

**РУКОВОДСТВО
ПО МЕТОДИКЕ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-
БИТУМИНОЛОГИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**НЕДРА
1966**

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НЕФТЯНОЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ (ВНИГРИ)
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ НЕФТЯНОЙ ИНСТИТУТ (ВНИГНИ)
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (МГУ)

РУКОВОДСТВО ПО МЕТОДИКЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО- БИТУМИНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Составлено коллективом авторов ВНИГРИ, ВНИГНИ и МГУ
под редакцией

Т. Э. Барановой, А. А. Ильиной и В. Н. Флоровской



Издательство «Н Е Д Р А»
Ленинградское отделение
Ленинград • 1966

Одобрено Межведомственным научным советом по лабораторным методам исследования, применяемым в нефтегазовой геологии.

Введено в действие приказом 6. Государственного геологического комитета СССР от 10 июня 1965 г. за № 270.

Книга представляет собой методическое руководство по люминесцентно-битуминологическим исследованиям битуминозных веществ горных пород, а также нефтей.

Книга предназначена для использования в лабораториях геологической службы и содержит описание методов люминесцентно-битуминологического анализа, применяемых для решения различных задач в области нефтяной геологии.

В первой части книги приведены унифицированные методы, являющиеся обязательными для всех лабораторий, во второй — различные методы люминесцентно-битуминологического анализа, перспективные, но требующие специальной аппаратуры, методы более углубленного изучения битуминозных веществ, нуждающиеся в проверке на разнообразном геологическом материале, а также методы для решения отдельных частных вопросов

ПРЕДИСЛОВИЕ

В целях упорядочения и стандартизации методики анализов, применяемых при поисково-разведочных работах на нефть и газ, б. Государственный геологический комитет СССР предложил ВНИГРИ и ВНИГНИ составить и издать серию методических руководств по соответствующим видам анализов.

В соответствии с этим указанием ВНИГРИ и ВНИГНИ составлены следующие руководства:

- 1) Руководство по методике анализа нефтей;
- 2) Руководство по методике анализа газов;
- 3) Руководство по методике люминесцентно-битуминологических исследований;
- 4) Руководство по методике анализа битумов и рассеянного органического вещества горных пород.

При составлении настоящего Руководства учтены ранее изданные работы по методике анализа и новые методы, разработанные после опубликования этих работ.

Теоретические основы люминесцентно-битуминологического метода, основные варианты люминесцентно-битуминологического анализа, а также результаты экспериментальных и полевых исследований, полученные в этом направлении, изложены в монографии В. Н. Флоровской [1957].

За последнее десятилетие кроме основных вариантов люминесцентно-битуминологического анализа (капельный анализ, изучение битуминозных текстур и структур битуминозных участков, эталонный и капиллярный анализы в хлороформе) появились варианты, в которых кроме хлороформа в качестве растворителей используются петролейный эфир, бензол, спиртобензол и 2%-ный КОН.

В схемах анализа, предложенных И. В. Шкляр и Т. Э. Барановой [Шкляр, 1960], Т. А. Ботневой и А. Е. Расничиной [1958], К. Ф. Родионовой [Родионова, Филимонова, 1953] и другими, применялась последовательная экстракция хлороформом и спиртобензолом с различной степенью длительности экстракции и способа отмывки хлороформом. В варианте Н. М. Галактионовой и В. В. Ильинской [1958]

проводилась параллельная экстракция битуминозных веществ пятью растворителями. Интересный способ экстрагирования битуминозных веществ под давлением в узких трубках предложен С. С. Гейро [1963]. Новые методики люминесцентно-компонентного анализа описаны в работах Т. А. Ботневой и А. Е. Расницыной [1958], И. В. Шкляр [1960] и других.

Широкие возможности в использовании люминесценции возникли в связи с выпуском отечественных приборов, позволяющих измерять интенсивность и цвет люминесценции растворов (фотометры ФАС-1, ФАС-2), изучать спектры люминесценции органических соединений (ИСП-22), проводить наблюдения за характером распределения битуминозных веществ (люминесцентные микроскопы МЛ-1, МЛ-2).

Возможности использования этих приборов для люминесцентного анализа битуминозных веществ изложены в работах А. А. Ильиной [1960], Т. Э. Барановой [1964], В. Н. Флоровской и В. Г. Мелкова [1946], Г. П. Колпенского [1958а, б], Б. Н. Билаловой [1961], В. Н. Флоровской и Л. И. Овчинниковой [1960], М. В. Клевец [1960] и других.

