генетических соотношений карпатских битумов с помощью различных современных методов химического и физико-химического анализа каустобиолитов, с одной стороны, и ряда экспериментально-синтетических приемов исследований, — с другой.

4. Изучены состав и свойства минеральной и органической массы керогена менилитовых сланцев в плане соотношения с природой естественных нефтей по основным месторождениям Советских Карпат как по простиранию, так и по вертикальному разрезу.

При этом установлены регионально выдержанные физико-химические свойства керогена и минеральной массы менилитовых сланцев.

5. Установлено содержание и характер элементарного состава керогена, выхода гуминовых и битумных веществ и продуктов полукоксования, определен химический групповой состав керогена и его препаратов, выделенных методами хроматографического анализа, а также проведена серия физико-химических (электронномикроскопические, рентгеноструктурные, спектроскопические) и других специальных экспериментально-синтетических исследований органической массы сланцев, на основании чего определена буроугольная природа керогена и разработана схема связи органической и минеральной массы менилитовых сланцев с анали-

зом условий и химизма их формирования. При этом дана общая схема макета «глобулярной» структуры минерально-органического комплекса менилитовых сланцев.

6. Исследованы основные физико-химические параметры «индивидуальных» нефтей по всем основным месторождениям и стратиграфическим горизонтам. Выявлена регионально выдержанная малосернистость естественных нефтей, независимо от глубины залегания, стратиграфических горизонтов и месторождения. При этом установлено отсутствие генетической связи основных физико-химических параметров нефтей с геологическими горизонтами, в том числе с серией менилитовых сланцев.

7. Исследовано содержание и соотношение изотопного состава водорода (H/D) в генетических рядах карпатских каустобиолитов (естественная нефть, метановый газ, сланцевый битум, органические минералы — кертисит и др.), а также в естественных органических веществах (касторовое масло и др.) и установлена повышенная плотность ($\Delta\gamma$) «вод сжигания» по сравнению со стандартной (львовская водопроводная) в пределах 8—12 γ. При этом рассмотрены вопросы возможного механизма обогащения дейтерием, с одной стороны, и литературные данные об относительной обедненности тяжелыми изотопами углерода C^{13}. Высказано предположение и дана общая химическая схема возможного единого акта превращения органического вещества, ведущего к обеднению изотопами тяжелого углерода (C^{13}) и относительному обогащению дейтерием.

8. Разработана схема и осуществлен в специально сконструированной аппаратуре комплекс исследований превращения органических веществ в условиях, приближающихся к природной геохимической обстановке, т. е. выдержанного оводнения, повышенной температуры, высокого давления при постоянном объеме реакционной массы (автоклавно-бомбовая установка).

Изучены превращения в этих условиях керогена менилитовых сланцев и его препаратов, полиядерных циклокетонов (антантрон и др.). При этом установлена активная химическая роль водной среды в процессе превращения органического вещества в условиях высоких давлений и температур.

Установлено, что в процессе превращения керогена менилитовых сланцев в указанных условиях происходит накопление «вторичных» битумов, гуминовых кислот и возрастает выход сланцевой смолы. При этом доказано также, что в результате превращения в аналогичных условиях индивидуальных полиядерных циклокетонов имеет место накопление карбоновых кислот и углеводородов.

9. Проведена серия опытов по превращению керогена в растворах тяжеловодородной воды в условиях автоклавно-бомбовой аппаратуры. При этом установлено не только увеличение выхода битуминозных веществ, но и резкое повышение содержания дейтерия в воде сжигания «вторичного» битума (избыточная плотность 85,0—95,0 γ) по сравнению с содержанием дейтерия в «воде сжигания» исходного естественного битума (избыточная плотность — 8,0—9,0), что полностью подтверждает химическую роль водной среды в превращениях и обогащении водородом исходного органического вещества в условиях высоких температур и давления.

При этом разработана общая схема возможного химизма взаимодействия исходных полиядерных циклических карбонильных функциональных групп и их серо- и азотосодержащих аналогов с водой в условиях высокого давления и повышенных температур. Согласно приведенному химизму процесса своеобразной гидратации, происходит обогащение водородом исходного органического вещества за счет водорода воды.

10. На основании всего комплекса теоретических и экспериментальных исследований, посвященных познанию химической природы и генези-

са карпатских горючих ископаемых, разработана обобщающая схема условий формирования керогена менилитовых сланцев и карпатских нефтей. Определены основные параметры и отличительные условия образование керогена менилитовых сланцев и важнейшие факторы превращения органического вещества по нефтяному циклу. Исследованы в теоретическом и экспериментальном плане основные фазы химического процесса превращения органического вещества по нефтяному и керогеновому пути. При этом определена роль водной среды в процессах нефтеобразования и разработана схема вероятного механизма обогащения исходного органического вещества водородом при активном химическом участии воды.

11. В результате всего комплексного исследования органической и минеральной части менилитовых сланцев основных месторождений Карпатского региона определены основные технические показатели, разработаны пути и положено начало комплексному использованию в народном хозяйстве органической и минеральной массы менилитовых сланцев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адам Н. К., Физика и химия поверхности. (Перевод с 3-го английского издания Д. М. Толстого), ОГИЗ, М.—Л. 1947.

1а. Абрамович М. В., Изменение свойств нефти в нефтеносном пласте в связи с условиями его залегания, Труды геол. ин-та АН СССР, Азерб. Филиал, т. XIX, стр. 3—42, 1939.

2. Амосов Г. А., Исследование оптического вращения нефтей. (Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук), Л.—М. 1952.

3. Архангельский А. Д., Условия образования нефти на Северном Кавказе, Изд. «Нефтяное хозяйство», М. 1927.

4. Аширов В. Б., Учение И. М. Губкина об условиях нефтеобразования и формирования залежи нефти и газа, «Нефтяное хозяйство» № 11, 31, 1949.

5. Бакиров А. А., О серьезных принципиальных ошибках проф. И. А. Кудрявцева в вопросах теории происхождения нефти. «Нефтяное хозяйство» № 9, стр. 25, 1951.

6. Барг Э. И., Классификация и терминология асфальтов и пеков, Сб. пластические массы, ОНТИ, М. 1935.

7. Батуев М. И., Водородная связь, Журн. «Успехи химии», т. 10, вып. 4, стр. 118, 1941.

8. Батурин В. П., О происхождении нефти. Бюлл. Москв. Общ. испыт. природы, т. XX (1—2), М. 1945.

9. Беликов Д. В., Об отношении организмов и нефтей к некоторым другим органическим веществам. Уч. зап. Казанского гос. пед. ин-та, фак. естествознания, стр. 167—222, Казань 1950.

10. Берч Фр., Шерер Дж. и Спейсер Г., Справочник для геологов по физическим константам, М. 1949.

11. Богомолов А. И., Каталитическое влияние пород на изменение состава нефти (каталитическое превращение высокоплавкого церезина над глинами). Фонды «ВНИГРИ», Л. 1950.

12. Богомолов А. И., Смирнова А. Н., Каталитическое влияние пород на изменение состава нефти, Фонды ВНИГРИ, Л. 1950.

13. Бриджмен П. В., Физика высоких давлений, гл. II, Аппаратура для высоких давлений, гл. IV, Особые виды разрушения для высоких давлений, ОНТИ, М. 1935.

13а. Бриджмен П. В., Новейшие работы в области высоких давлений, М. 1948.

14. Брод И. О., К дискуссии о происхождении нефти и формировании ее залежей, «Нефтяное хозяйство», № 5, стр. 33, 1951.

15. Брод И. О., Залежи нефти и газа Гостоптехиздат, М. 1951.

16. Брод И. О., Левинсон В. Г., Происхождение нефти и нефтегазонакопление, Гостоптехиздат, М. 1955.

17. Бродский А. И., Скарре О. К., Донцова Е. И., Слуцкая М. М., Изотопный состав снега и воды горных рек, Журн. Физ. химии, т. X, 4—5, стр. 731, 1937

18. Бродский А. И., Химия изотопов, Изд. АН СССР, М. 1952.

19. Брумберг Е. М., Применение ультрафиолетовых лучей. Успехи физ. наук, т. XIII, вып. 4, стр. 600, 1951.

20. Бурксер Е. С., Зайдес Б. Б., Опыт в применении селикагеля для определения содержания тяжелых углеводородов, Ин-т, геол. наук, АН УССР, 1940.

21. Быховер Н. И., Вологдин А. Г., Матвеев А. К., Геология полезных ископаемых западных областей УССР, М.—Л. 1941.

22. Быховер Н. И., Геология и полезные ископаемые Северной Буковины и Бессарабии, М. 1946.

23. Ван-Нес К. и Ван-Вестен, Состав масляных фракций нефти и их анализ (перевод, редакция и примечания доктора хим. наук А. Ф. Платэ), М. 1954.

24. Васкевич Д. И., Баландин А. А., О содержании понятий конденсации и полимеризации в органической химии, Успехи химии, т. XVII, вып. 3, стр. 346, 1948.
25. Бассоевич Н. В., О происхождении нефти, Труды ВНИГРИ, нов. серия, Л. 1955.
26. Вассоевич Н. Б., Стриглаева И. В., О групповом составе некоторых нефтей северо-восточного Кавказа и новом типе нефти, ДАН СССР, т. 101, № 1, стр. 131, 1955.
27. Вебер В. В. и др., Познание современных аналогов нефтяных фракций, Опыт комплексного исследования, 1950.
28. Вебер В. В., Вопросы нефтеобразования по данным изучения современных морских осадков, Мат. дисскусий по проблеме происхождения и миграции нефти, АН УССР, Киев—Львов, 1955, стр. 9.
29. Вебер В. В., Шабарова Н. Т., Изменение органического вещества современных осадков в процессе его преобразования, Труды Моск. филиала Всесоюзн. нефтяного научно-исслед. геол. развед. ин-та, вып. III, М. 1953.
30. Вебер В. В., Горская А. Н., Современные аналоги нефтяных фаций, Гостоптехиздат, М. 1950.
31. Вебер В. В., Шабарова Н. Г., Изменение органического вещества современных морских осадков в процессе его преобразования, Труды МФ ВНИГРИ, вып. 3, стр. 85, Гостоптехиздат, 1953.
32. Великовский А. С., Павлова С. П., Нефти СССР, Гостоптехиздат, М. 1945.
33. Вернадский В. И., История минералов земной коры, т. II, ч. I, вып. I, ОНТИ, М. 1936.
34. Вернадский В. И., Очерки геохимии ГОНТИ, 1934.
35. Веселовский В. С., Испытание горючих ископаемых, Госгеолиздат, М. 1951.
36. Веселовский В. С., Требования промышленности к качеству минерального сырья, Вып. 3, горюч. сланцы, Госгеолиздат, М. 1947.
37. Веселовский В. С., Углерод, алмазы, графиты и угли и методология их исследования, М.—Л. 1936.
38. Веселовский В. С., Химическая природа горючих ископаемых, Изд. АН СССР, М. 1955.
39. Викулова М. Ф., Электронномикроскопическое исследование глин, Госгеолиздат, М. 1952.
40. Виноградов А. П., Хим. элементарн. состав организмов и периодическая система Д. М. Менделеева, Т. биогеохим. лаб., АН СССР, 3, 5, 1935.
41. Виноградов А. П., Геохимия и биохимия, Успехи химии, т. 7, стр. 645, 1938.
42. Виноградов А. П., Геохимия изотопов, Серия геол., Изв. АН СССР, № 3, стр. 3, 1954.
43. Виноградов А. П., Геохимия рассеянных элементов морской воды, Успехи химии 13, стр. 3, 1944.
44. Вистелиус А. Б., Естественные парагенезисы некоторых компонентов нефтей Азербайджана, Изв. АН Азерб. ССР, № 2, стр. 17, 1952.
45. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии (сб статей, перевод под редакцией и с предисловием акад. Д. С. Белемкина), М. 1950.
45а. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М.—Л. 1950.
46. Вялов О. С., Характеристика отдельных тектонических зон, АН УССР, стр. 107, Киев 1954.
47. Вялов О. С., Ладыженский Н. Р., Ткачук Л. Г., Туфовый горизонт в менилитовой серии Восточных Карпат, ДАН СССР, стр. 73, 1951.
48. Вялов О. С., Гринберг И. В., Муромцев А. С., Пастернак С. И., Порфирьев В. Б., Сельский В. А., Сайдаковский С. З., Проблемы промышленной нефтеносности и газоносности западных областей УССР, т. I, II, АН УССР, К. 1954.
49. Гальперин Г. Д., Мусаев И. А., Сравнительные исследования индивидуальных нефтей СССР, Журн. прикладной химии, т. XII, № 4, стр. 563, 1939.
50. Гапеев А. А., Твердые горючие ископаемые, Госгеолиздат, М. 1949.
51. Гапон Т. Б., Гапон Е. И., Хроматографический анализ осадков, ДАН СССР, т. X, № 3, стр. 401, 1948.
52. Гинзбург А. С., Экспериментальная петрография, Изд. Лен. Гос. ун-та, 1951.
53. Гинзбург-Карагачева Т. Л., Биогенные факторы генезиса нефти, Тр. XVII сессии, Международн. геол. конгресса, т. IV, 1937.
54. Глебовская Е. А., Исследование битумов методом инфракрасных спектров поглощения (автореферат диссертаций на соискание ученой степени канд. хим. наук), 1953.
55. Глебовская Е. А., Захаров А. А., Исследование битумов методом инфракрасных спектров поглощения ДАН СССР, т. XCIII, № 5, стр. 865, 1953.

56. Голдовский А. М., Закономерности химического строения растительных веществ, сообщение II, журн. прикладной химии, т. XXI, вып. 5, стр. 543, 1948.

57. Гоникберг М. Г., Гаврилова А. Е., акад. Казанский Б. А., Термический и каталитический крекинг парафиновых углеводородов под высоким давлением, ДАН СССР, т. XXXX, № 3, стр. 483, 1953.

58. Гоникберг М. Г., Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, Изд. АН СССР, М. 1953.

59. Гоникберг М. Г., Рецензия на книгу Д. С. Циклис «Техника физ.-хим. исследований при высоких давлениях», журн. «Успехи химии», т. XXI, вып. I, стр. 119, 1952.

60. Горинсон Р. В., Физическое действие сверхвысоких давлений. Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования (сб. статей, перевод с английского и немецкого), стр. 135, М. 1954.

61. Горская А. И., Исследования органического материала современных осадков, Сб. современные аналоги нефтеносных фаций, Гостоптехиздат, М. 1950.

62. Грагеров И. П., Быстрый масспектрометрический метод изотопного анализа кислорода органических веществ. Тезисы IV Республиканской конференции по органической химии УССР, 30.XI—3.XII, 1953.

63. Грагеров И. П., Новая модификация микрофлотационного метода анализа тяжелой воды, Фонды Ин-та физ. хим. АН УССР, К. 1954.

64. Григорьев С. М., О связи между составом и свойствами горючих, Труды Ин-та горючих ископаемых, т. III, стр. 41, АН СССР, М. 1954.

65. Гринберг И. В., Взаимодействие ацеталя энантола с магний-органическими соединениями, Сообщ. о научно-исслед. работе КПИ, т. II, 33, 1940.

65а. Гринберг И. В., Шиманский В. М., Олейник Н. Я., К исследованию химической природы карпатских углей Межреченского месторождения, Фонды ИГПИ, АН УССР, 1954.

66. Гринберг И. В., Кушко Г. М., К вопросу о взаимодействии конденсированных фенолов, нафтолов и их производных с различными диазосоставляющими, Научн. зап. ЛПИ, вып. XXIX, серия химико-технологич. № 1, стр. 121, 1955.

67. Гринберг И. В., Взаимодействие магний-органических соединений с ацеталем энантола, Хим. реферат, журн. СССР, т. IV, № 2, стр. 81, 1940.

68. Гринберг И. В., Геохимическая природа карпатской нефти и ее спутников. АН УССР, Киев 1954.

69. Гринберг И. В., Некоторые вопросы химизма нефтеобразований, Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти, стр. 199, Киев—Львов 1955.

70. Гринберг И. В., Получение энантола пиролизом касторового масла, Сообщ. о научно-исслед. работе КИИ, т. II, стр. 33, 1940.

71. Гринберг И. В., К вопросу о химических методах разведки на нефть, Информационный бюллетень, АН УССР, № 4—5, стр. 100, 1945.

72. Гринберг И. В., Шиманский В. М., К исследованию химической природы цветного органического минерала кертисита и его спутников. Минералогический сборник № 8, стр. 95, Львов 1954.

73. Гринберг И. В. и Петриковская М. Е., Исследование соотношения изотопов водорода в карпатских каустобиолитах. Тезисы докладов. Сессия АН УССР, посвященная вопросам использования атомной энергии в мирных целях, 86, Киев 1955.

74. Губкин И. М., К вопросу о генезисе нефтяных месторождений Северного Кавказа, Труды 17-й сессии Международн. Геологич. Конгресса, т. IV, стр. 9, 1940.

75. Губкин И. М., Учение о нефти, ОНТИ, Нефтяное издательство, М. 1932.

76. Губкин И. М., Грязевые вулканы Советского Союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской провинции, Изд. Ин-та гор. ископ. АН СССР, 1938.

77. Гуляева Л. А., Геохимические показатели окислительно-восстановительных обстановок осадкообразования морских терригенных отложений, ДАН СССР, т. 96, № 6, стр. 1001, 1954.

78. Гурвич Л. Г., О действии флоридовой земли на ненасыщенные соединения ТРФХО, часть химическая 47, 1915.

78а. Гурвич Л. Г., Научные основы переработки нефтей, М. 1940.

79. Данов А. В., Об условиях образования месторождений серы в Средней Азии, ОНТИ, М. 1936.

79а. Динцес А. И., Корндорф Б. А., Лельчук С. Л., Лачинов С. Л., Химические реакции при сверхвысоких давлениях, Успехи химии, т. VII, 8, стр. 1173, 1938.

79б. Демьянчик Н. И., Изучение нефти по горизонтам в новых разведочных месторождениях объединения Укрнефть с определением их физических и товарных качеств, Фонды ЦНИЛ Укрнефть, Борислав 1955.

80. Директивы XX съезда партии по пятилетнему плану развития СССР на 1956—1960 гг., Госполитиздат, М. 1956.

81. Добрянский А. Ф., Богомолов А. И., Шкляр И. В., Каталитическое влияние пород на изменение состава нефти, Журн. прикл. хим., т. XXII, вып. 10, стр. 1124, 1949.

82. Добрянский А. Ф., Горючие сланцы СССР, Гостоптехиздат, Л. 1947.
83. Добрянский А. Ф., Геохимия нефти, Гостоптехиздат, Л.—М. 1948.
84. Добрянский А. Ф., Андреев П. Ф., Термодинамика процессов образования и изменения нефтей в природе, Изв. АН Эс. ССР, т. III, № 2, стр. 193, 1954.
85. Добрянский А. Ф., Богомолов А. И., Опыт анализа некоторых положений гипотезы превращения нефтей на материале Второго Баку, Сб. ВНИГРИ, стр. 5, 1949.
86. Добрянский А. Ф., Богомолов А. И., Нефтеобразная жидкость из Тквибульских месторождений каменного угля, Журн. прикл. химии, т. XXII, вып. 6, стр. 639, 1949.
87. Доленко Г. Н., Описание промышленных нефтеносных площадей, Сб. трудов Ин-та геологии полезных ископаемых АН УССР, т. III, стр. 5, Киев 1955.
88. Доленко Г. Н., Основные черты геологического строения и условий формирования нефтяных залежей западной части геосинклинальной зоны, Кандидатская диссертация, Л. 1953.
89. Драгунов С. С., Бахтина Е. Ф., Азотистые вещества природных гуминовых кислот, Журн. «Прикладная химия», т. VIII, № 5, стр. 39, 1935.
90. Драгунов С. С., Железховцева Н., Стрелкова Е. И., Сравнительные исследования почвенных и торфяных гуминовых кислот, «Почвоведение», № 7, стр. 104, 1948.
91. Дубинин М. М., Новое в исследованиях явления адсорбции, Вестник АН СССР, № 3, стр. 19, 1949.
92. Дьяков Б. Ф., Против идеи проф. Н. А. Кудрявцева о магматическом происхождении нефти, «Нефтяное хозяйство», № 2, стр. 41, 1952.
93. Дьяконов М. К., Сенявин С. А., Термическое растворение углей и гидрогенизация угольных растворов, Журн. прикл. хим., т. XII № 4, стр. 555, 1939.
94. Табрев Д. В., Хацкевич Н. И., О формировании вод нефтяных месторождений, «Нефтяное хозяйство», № 12, стр. 15, 1951.
95. Жемчужникова Ю. А., Общая геология ископаемых углей, ОНТИ, М., 1943.
96. Забавин В. И., О механизме растворения каменных углей, Труды Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. V, стр. 36, М. 1955.
97. Забавин В. И., Клейменова Л. А., Суркова В. Л., Расщепление органического вещества каменных углей щелочными неводными растворами, Труды ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. V, стр. 48, М. 1955.
98. Забавин В. И., О высокомолекулярном характере органического вещества углей, Труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, 124, М. 1953.
99. Закс Г., О скоростях термического распада некоторых органических соединений, Успехи химии, № 3, 1938.
100. Зеленин Н. И., Терехов С. Л., К вопросу о перспективах развития сланцевоперерабатывающей промышленности и задачи научно-исслед. работ в этой области, Труды ВНИИПС, вып. 4, стр. 5, 1955.
101. Зеленин Н. И., Куратова О. С., О составе и свойствах сланцевой смолы, Химия и технология продуктов переработки сланцев, Гостоптехиздат, стр. 15, 3, 1954.
102. Зелинский Н. Д., Лавровский К. П., Олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты, как материнские вещества нефти, Избранные труды, т. I, стр. 635, АН СССР, 1941.
103. Зелинский Н. Д., Избранные труды под ред. С. С. Наметкина, Изд. АН СССР, М.—Л. 1941.
104. Зелинский Н. Д., Несколько замечаний к вопросу о происхождении нефти, Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности, т. II, стр. 875, Изд. АН СССР, 1936.
105. Зелинский Н. Д., Лавровский К. П., Холестерин как материнское вещество нефти, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1941.
106. Зелинский Н. Д., О химической природе углеводородов, полученных разложением бахашита, Изб. труды, т. I, Изд. АН СССР, 1941.
107. Зикеев Т. А., Проект ГОСТ на методику отбора и разведки товарных проб горючих карбонатных сланцев. Отчет топливной лаборатории.
108. Золотаревская Э. Ю., Электронно-микроскопическое исследование тонкой структуры каменных углей, Труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, 282, М. 1953.
109. Изотопы в геологии, Сб. статей, Перевод с английского и немецкого под редакцией и предисловием А. В. Трофимова и Д. М. Щербакова, М. 1954.
110. Ипатьев В. И., Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, М. 1936.
110а. Иоффе И. С., Многоядерные ароматические соединения как сырье и полупродукты для синтеза красящих веществ, Труды совещ. по циклич. сырью, АН СССР, стр. 247, М. 1938.

111. Каблуков И. А., Исторический обзор развития учения о неводных растворах, Сб. трудов первой Всесоюзной Конференции по неводным растворам, М. 1935.
112. Казаков Е. И., Методика компонентного анализа органического вещества сапропелей, Методика изучения сапропелевых отложений, М. 1953.
113. Казаков Е. И., Генезис и химическая природа пресноводных сапропелей, Труды Ин-та гор. ископаемых, т. II, стр. 253, АН СССР, 1950.
114. Казанский Б. А., Быков Г. В., К вопросу о состоянии теории химического строения в органической химии, Журн. общей химии, том XXIII, вып. I, стр. 168, 1953.
115. Казьмина Г. М., Геохимическое изучение майкопских отложений Северного Кавказа по материалам Нефтяно-Жирванского, Хадаженского и Кутаисского месторождения, Труды НГТИ, 1937.
116. Калицкий К. П., Научные основы поисков нефти, Л. 1944.
116а. Калицкий К. П., На тему о происхождении нефти, Геологический вестник, т. II, № 5—6, стр. 234, 1916.
117. Калицкий К. П., Остатки водорослей как возможный исходный материал для образования нефти, Труды НГРИ, Гостоптехиздат, Л. 1940.
118. Калицкий К. П., Научные основы поисков нефти ГИГИ, Л. 1944.
119. Калицкий К. П., Происхождение нефти из остатков растительных веществ моря, Труды НГРИ, вып. 105, стр. 95, Гостоптехиздат, Л. 1937.
120. Капелюшников М. А., Тузе Т. П. и Закс С. Л., Физическое состояние нефти, газа и воды в условиях нефтяного пласта, Изв. АН СССР, № 11, стр. 1700, 1952.
121. Кареев М. С., Процесс образования нефти и формирования залежей нефти и подземных вод, нефтеносных районов, «Нефт. хозяйство» № 1, стр. 29, 1952.
122. Караваев Н. М., Вепер И. М., О битуме гдовского сланца, Труды I Всесоюзного совещания АН СССР, стр. 377, 1953.
123. Караваев Н. М., О современном состоянии науки и химии о происхождении твердых горючих ископаемых, Труды I Всесоюзного совещания АН СССР, стр. 9, 1953.
124. Караваев Н. М., Рапопорт И. Б., Извлечение минеральных веществ из угля, «Известия ВГИ» № 5 (48), 1929.
125. Карпухин П. И., К теории образования каменного угля и нефти, Кокс и химия, № 10—11, стр. 18, 1939.
126. Карцев А. А., К геохимии нефти, «Нефт. хозяйство» № 9, стр. 20, 1950.
127. Карцев А. А., Холодов В. П., К геохимии ферганских нефтяных месторождений, «Нефтян. хозяйство» № 6, стр. 52, 1954.
128. Карцев А. А., Экстракционные характеристики каустобиолитов ДАН СССР, XV, № 2, стр. 173, 1949.
129. Карцев А. А., О причинах закономерностей распределения свойств нефтей в месторождениях Апшеронского полуострова, «Нефт. хозяйство» № 9, стр. 59, 1951.
130. Касаткин А. Г., Плановский А. П., Процессы и аппараты промышленности органического синтеза, М. 1939.
131. Касаточкин В. И., О молекулярной структуре и свойствах каменных углей, ДАН СССР, т. XXXVI, № 4, стр. 759, 1952.
131а. Касаточкин В. И., Розумова Л. Л., О структурных превращениях каменных углей при термической обработке, ДАН СССР, т. XXXVIII.
132. Киприанов А. И., Тимошенко Е. С., К вопросу о влиянии растворителя на окраску органических красящих веществ. Украинский химический журнал, т. XVIII, вып. 4, стр. 347, 1952.
133. Киршенбаум И., Тяжелая вода, Физические свойства и методы анализа (перевод с английского), М. 1953.
134. Кижнер Н. Б., К вопросу о происхождении нефти, К химии нефтеобразовательных процессов, Журн. Русск. из. хим. о-ва, т. XVI, вып. 7, стр. 1428, 1914.
135. Клубов В. А., Геохимическая классификация каустобиолитов, Сб. геол. работ, посвящен. памяти акад. И. М. Губкина, Гостоптехиздат, 1950.
136. Клубов В. А., Об одной генетической классификации каустобиолитов, Вестник Моск. ун-та, № 10, стр. 131, 1949.
137. Кобеко П. П., Аморфные вещества, Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных амфорных тел, АН СССР, М.—Л. 1952.
138. Козлов А. Л., Проблемы геохимии природных газов, стр. 167, Гостоптехиздат, М. 1950.
139. Костырко Е. В., Керамзит, Строительные материалы, № 2, 3, стр. 18, 1931.
140. Когерман П. К., Кероген сланцев как высокомолекулярное вещество и происхождение сланцев. Труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, стр. 363, АН СССР, М. 1953.
141. Когерман П., Лютс К., Хюссе И., Химия эстонских сланцев, ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934.
142. Коршак В. В., Грибова И. А., Матвеева И. Г., Успехи в области синтеза высокомолекулярных соединений, Успехи химии, т. XXI, вып. II, стр. 1339, 1952.

143. Коршак В. В., Синтез и исследование высокомолекулярных соединений АН СССР, М.—Л. 1949.

144. Коршак В. В., Успехи и перспективы развития химии высокомолекулярных соединений, Тезисы доклада на IV Украинской Республиканской конференции по органической химии АН УССР, 30.XI, Киев 1955.

145. Кревелен Д. В., Графостатический метод изучения структуры и процессов образования угля, химия твердого топлива (перевод с английского под редакцией чл. корр. АН СССР Н. М. Караваева) сб. II, И. Л. стр. 11, М. 1951.

146. Крейцер Г. Д., Природа Садкинского асфальтита, Бюлл. обмена опытом лакокрасочн. промышленности, № 8, стр. 44, 1940.

147. Кремс А. Я., Еще раз о процессе образования нефти и формирования ее залежей, «Нефт. хоз.», № 6, стр. 1, 1950.

148. Кропоткин П. И., Происхождение углеводородов земной коры. Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти АН УССР, Киев—Львов 1955, стр. 90.

149. Кудрявцев П. Н., Происхождение углеводородов земной коры, Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти АН УССР, Киев—Львов 1955, стр. 38.

150. Кузнецов В. И., Химические и теоретические основы экстракционного извлечения элементов, Успехи химии, т. XXIII, вып. 6, стр. 654, 1954.

151. Кузнецов М. М., Битумы каменных углей в связи с коксообразованием и другими проблемами химии угля, Кокс и химия, № 9, стр. 37, 1939.

152. Кузьмин В. А., Гринберг И. В., Взаимодействие ацетала энантола с жирными магнийорганическими соединениями, Известия Киевского ордена Ленина Политехнического ин-та, т. IX, стр. 190, 1949.

153. Кузьмин В. А., Гринберг И. В., Взаимодействие ацеталя энантола с ароматическими магнийорганическими соединениями, Известия Киевского ордена Ленина Политехнического ин-та, т. X, стр. 201, 1949.

154. Кухаренко Т. А., Нейтральные вещества продуктов гидрогенизации гуминовых кислот различного происхождения ДАН СССР, т. XXXVI, № 4, стр. 729, 1952.

155. Кухаренко Т. А., Разделение гуминовых кислот ископаемых углей на дробные фракции, ДАН СССР, т. XVIII, № 2, стр. 317, 1949.

156. Кухаренко Т. А., Современное состояние наших знаний о структуре и свойствах гуминовых кислот ископаемых углей, Труды Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. V, стр. 11, 1955.

157. Кухаренко Т. А., Начальная гидрогенизация каменных углей как метод познания и изменения их природы. Труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, стр. 135, М. 1953.

158. Ладыженский Н. Р., Озокеритовые месторождения западных областей УССР, Фонды «Укрнефтеразведки», 1940.

158а. Ладыженский Н. Р., Геология и газонефтеносность Советского Предкарпатья, Изд. АН УССР, Киев 1955, стр. 39.

159. Лазарев В. Г., Кан Л. С., Измерения при низких температурах под высоким давлением, Журн. эксперимент. и теоретич. физики, 14, стр. 439, 1944.

160. Ланге О. К., Введение в геологию, Госгеолиздат, М. 1951.

161. Ланге О. К., Основы гидрогеологии, Госгеолиздат, 1950.

162. Ландсберг Г. С., Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, Известия АН СССР, XCVIII № 3, стр. 81, 1951.

163. Ландсберг Г. С., Козапекин Б. Я., По поводу статьи М. Д. Тиличеева «О советском атласе спектров комбинационного рассеяния углеводородов», «Нефт. хоз.», № 3, стр. 31, 1954.

164. Ланин В. А., Анализ углей, как сырья для полукоксования и исследования низкотемпературной смолы, Труды Геол.-исслед. бюро «Главуглеразведки», вып. 2, 1947.

165. Ланин В. А., Разделение средней нейтральной фракции дегтя Прибалтийских сланцев на компоненты, ДАН СССР, XCVIII, № 1, стр. 83, 1954

166. Лачинов С. С., О некоторых новейших достижениях и перспективах применения высоких давлений в основной химической промышленности, «Известия АН СССР» № 6, стр. 963, 1940.

167. Лебедев С. В., Жизнь и труды, Изд. ОНТИ, Химтеорет, Л. 1938.

168. Лебедев В. И., Несколько замечаний о геохимии как науке, «Изв. АН СССР», № 3, стр. 7, 1953.

169. Левинсон Б. Э., Исследование в области генезиса нефти, Новости техн. № 3, стр. 8, 1947.

170. Левыкин В. В., Горючие сланцы Прибалтики, Ленгостоптехиздат, Л. 1948.

171. Ленин В. И., Материализм и эмпириокритицизм, Гос. Политиздат, М. 1951.

171а. Д. С. Либрович, Основные черты геологической истории Кизило-Уртазымского района на южном Урале, зап. Росс. мин. об-ва, ч. XII, № 1, 1933.

172. Логинов С. С., О некоторых новейших достижениях и перспективах применения высоких давлений в основной химической промышленности, «Изв. АН СССР», № 6, стр. 963, 1940.

173. Ломоносов М. В., О слоях земных, Госгеолиздат, М. 1949.
174. Ломоносов М. В. Сборник статей и материалов АН СССР, М. 1951.
175. Майер Ф., Естественные органические красящие вещества, М. 1940.
176. Маймин З. Л., Некоторые результаты работ по изучению условий образования нефти, Труды Всесоюзного научно-исслед. ин-та, стр. 237, Л. 1953.
177. Малиева Т. П., Кертисит из Закарпатья ДАН СССР, стр. 135, т. XXXVIII, № 1, 1953.
178. Мальцев М. В., О генезисе туймазинских нефтей, «Нефтяное хозяйство», № 11, стр. 26, 1946.
179. Менделеев Ю. Г., Исследование битума из Бино-годинского кладбища четвертичн. фауны и флоры, «Изв. АН Аз. ССР», № 6, стр. 19, 1948.
180. Мантров М. И., Физико-химические и диэлектрические свойства битумов, Труды Московского энергетич. ин-та, № 3, 136, 1939.
181. Маркунсон И., Асфальт (перевод с немецкого), Изд. Сов. нефт. промышлен., М. 1926.
182. Мейр Т., Разделение и анализ углеводородов адсорбционным методом, Хроматография (перевод с английского под редакцией акад. М. М. Дубинина), стр. 96, М. 1949.
183. Меликадзе Л. Д., Элиава Т. А., Каустобиолиты, содержание высокополимерных соединений, Журн. коллоидной химии № 2, стр. 115, 1948.
184. Менделеев Д. И., Доклад о происхождении нефти, Журнал русского физ.-хим. об-ва, т. IX, отд. I, вып. 2, стр. 36, 1877.
185. Менделеев Д. И., Растворы, Курс теоретической химии, т. 4, стр. 227, 1875.
186. Менковский М. А., Природная сера, М. 1949.
187. Миклухин Г. П., Обменные реакции изотопов водорода, Успехи химии, т. XVII, вып. 6, стр. 663, 1948.
188. Миклухин Г. П., Исследование некоторых реакций органических соединений с дейтерием и кислородом в качестве индикаторов, диссертация, Киев 1946.
189. Миронов С. И., О происхождении нефти и направлении разрешения этой проблемы, «Изв. АН СССР», № 4, стр. 38, 1954.
190. Мирчинк М. Ф., Нефтепромысловая геология, Гостоптехиздат, М. 1948.
191. Михайлова Е. А., Казанский Б. А., Адсорбционный хроматографический метод разделения углеводородов, Труды Всесоюзного совещания по хроматографии АН СССР, стр. 155, М. 1950.
192. Михайловский Г. М., Несколько соображений о происхождении кавказской нефти, Изв. Геол. ком., 25, стр. 319, 1906.
193. Мустафин М. К., К проблеме генезиса сернистых нефтей ДАН СССР, т. 60, стр. 1015, 1948.
194. Муравьев М. И., Механизм обезвоживания торфа, Журн. «Прикладная химия», т. II, вып. 5, стр. 867, 1938.
195. Наметкин С. С., Химия нефти. Гос. об. научн. техн изд., М.—Л. 1939.
196. Нестеренко Д. Л., Исследование структуры каменных углей в связи с использованием их для химической переработки, Автореферат докторск. диссерт., Харьков 1952.
197. Николаев А. Ф., Фрост А. В., Каталитическое действие активных алюмосиликатов, «Журн. общ. химии», № 9—10, стр. 13, 1943.
198. Оболонцев Р. Д., Физико-химические константы компонентов легких моторных топлив, Гостоптехиздат, 1943, «Журн. общей химии», т. XVI, вып. I, стр. 77, 1946.
199. Обрядчиков С. Н., Температурные условия образования нефти в природе, «Нефтяное хозяйство», № 3—4, стр. 39, 1946
200. Онацкий С. Н., Некоторые вопросы теории производства керамзита, Сб. Материалы и конструкции в современной архитектуре, Изд. Акад. Архитектуры СССР, М. 1950.
201. Орлов Н. Я., Радченко О. Я., К познанию гуминовых веществ, Журн. «Прикладная химия», т. VII, № 1—2, стр. 113, 1934.
202. Орлов Н. А., Радченко О. Я., К познанию гуминовых веществ Журн. «Прикладная химия», т. VII, № 6, стр. 68, 1934.
203. Орлов Н. А., Успенский В. А., Минералогия каустобиолитов, Изд. АН СССР, М.—Л. 1936.
204. Орлов Н. А., Некоторые новые взгляды на происхождение нефти, «Природа» № 12, стр. 14, 1933.
205. Осницкая Л. К., Фрост А. В., Работы Зелинского Н. Д. в области происхождения нефти, Успехи химии, т. XX, вып. 3, стр. 360, 1951.
206. Паулинг Л., Природа химической связи (перевод с английского М. Е. Дяткиной под редакцией Я. К. Сыркина), Геохимиздат, М.—Л. 1947.
207. Петрова Ю. Н., Карпова И. П., Касаткина И. Ф., Геохимическое изучение органического вещества девонских отложений Волго-Уральской области, Сб. статей ВНИГРИ, стр. 112, Л. 1955.

208. Петров А. Д., О превращении кислот жирного ряда в углеводороды под высоким давлением (к вопросу образования нефти нафтенового типа), ЖРФ-ХО, т. XII, вып. 9, стр. 1849, 1929.

209. Петрова Ю. Н., Карпова И. П., О химическом составе углеводородов рассеянного органического вещества пород, Доклады АН СССР, т. 96, № 2, стр. 43, 1954.

210. Платонов Н. Х., Петрография высокозольных углей и горючих сланцев, Сб. Химия и ген. тверд. гор. ископ., стр. 404, М. 1953.

211. Платэ А. Ф., Предисловие к книге «Состав масляных фракций нефти и их анализ», И. Л., М. 1954.

212. Попов С. Н. и Зелизная С. Т., К вопросу о генетической связи между озокеритом Бориславского месторождения и парафинистыми нефтями западных областей УССР, Научн. зап. ЛПИ, № 4, стр. 145, Львов 1949.

213. Порфирьев В. Б., Проблема нефтеобразования в свете современных данных, Гостоптехиздат, Л.—М. 1941.

214. Порфирьев В. Б., Лазаренко А. С., Гринберг И. В., Цибух В. Г., Менилитовые сланцы, как новый вид минеральных удобрений, Доклады АН УССР, № 1, стр. 3, 1951.

215. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Геологические и геохимические условия образования нефти, Научн. зап. ЛПИ, вып. XVI, сер. нефт., № 4, стр. 163, Львов 1948.

216. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., К вопросу о природе и генезисе производных фенолов нефтей и нефтяных вод, Научные зап., Сб. нефт. ф-та, № 3, вып. XI, стр. 25, 1949.

217. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Ладыженский Н. Р., Галабутская Е. А., Линецкий В. Ф., Сваричевский Л. В., Менилитовые сланцы—сырье для промышленности строительных материалов, Изд. АН УССР, Киев 1956.

218. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Геохимические основы генезиса нефти, Труды Львовского геол. об-ва, вып. I, стр. 18, 1948.

219. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., К вопросу об образовании карпатской нефти в геосинклинальных условиях, Труды геол. совещания по нефти, озокериту и горючим газам УССР, стр. 95, Изд. АН УССР, Киев 1949.

220. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Природа и взаимосвязь карпатских нефтей и озокеритов, Фонды АН УССР, Львов 1952.

221. Порфір'єв В. Б., Грінберг І. В., Галабутська К. А., Сварчевський Л. В., Новий вид сировини для промислов. буд. матеріалів УРСР, № 2, стор. 119, Київ 1954.

222. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., О роли воды в процессах преобразования органического вещества в ископаемом состоянии, Геологический сборник Львов, Геол. об-ва № 4, стр. 242, 1956.

223. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Природа и генезис газового конденсата, Научн. зап. ЛПИ, Сб. нефтяного фак., № 3, вып. XI, стр. 41, 1949.

224. Пастернак С. И., Знахідка фукозіту в Карпатах, Наукові зап. Львів. Держ. ун-ту, т. II, стр. 48, 1946.

225. Постовский И. Я., Поляков И. Г., Гецен Б. В., К геохимии нефти и битумов Волго-Уральской области, Химия твердого топлива, № 5, стр. 39, 1935.

226. Постовский И. Я., Новое в геохимии нефти, «Природа», № 10, 1934.

227. Потапов И. И., Битумообразование и формирование нефтяных залежей Апшерона в свете биохимических, геохимических, геофизических, литологических и других закономерностей, Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти, стр. 38, Киев—Львов 1955.

228. Патонье Г. Г., Сапропелиты (перевод с немецкого), Петроград 1920.

229. Преображенский И. А., Саракисян С. Г., Минералы осадочных пород, применительно к изучению нефтеносных отложений, стр. 336, М. 1954.

230. Проблемы механизма органических реакций, Издание АН УССР, Киев 1954.

231. Равич Г. Б., Значение фактора времени в физико-химическом анализе систем из органических веществ, Успехи химии, т. XXI, вып. 9, стр. 1116, 1952.

232. Рапопорт И. Б., Искусственное жидкое топливо, ч. I, стр. 55, 1949.

233. Раудсепп Х. Г., О методе определения органической массы Прибалтийских сланцев, Эстонское Гос. изд., Таллин 1953.

233а. Раудсепп Х. Г., Исследование фенолов сланцевой смолы, Автореферат докт. диссертац., Л. 1955.

234. Реник А., Электронные представления в органической химии (перевод с английского А. П. Либермана), И. Л., М. 1950.

235. Ровин М. Б., Исследование влияния присадок соединений на процесс полукоксования каменных углей, Журн. «Прикладная химия» вып. 9, АН СССР, 1951.

236. Родионова К. Ф., Страхов Н. М., О связи рассеянных битумов с петрографическими типами осадочных пород, Бюлл. Москв. об-ва испыт. природы, т. 29 (2), стр. 3, 1954.

237. Родионова К. Ф., О преобразовании жировых веществ микробами нефти и глубоководных илов Черного моря, Канд. диссертац. ИГИ АН СССР, М. 1939.
238. Ромм И. И., О содержании ванадия в твердых битумах и битуминозных породах Урало-Волжских областей, ДАН СССР, т. 51, № 1, стр. 47, 1946.
239. Ротынский В. М., Германий в углях, Труды биогеохим. лаборатор. АН СССР, 1946.
240. Рубенчик Л. И., Сульфатредуцирующие бактерии, Изд. АН СССР, 1947.
241. Рудакова Е. Ф., Великовский А. С., Условия образования сернистых соединений и серы в нефтях, «Нефтяное хозяйство», № 6, стр. 49, 1947.
242. Рудин В. И., Физ.-хим. характеристика нефтей Крыма и их стратиграфическая приуроченность, Автореферат канд. диссертац. М. 1950.
243. Русанова О. Д., Вещественный состав ископаемых углей, Автореферат докторск. диссертац., Ташкент 1951.
244. Санин П. И., Пуцилло В. Г., Успенский С. П., Битумы и битуминозные породы кембрийских отложений, Труды ин-та нефти АН СССР, т. I, вып. I, стр. 71, М. 1950.
245. Сапожников Л. М., Николаев И. Н., Влияние органических и минеральных добавок на свойства каменных углей в пластическом состоянии, Труды Ин-та горючих ископаемых, т. 9, стр. 52, Изд. АН СССР, М. 1954.
246. Сапожников Л. М., Формы использования ископаемых углей и горючих сланцев в современном хозяйстве, Углетехиздат, М. 1951.
247. Саханов А. Н., Химический состав нефти, Гостоптехиздат ОНТИ, М. 1935.
248. Седлецкий Н. Д., Итоги изучения структуры гуминовых веществ, рентгенографическим, электрографическим и термическим методами, Харьков 1946.
249. Седлецкий И. Д., Строение и свойства гуминовых кислот, М. 1937.
250. Селиванов Л. С., Геохимия и биогеохимия рассеянного битума, Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, VIII, 1946.
251. Сельский В. А., Миграция и происхождение нефти, 1932.
252. Семенов С. С., Опыт изучения органического вещества прибалтийских сланцев, Изв. АН Эст. ССР, т. III, № 3, стр. 391, 1954.
253. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М. 1954.
254. Семенов С. С., Корнилов Ю. И., Гуревич Б. Е., Орлова Н. С., Опыт обнаружения и определения функциональных групп в органическом веществе прибалтийских сланцев, Сб. 3 (ВНИИПС), Л. 1955.
254а. Семенов С. С., Гуревич Б. Е., Опыт термического разложения органического вещества прибалтийских сланцев с предварительным воздействием химическими реагентами на его функциональные группировки, Сб. статей ВНИИПС, вып. 3, стр. 22, Л. 1955.
255. Сергиенко С. Р., Очерки развития химии и переработки нефти, Изд. АН СССР, М. 1955.
256. Сергиенко С. Р., Михновская А. А., О химической природе высокомолекулярных углеводородов нефти, ДАН СССР, т. 91, № 1, стр. 103, 1953.
257. Сланцы горючие, ГОСТ 2408—49, Методы испытания, ГОСТ 2962—45, ГОСТ 2408—49.
257а. Смирнов Р. Н., О некоторых свойствах ароматических поликонденсированных углеводородов, Труды Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. V, стр. 61, М. 1955.
258. Смит Ф. Г., Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов, Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования, Сб. статей, (перевод с английского и немецкого), стр. 459, М. 1954.
259. Снарский А. Н., Происхождение нефти и ее залежи, Материалы по проблеме происхождения и миграции нефти, Изд. АН СССР, Киев—Львов 1955.
259а. Снарский А. Н., Некоторые вопросы формирования залежей нефти и газа, Научн. Зап. Львов. Политехн. ин-та, вып. 16, сер. нефт. № 4, стр. 69, 1949.
260. Соколов В. А., Радиоактивность и происхождение нефти, Труды XVII, сессии Межд. Геол. Конгресса, ОНТИ, М. 1937.
261. Соколов В. А., О возможности образования нефти из метана в природных условиях, «Нефт. хоз.», № 8, стр. 58, 1937.
262. Соколов В. А., Очерки генезиса нефти, Гостоптехиздат, М.—Л. 1948.
263. Соколов В. А., Происхождение нефти, Сб. «Памяти акад. И. М. Губкина», стр. 212, Изд. АН СССР, 1951.
264. Соколов В. Д., Космическое происхождение битумов, Бюллетень Моск. Об-ва испыт. природы, VIII, 1889.
265. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, М. 1954.
266. Стадников Г. Л., Анализ и исследование углей. Гостоптехиздат, М.—Л. 1936.
267. Стадников Г. Л., Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти, ОНТИ НКТП, М. 1935.
268. Стадников Г. Л., Происхождение углей и нефти, Изд. АН СССР, М. 1937.

269. Стадников Г. Л., Вейцман А. Ж., О превращении жирных кислот в течение геологических периодов, Химия твердого топлива, т. 2, № 2, стр. 37, 1931.

270. Стадников Г. Л., Ближайшие задачи науки о превращении органических веществ в течение геологических периодов, Химия твердого топлива, т. 5, вып. I, стр. 4, 1934.

271. Стадников Г. Л., Органическая масса горючих сланцев, Химия твердого топлива, № 51, вып. I, стр. 7, 1934.

272. Страхов М. Н., Залманзон З. С., О содержании и формах органического вещества в осадках нижнепермской соленой лагуны Башкирского Приуралья, ДАН СССР, т. 45, стр. 358, 1944.

273. Страхов Н. М., Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования, Изв. АН СССР, отд. геол., № 5, стр. 83, 1953.

274. Страхов Н. М., Об одном типе битуминозных сланцев, «Пробл. сов. геол.» № 8, 1934, стр. 85.

275. Суббота М. И., К вопросу о происхождении нефти, «Нефтяное хозяйство» № 11, стр. 20, 1952.

276. Татевский В. М., Хим. строение углеводородов и закономерности в их физикохимических свойствах, М. 1953.

276а. Терентьев А. П., Кост А. М., Цукерман А. М., Новая система нумерации атомов сращенных (конденсированных) циклических структур, Вестник Моск. ун-та, сер. физ.-мат. и естествен. наук, вып. I, № 2, стр. 69, 1955.

277. Тимофеев Б. В., Киримов А. К., Растительные остатки в нефти, ДАН СССР, т. 92, № 2, стр. 131, 1953.

278. Титов Н. Г., Состояние науки о происхождении ископаемых углей, труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, АН СССР, стр. 55, 1953.

278а. Титов Н. Г., Технический, элементарный и некоторые виды специального анализа углей, труды геол.-исслед. бюро «Главуглеразведка», М. 1947.

279. Титов Н. Г., О химической природе восков торфа, Химия твердого топлива, 15, 1931.

279а. Труу Х. К., О природе и свойствах сланца-кукарсита, «Изв. АН ЭССР», т. III, № 3, стр. 389, 1954.

279б. Уотерс У., Химия свободных радикалов (перевод с английского М. Е. Дяткиной под редакцией Я. К. Сыркина), М. 1948.

279в. Успенский В. А., Радченко С. А., Генетическая классификация горючих ископаемых, Геологический сб. ВНИГРИ (доклады и статьи), II(V), Гостоптехиздат, 1953.

280. Успенский В. А., Радченко С. А., О происхождении нефти, «Нефтяное хозяйство», № 8, стр. 99, 1954.

281. Успенский В. А., О фихтелите, «Природа» № 10, стр. 53, 1934.

282. Успенский В. А., Чернышева А. С., Мандрыкина Ю. А., О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных породах, «Изв. АН СССР», № 5, стр. 82, 1949.

283. Успенский В. А., Треугольник Лебедева для классификации горючих ископаемых Труды Всесоюзного научно-исслед. ин-та минерального сырья, I, стр. 39, М. 1949.

284. Успенский В. А., Горская А. И., Карпова И. П., Генезис альгаритов и процессы анаэробного окисления нефтей, «Изв. АН СССР» № 4, стр. 89, 1947.

285. Федоров С. Ф., Нефтяные месторождения Кубано-Черноморской обл. 71, ОНТИ, 1933.

286. Ферсман А., Геохимия, т. I, стр. 183, Геохимиздат, М. 1934.

287. Филиппова Н. С., Изотопы водорода в нефти, ДАН СССР, 3, стр. 29, 1935.

288. Флоровская В. Н., Мелков В. Г., Введение в люминесцентную битуминологию, Госгеолиздат, М. 1946.

289. Флоровская В. Н., Люминесцентно-битуминологический метод изучения и поисков нефтяных месторождений, Гостоптехиздат 1954.

290. Фоменко В. И., О порфиринах в связи с генезисом роменских нефтей, Материалы по нефтеносности Днепровско-Донецкой впадины, вып. I, АН УССР, стр. 259, Киев 1941.

291. Фомина А. С., К вопросу о познании структуры керогена кукерсита, «Известия АН ЭССР», т. III, № 4, стр. 538, 1954.

292. Фомина А. С., Окислительная деструкция керогена кукерсита, «Известия АН ЭССР», т. II, № 4, стр. 551, 1953.

293. Френкель И. П., Кинетическая теория жидкостей, Геохимиздат, М. 1945.

293а. Фридман Г. Е., Термическое разложение твердого топлива в присутствии воды под давлением, ДАН № 5, т. XXVII, 1951.

294. Фрост А. В. и Очкин А. В., Превращение органических соединений над алюмосиликатными катализаторами, «Вестник Моск. ун-та» № 5, стр. 75, 1947.

295. Фрост А. В., Содержание в нефтях гексанафтенов как мера температуры образования нефти, «Нефтяное хозяйство» № 3—4, стр. 86, 1946.

296. Фрост А. Ф., Роль глин при образовании нефти, Успехи химии, т. XIV, стр. 501, 1945.
296а. Фрост А. Ф., О превращении гептана. Журнал физ. хим., 14, 1318, 1940.
297. Фрост А. Ф., Роль катализа в образовании нефти в земной коре, Ученые зап. Моск. ордена Ленина Гос. ун-та, вып. 86, I, стр. 4, 1946.
298. Фрост А. В., Осницкая Л. К., К вопросу о происхождении нефти, Памяти академика И. М. Губкина, Изд. АН СССР, стр. 223, М. 1951.
299. Харичков В. В., К химии нефтеобразовательных процессов, Журн. русск. физ.-хим. об-ва, т. XXIX, отдел первый, С.-Петербург, 1897.
300. Химия и генезис твердых горючих ископаемых, Труды Первого Всесоюзного совещания, АН СССР, М. 1953.
301. Хисин Я. И., Термическое разложение горючих сланцев, Гостехиздат, Л. 1948.
301а. Хисин Я. И., Определение выходов смол полукоксования твердого топлива в алюминиевой реторте. Сб. по химии и технологии искусственного жидкого топлива, вып. V, стр. 72, М.—Л. 1953.
302. Хроматография, Сб. статей (перевод с английского под редакцией М. М. Дубинина), И. Л. стр. 96, М. 1949.
303. Цвет М. С., О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу. Труды Варшавского об-ва естествоиспытателей, отд. биологии, т. XIV, стр. 20, 1903.
304. Циклис Д. С., Исследование при высоких давлениях, Успехи химии, т. XIV, вып. 6, стр. 476, 1955.
305. Циклис Д. С., Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, Госхимиздат, М. 1951.
305а. Шефталь Н. Н., Первые советские опыты выращивания кварца АН СССР, 1955.
306. Штрауф Б. А., Молекулярная физика, Госхимиздат, М. 1949.
307. Штрахе-Ланг, Химия угля (переработанный перевод с немецкого С. И. Панченко), Харьков — Киев 1931.
308. Эфендиев Ф. Т., Классификация хроматографических методик, Изв. АН АзССР, стр. 6, 1953.
308а. Эллис К., Химия углеводородов нефти и их производных, И. Л. т. 1, 1937.
309. Энгельс Ф., Диалектика природы, ОГИЗ, М. 1949.
310. Юровский А. З., Некоторые основные теории происхождения серы в каменных углях. Труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, АН СССР, стр. 211, 1953.
311. Яхонтов А. П., Химический анализ горючих сланцев, Госгеолиздат, Москва 1952.
312. Abraham H., Asphalt a. all. sabst. 202, 1929.
313. Alth A., Sprawozdanie z podróży po Wschodniej Galicji. Spraw. Kom. Fizjogr. V.
314. Anderson E. C., Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation. Physical review. V. 72. 932, 1947.
315. Arctowski H., Zielinski, O ropach Bitkowskich. Kosmos. Lwow 1928.
316. Arctowski H., Gottlieb J., O ropach Starej Wsi. Kosmos, Lwow, 1929.
317. Arctowski H., Gottlieb J., O ropach Libuszy i Kleczan. Kosmos, Lwow 1928.
318. Arctowski H., Zielinski Z. J., O ropach Libuszy i Kleczan, Lwow 1929.
319. Arctowski H., Gottlieb J., O ropach Paszowej otc. Kosmos, Lwow 1930.
320. Arctowski H., Gottlieb J., O ropach Harklowej etc. Kosmos, Lwow 1930.
321. Arctowski H., Gottlieb J., O ropach Harklowej, Jablonki i Rybnego. Kosmos, Lwow 1931.
322. Berl E., Biebesheimer H., Zur Frage der Entstehung des Erdols Justus Liebegs Annalen der Chemie. B. 504, S. 38, 1933.
323. Berl E. Schmidt A., Uber das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser. Ann., 461, 192, 1928.
324. Bertram S. H., Böton asphalt and deuterium, Chem. Weekblad, 33, p. 687, 1936.
325. Battin E. S., The problem of the natural reduction of sulphates, Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., 10, s. 1270, 1926.
326. Borton, Transformation of Petroleum in Nature. YIPT March, 1934
327. Brown J. K., Hirch P. B., Recent infra and X-ray studies of coal Nature 5, p. 229, 1955.

328. Bujalski B., Kopalne nafty i gazów ziemnych w Polsce, Warszawa—Borysław—Lwów, 1929.
329. Cobalesco Gr., Despre origina si modul de soecre al petroleum im general si in particular in Carpati (oiscurs de receptic) An. Acad. ROm. Mem. Sect., St. IX., 1886—1887.
330. Conacher H. H. J., Trans. Oil Shale and Caud Cool Conference, Glasgow, 1938.
331. Gunninghau, Korogen and Kerogen Shales. Journ. Inst. Petr. Technol., 1916.
332. Döle M., The natural separation of the isotopes of hydrogen, I, the concentration of deuterium in benzene, kerosene, and honey. Journ. Chem. Phys., 2, p. 337, 1934.
333. Döle M., The natural separation of the isotopes of hydrogen. Am. Chem. Journ. 56, p. 999, 1934.
334. Döle M., Is Water isotopicaly fractionated on partial condensation of its vapor. Correction to The natural separation of isotopes etc., Journ. Chem. Phys., 2, p. 548, 1934.
335. Döle M., The concentration of deuterium in organic compounds, II, A general discussion with particular reference to benzene. AM. Chem. Soc. Journ., 58, p. 580, 1936.
336. Down A. L., Journ. of the Inst. of Petrol. vol 25, No. 186, 230—237, 1939.
337. Engler C., Höfer H., Entstehung Erdöls, 1923.
338. Engler C., Höfer H., Das Erdöl. B. II, Leipzig, 1909.
339. Engler C., Die Chemie und Physik des Erdöls I, 1913.
340. Estreicher T., Jan Len — zapomniany pionier przemysłu naftowego, 1935.
341. Rittenberg S. K., Early diegenensis of California basin sediments in relation to origin of oil. Bull. Am. Assoc. Petrol. geol. vol. 36, No 5, 1952.
342. Palimierza S., O ziołach i mocy ich S. 23, 1534.
343. Filippowa N. S., The isotope ratio in petroleum. Journ. Chem. Phys. 3, p. 316, 1935.
344. Fisher N., Uber phorphyrine und ihre Synthesen. Ber. 60, 2611, 1927.
345. Forzioti A. F., Rossini F. D., Alkalbenzenes in the Cg fraction from seven representative crude Petroleums. J. Research Nat. Standards, 39, 425, 1947.
346. Freidl K., Die Entstehung des karpatischen Erdöls. Zeitschr. d. Ver. d. Borttechn, 1933.
347. Gavel A., Charakterystyka dwóch asfaltytow przy pomocy analizy technicznej różn oowe Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Tom XXII, zeszyt 3, s. 388, za rok 1952.
348. Gillet Alf., La molekule de honille. Bull. Goc. Chin. Verlg. 51. p. p. 298—306, 14, fig, 1948.
349. Greene Ch. H., Voscuyl R. J., The relative proportions of deuterium in some natural hydrogen compounds. Am. Chem. Soc. Journ., 55, p. 1649, 1934.
350. Griswold J., Walkoy J. E., Pure hydrocarbons from petroleum composition of C-fraction of catalitic kerosine. Ind. Eng. Chem. 41, 621. 1949.
351. Gropp W. u. Bode H., Uber die Metamorfose der Kohlen und das Problem der kunstlichen Inkohlung. Braunkohle. H. 16, s. 277, 1932.
352. Gropp W., Bode H., Uber die Metamorphose der Kohlen und das Problem der Kunstlichen Inkohlun Braunkohle. H. 17, s. 299, 1932.
353. Grün Ad., Wirth Th., Uber den Ursprung des Erdöls. Ber 53 S. 1001, 1020.
354. Hackford J. K., The Chemistry of the Conversion of algae into Bitumen and Petroleum. Journ. Petr. Techn. vol. 18, No 100, 1932.
355. Haldeman R. G., Determination of Neavy Water with the Hot Wire age. Analytical Chemistry V. 25, No 5. p. 787, 1953.
356. Hacquet, Hacquets neueste physikalish-politische Reisen, 1794.
357. Hawley I. E., Generation of Oil in Rocks by Shearing Pressure. Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol. vol. 13, No 4, 1929.
358. Hawley I. E., Generation of Oil by Shearing Pressures. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. No. 4, 1930.
359. Hecker J., Das Bergöl in Galicien, 1920.
360. Himus G. W., Rasac G. C., Analysis of Coals and carbonaceous materials containing high percentages of inherent matter. Fuel 28, No 3, 57, 65. 1949.
361. Hlauschek H., Naphthen und Methanole. Ihre geologische Verbreitung und Entstehung. Stuttgart, 1937.
362 Hlauschek H., Romanien crude oils. Bull. of the Amer. Assoc. of Petrol. Geol. Vol. 34, No 4, 1950.
363. Hochstetter F., Das Vorkommen von Erdöl in Erdwachs im Sanokerkreise in West — Galizien. Jahrbuch. Geol. Reichsanstalt. 13, XV, H. 5, S. 7—8, 1865.
364. Höfer H., Galizische Erdöl. Entstehungs — Hipotesen, Leoben, 1895.
Hofer H., Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig, 1922.

366. Höfer H., Zur Entstehung des Erdöls. P., 1923.
367. Hrzedowski M., Herbarz Polski. XIII, 1595.
368. Ingerson E., Nonradiogenic isotopes in geology. Bull. Geol. Soc. Am., 64, P. 301, 1953.
369. Uwotoko Kunio, Genesis of oil by high radiol axiol Pressure. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. No 10, 1932.
370. Katz K., Analizy rop Polskich. Borysław, 1936.
371. Katz K., Analizy rop rejonu borysławskiego. Geologja i statystyka naftowa, No 3, 1937.
372. Kee R. H., Oil Shales. A. C. S. Monograph., 1925.
373. Kibler M. W., The action of solvents on coal. Chemistry of coal utilization. V. I, 1945.
374. Kisielow W., Doc. M. Sc., Crude Oil Properties of Charna and Folusz. Nafta. No 6, Rok XI, s. 103, 1955.
375 Kisielow W., Doc. M., Crude Oil Properties of Czarna and Foluss. Nafta, No 6, Rok XI, s. 105, 1955.
376. Klewer U., Mauch K., Uber die estlaend. Schieferkulkesit, Karlsruhe 1927.
377. Kluk K., Rzeczy kopalnych osobliwie zdatniejszych shukanie. s. 65, 1781.
378. Kluk K., Rzeczy kopalnych. Tom I, s. 190—210, Warszawa 1791.
379. Kluk K., Rzec, Rzeczy kopalnych. Tom II, s. 196—235, 1802.
380. Knebel G. M., The Transformation of orbanis material into Petroleum. Bull. Assoc. Petr. Geol. No II, 1946.
381. Krejci—Graf K., Erdöl. Berlin, J. Springer Verlag, 1936.
382. Krevelen D. W., Chermin N. A. G., Chemical Strukture and Properties of Coal, I — Elementary Composition and densiti. Fuel. Vol. XXXIII, No 1, p. 79, 1954.
383. Kurkly W. A., Classification of bitumen. Fuel. No 7, 1949.
384. Landolt—Bärnstein, Physikalish — technische Tabellen — I, s. 74, 1922.
385. Lewic G. N., A simple type of isotopic reaction. Am. Chem. Soc. Journ. 55, p. 3502, 1933.
386. Lozinski W., Die geologische Bedingungen und die Prognise des karpatischen Erdöl Vorkommens in Polen, Katowice 1923.
387. Lutt K., Die ostländische Brennschiefer — Kukersit. seine Chemie, Technologie und Analyse. s. 77, 1934.
387a. Macovej G., La formation des gisements de petrole en Romonie— Congres international de Forages Premiere session I, Bucurest, IX, 1925.
387б. Makovei G., L'orgine du petrole des Carpates Orientales et ses roche meres. Bull. Soc. Rom. de Geol. vol. I, 1932.
388. Maillarä A., Sur la teneur en deuterium, des hydrocarbons legers des petroles l origines diverses. Acad., Sci. Paris, Compt. Rend., 203, p. 804, 1936.
389. Maillard A., L'eau lourde dans le petrole. II th Congres Mondial du Petrole (2), 2, p. 139, 1937.
390. Mair B. I., Rossini F. D., Fractionation, analysis and isolation of hydrocarbons in petroleum. The science of petroleum, Vol. V, 126, 1952.
391. Marowoson J., Das Algenfett und seine Bedeutung für die Frage der Erdölbildung, Chem. Ztg. 49, 455—456, 1925.
392. Maier and Zimmrly S., The chemical Dinamics of the Transformation of the organic Matter in Oil Shales. Bull. Univ. Utah., Vol. 14, No 7, 1934.
393. Mikucki T., Nafta w Polsce do polowy XIX wieku. s. 4, 1938.
394. Mrazek S., Macovei, Stefanescu D., Voctesti P., Noth R., Pustowska A., Strzstelski J., Tolwinski K., Zjawiska giopirizmu oraz geologia złóż bitumicznych Rumunji, 1935.
395. Mrazek L., Teysseyre W., Apercu geologi ue suv les formations soliferes et les gisements de sel en Romanie, 1902.
396a. Mrazek L., Vorlesungen über die Lagerstaetten des Erdöls. Petroleum z. 2, 830, 1926.
396. Mrazek L., Uber die Bildung der rumanischen Petroleumlagerstätten, 1907.
397. Murphy B. F., Variations in the relative abundance of carbon isotopes, Phys. Rev., 59, p. 771, 1941.
398. Nah I. S. Smith P. V. Betts R. L., The transformation of organic material into petroleum. Industrial and Eng. Chem. V. 44, No 11, 1952.
399. Nier A. C. Gulbranses E. A., Variation in the relative abundance of the carbon isotopes. Am. Chem. Soc. Journ. 61, p. 697, 1933.
400. Narbutt Y., Die Isolierung der organischen Substanz in Ostländischen Brandsschiefer. Ztsch.f. angew. Chem. 35, 238, 1936.
401. Nowak J., La Petrole des Carpathes Polon, 1922.
401a. Nowak J., Nafta Karpat Polskich w swietle geologii regionalnej. Prace geograficzne. VI, Lwòw— Warszawa 1921.

402. Nowak J., Nafta Karpat Polskich. Karpat Wschodnich. Arch. Nauk. Dział II, t. II, Lwow 1914.
403. Nowak J., Horizontale Verteilung der Olvarietaten der Polnisch-Karpatischen Olprovinz. Rocznik F. I. Geol. XII Krakow 1936.
404. Oden S., Die Guminsäure, Leipzig 1919.
405. Olszewski S., Gaz ziemny na przedgorzu Karpat Wschod nich w Posle Przemysl naftowy IX, Lwow, 1934.
405a. Olszewski S., Pochodzenie pierwotne ropy i gazu ziemnego w Polsce. Przemysł naftowy XII, z. 13, 14, 15, Lwow 1937.
406. Olszewski S., Przyczynek do teoryi pochodzenia i wystepowania nafty w Galicji. Kosmos, 1881.
407. Pfaff A., Die Lageretätten in Erdölbecken von Boryslaw. Verlag für Fachliteratur, Wien — Berlin 1926.
408. Pike R. W., Source rocks of petroleum. A symposium of opinion. Bull. Am. Assoc. Petroleum. geol., 24, 496—503, 1940.
409. Posepny F., Das Vorkommen und die Gewinnung von Petroleum im Sanecker und Samborerkreise Galiziens. Jahrb. d. Geol. Reichsanstett. Bd. XV, 1865.
410. Rich John L., Generation of Oil by geological Distillation during Mountain Building. Am. Assoc. Petrol. Geol. Vol. II, No II, 1927.
411. Roberts I. B., Relationship of rocks disturbance to characteristics of oils. Petroleum Times, 49, 42, 1945.
412. Rożycki A., Badania wstepne nad karpackiemi łupkami bitumicznemi P. I. C. Posiedz. Nauk. 22/23, Warszawa 1929.
413. Bzaczynski G., Historia naturalis curiosa Begni Poloniae. s. 47, 1721.
414. Sabatior P., Senderens S. B., Metode generale des synthese des napthenes. Compt. Rend. T. 132, p. 566 Paris, 1901.
415. Sachaneu A. N., The chemical constituents of petroleum. Reincid. Publishing Corp. New—York, 1945.
416. Seyer Y. F., The conversion of fotty and waxy substances petroleum hydrocarbons, S. Wast. Petroleum Technol. 19, p. 773. 1933.
417. Seyer Y. E., Conversion of fotty and waxy substances into petroleum hydrocarbons. Bull. Am. Assoc. Pefroleum Geol. 17, 1251, 1933.
418. Sheppard C. W., Withead W. L.,Formation of hydrocarbons from acids by Alpha — Partiele Bombardement. Bull. of the Am. Assoc. of Petroleum Geol. v. 30, No. I, p. 32, 1946.
419. Siennik M., Herbarz, bj. ziol tutecznych, postronnych i zamorskich opisanie, 1568.
420. Skowronski F. I., O występowaniu węglowodorow naftenowych w Galicyskiej ropie naftowej, Lwow 1918.
421. Scott A. F., A tost for heavy water in water from deep oil wells, Science, 79, p. 365, 1934.
422. Smith F. G., Transport and Deposition of the nonsulphide vien minerals. I. Introduktio Bc. Geol., 41, I, 57, 1946.
423. Smith W. M., Discusions Faradey Soc., No. 7 p. 248, 1949.
424. Smith P. V. J. R., Studies on origin of petroleum occurence of hydrocarbons in recent sediments. Bull. of the Amer. Assoc. of Petrol. Geol. V. 38, No 3, p. 377, 1954.
425. Spiczynski H., O zielach tutecznych i zamorskich, 1556.
426. Stadnitschenko T., Microtermal studies of some mother Rocks of Petroleum from Alaska. Bull. Am. Assoc. Petrol. Technol, No 1933.
427. Staszica S., O ziemiorodztwie Karpatow. S. 33—47, 1815.
427a. Strippelmann L., Mikolajczak — zrodla naftowe pod wzgledem geognostycznym uważane i teorja ich powstania podług L. Strippelmanna. Kosmos, 1878.
427b. Swidzinski H., Słownik stratygraficzny Paleogenowych Karpat fliszowych. PIG Bull. 37, Warszawa 1947.
428. Syxta E., O cieplicach we skle. s. 54, 1617.
429. Szajnocha St., Pochodzenia karpackiego oleju skalnego 1899.
430. Szajnocha W., Erdölvorkommen in Galizien im Lichte neuer Erfindungen .Mitteil. d. geol. Gesselsch, Wien 1911.
431. Szayna-Ehrlich A., Analizy rop malopolskich. Przemysł naftowy, VII, z. 1—6, Lwow 1932.
432. Taylor H. S. Swingle W. W., Eyring H., The effect of water containing the isotope of hydrogen upon fresh water organismus. Journ. Chem. Phys, I, p. 751, 1933.
433. Tiratsoo E. N., The radioactivity of Sediments. Petroleum, No 5, 12, 1949.
434. Tolwinski K., Nahujowice—Kopalnie nafty i gazów ziemnych w Polsce t. I, Warszawa—Borisław—Lwow 1929.
435. Tolwinski K., Schodnica. Kopalnie nafty i gazow ziemnych w Polsce., t. II, Warszawa-Boryslaw—Lwów 1929.
436. Tolwinski K., Kopalnie nafty i gazow ziemnych w Polsce. t. II, Boryslaw 1937.

437. Tomanek L., Ignacy Lukasiewicz — tworca przemysłu naftowego w Polsce. Wielki inicjator wielki jałmużnik, 1928.
437a. Thompson, Coleman Roll, Separation of sulfur compounds fpom Petroleum. Analytical Chemistry, v. 27, No 2, p. 175, 1955.
438. Tomichi Tsumaki, Jitsu Kudo Mitsuyoski kuvomoto, Shoji Ha-tton. J. Chem. Soc. Japan. 65, 468, 1944.
439. Toraki Kimoto, Kiyoski Morikawa, Ryonosuke Abe. J. Chem. Soc. Japan. 62, 1001, 1941.
440. Toraki Kimoto, Kiyoski Morikowa, Ryonosuke Abe. Bull. Chem. Soc. Japan. 16, 324, 1941.
441. Van Tuyl W. N., Parcher B. H., The time of origin and accumulation of petroleum. Quort Colo. School Mines, 36, No 2, 1941.
442. Tylkowski A., Physika curiosa, s. 29, 1695.
443a. Trager A., Kerogen and Relation to the origin of oil. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. V. VIII, No 3, 1934.
443. Trask P. D., Petroleum source beds. The science of petroleum. V. I., 42, 1938.
444. Treibs A., Chlorophyll und Haminderivate in biturinden Gostein-Erdölen, Erdwachwesen und Asphalten. Liebegs Ann. d. Chem. 410, S. 43, 1934.
444a. Tuttle C. F., Liquid Immiscibility in the system H_2O—Na_2O—SiO_2. Journ. of the Am. Chem. Soc., 70, s, 919, 1940.
445. United States Departament of the Interior, Bureau of mins. Studies of artain properties of oil shale and shale oil. Bull. 415. VS. Government Priting Office, Washington 1938.
446. Urzedowski W., Herbarz polski tj. o przyrodzeniu ziół i drzew. 1595.
447. Uwatoko Kunio, Genesis of oil in Pensylvania. Problems of Petroleum Geology, 1934.
448. Washburn E. W., Smith E. R., The isotopic fractionation of Woter by physiological processes. Science, 79, p. 188, 1934.
449. Watermann H. I., Pergmin J. N. J, V. Westen H. A., Dekomposition of Petroleum Wax. Journ. of the Inst. of Petrol. Technol Vol. 16, No 78, 1930.
450. Whitmore F. C., Review of API Research project 43 b. Transformation of organic material into petroleum-chemical and biochemical Phases. Research on Occurence and Recovery of Petroleum. New-York, s. 124, 1945.
451. Windakiewicz W., Das Erdöl und Erdwachs in Galicien, Wien, 1975.
452. Zuber R., Kritische Bemerkungen über die modernen Petroleum Entstehungshypotesen. Sonder. Abar. fur prakt. Geol. Jahrg. 1898.
453. Zuber R., Kilka uwag nad d-ra Olshewskiego teoryja pochodzenia nafty Galicyi. Kosmos s. 577, 1881.
454. Zuber R., Flisz i nafta. Prace naukowe, Lwów 1918.
455. Zuber S., Powierzchne ruchy tektonichne vulkanow blotnych oraz geologicz newarunki powstania zloz naftowych. Rocznik P. I. G. t. V, 1928.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . . .

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Анализ общетеоретических вопросов по химии и генезису карпатских битумов

Глава I. Краткий обзор литературы в области исследования химической природы и условий образования карпатских битумов 9
Краткие замечания о начальном периоде изучения карпатских битумов . 10
Первые научные исследования в области генезиса карпатских битумов . . 15
Современные геохимические исследования карпатских нефтей . . . 18

Глава II. Вопросы методики изучения естественных битумов. 24
О химической природе и классификации естественных битумов . . . 24
Состав и методы выделения битумной части керогена 30
Соотношение углеводородных соединений нефти и керогена 34

Глава III. Вопросы химизма процессов битумообразования 46
Некоторые экспериментальные исследования в области химизма нефтеобразования 46
Основные химические схемы обогащения водородом нефтяных битумов . 55
О возможной роли водной среды в процессе битумообразования . . . 65

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Экспериментальные исследования

Глава IV. Общая характеристика объектов и методики исследования . . 73
Методические основы экспериментальной части 73
Общая оценка природы карпатских менилитовых сланцев 77
Физико-химическая природа естественных карпатских нефтей . . . 88
Характеристика соотношения ряда физико-химических показателей карпатских «индивидуальных» нефтей по отдельным стратиграфическим горизонтам 95

Глава V. Исследование органической массы карпатских менилитовых сланцев . 102
Физико-химическая характеристика продуктов полукоксования менилитовых сланцев 103
Физико-химическая характеристика продуктов экстракции 119
Некоторые данные по характеристике гуминовых веществ менилитовых сланцев. 133

Глава VI. Изучение превращения керогена менилитовых сланцев в условиях выдержанного оводнения, повышенной температуры и давления . . . 138
Аппаратурное оформление экспериментальной установки (элементы моделирования геохимической обстановки) 138
Основные детали автоклавно-бомбовой установки 143
Исследования превращения керогена в условиях выдержанного оводнения, повышенной температуры и давления 149

Глава VII. Методика и результаты исследования соотношения изотопного состава водорода (H/D) в карпатских каустобиолитах и их производных . . 158

Глава VIII. Исследование превращения индивидуальных органических веществ в моделированной геохимической обстановке 182

Глава IX. Условия и химизм процессов формирования керогена менилитовых сланцев и естественной нефти 190

Общие выводы 212
Литература 215

Зак. 030. Типография Изд-ва АН УССР, Киев, Репина, 2

Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
11	3 снизу	samorskich	zamorskich
11	3 снизу	Heronium	Hieronim
12	2 сверху	ti	tj
12	13 сверху	cieplach w skle	cięplicach we Skle
12	5, 6, 8, 15, 22 снизу	К. Клук	К. Клюк
12	22 снизу	(375)	(377)
53	23 снизу	рассеянных	рассеяния
84	20 снизу	Пнес	Пнев
103	13 снизу	вращающей	вращающейся
117	15 снизу	резко	резкое
127	5 снизу	элюзитов	элюэнтов
127	14 снизу	и Казанским Т. М.	и Б. А. Казанским
165	10 сверху	порошка в вакуум-	порошка и высушивали в вакуум-
208	1 сверху	дезнитеграции	дезинтеграции
220	23 снизу	Козапекин Б. Я.	Казанский F. A.
227	19 сверху	shukanie	szukanie
228	36 снизу	bj	tj
229	1 снизу	logicz newarunki	logiczne warunki
229	2 снизу	tektonichne vulkanow	tektoniczne wulkanów
229	5 снизу	Olshewskiego	Olszewskiego

5444