Широкое внедрение всех видов люминесцентно-битуминологического анализа в практику и стихийная работа по их усовершенствованию привели к возникновению разнобоя в отдельных деталях метода, в терминологии и в способах интерпретации и фиксации результатов исследования. Разные методы приготовления эталонных коллекций и несоблюдение стандартности анализа могли, например, давать расхождение в оценке степени битуминозности одних и тех же разрезов. Все это приводило к несопоставимости результатов анализа. Для обеспечения сопоставимости данных, полученных по результатам люминесцентно-битуминологического анализа, необходимо было выработать единую методику. Для этого надо было выделить комплекс люминесцентно-битуминологических методов исследований, составляющих тот минимум, в рамках которого соблюдение единообразия является особенно важным. Поэтому было особенно необходимо отобрать из существующих вариантов люминесцентно-битуминологического анализа те, которые могут быть рекомендованы для общего пользования и проведение анализа по которым должно быть обязательным.

В связи с этим в 1963 г. был поставлен вопрос о создании единого методического руководства по люминесцентно-битуминологическому анализу. Для составления такого руководства была выбрана комиссия в составе Т. Э. Барановой, Т. А. Ботневой, Н. М. Галактионовой, Е. Н. Елизаровой, А. А. Ильиной, В. Н. Флоровской и О. П. Четвериковой.

Проект методического руководства по люминесцентно-битуминологическому анализу составлен авторским коллективом, состоявшим из представителей ВНИГРИ, ВНИГНИ и МГУ. Кроме того, к работе был привлечен ряд специалистов из других организаций: ВСЕГЕИ, Ухтинской ЦНИЛ, НИИГА.

На подготовленный проект методического руководства были получены рецензии от К. Ф. Родионовой (ВНИГНИ), С. Г. Неручева (ВНИГРИ), Н. С. Спиры и А. И. Данюшевской (НИИГА).

Проект настоящего методического руководства обсуждался на люминесцентно-битуминологической секции семинара по рациональному комплексу исследования нефтей и органического вещества пород (Ленинград, май 1964 г.), на котором данный проект принят за основу с учетом замечаний, сделанных рецензентами, и некоторых изменений, внесенных при обсуждении проекта.

Предлагаемое руководство по люминесцентно-битуминологическому анализу состоит из двух основных частей. Первая часть содержит описание методики общего люминесцентно-битуминологического анализа, состоящего из трех основных последовательных этапов. Первый этап включает просмотр образцов горных пород под люминесцентным осветителем для обнаружения битуминозных текстур. Такой предварительный просмотр рекомендуется сопровождать капельно-люминесцентным анализом. Второй этап люминесцентно-битуминологического анализа включает описание методики изучения хлороформных экстрактов и капиллярных вытяжек. Третий этап включает описание методики последовательной экстракции битуминозных веществ из горных пород двумя растворителями — хлороформом и спиртобензолом.

В соответствии с принятым на семинаре решением для получения сопоставимых результатов все три этапа общего люминесцентно-битуминологического анализа являются обязательными для всех геологических организаций, применяющих в своих исследованиях люминесцентно-битуминологический анализ.

В конце первой части даются некоторые замечания по составлению заключений на основании результатов люминесцентно-битуминологического анализа.

Вторая часть методического руководства содержит описание методик, применяемых отдельными организациями при люминесцентно-битуминологических исследованиях. Эти методики в настоящее время находятся в состоянии разработки и не являются обязательными в общем комплексе люминесцентно-битуминологических исследований.

В конце методического руководства приводится ряд приложений, в которых изложены методики приготовления эталонных коллекций, способы очистки реактивов, формы журналов и таблиц для записей результатов различных видов люминесцентно-битуминологических анализов.

Рекомендуемое методическое руководство по люминесцентно-битуминологическому анализу будет полезно для битуминологов, работающих в геологических организациях и решающих с помощью люминесцентно-битуминологических исследований в комплексе с другими геохимическими исследованиями научные и практические задачи в области геологии нефти. Это руководство может быть использовано специалистами, работающими в смежных областях геологии,

геохимии и техники и использующими в своей деятельности люминесцентно-битуминологический анализ.

Кроме того, данное руководство может служить учебным пособием для студентов нефтяных вузов, изучающих науки геохимического цикла.

Исследования по применению люминесцентного анализа к изучению нефтей и битумов и совершенствованию существующих методов продолжаются во ВНИГРИ, ВНИГНИ и других научно-исследовательских институтах и геологоразведочных организациях. В связи с этим проектируется переиздание настоящего Руководства в 1969—1970 гг.

Все замечания по настоящему Руководству и предложения по его переизданию просим направлять в секцию лабораторных исследований Научного совета по геологии нефти и газа, по адресу: Москва, Е-275, шоссе Энтузиастов, 124, ВНИГНИ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время под люминесцентно-битуминологическим методом понимается изучение закономерностей изменения качественного состава и количественного содержания битуминозных веществ в горных породах, основанное на использовании массовых данных люминесцентно-битуминологического анализа.

В прикладном отношении люминесцентно-битуминологический метод рассматривается как один из геохимических методов изучения и поисков газонефтяных месторождений.

Само название люминесцентно-битуминологический анализ показывает, что изучение битуминозных веществ осуществляется на основе наблюдений за люминесцентными свойствами этих веществ.

Люминесценция органических веществ известна с глубокой древности. Начиная с 1935 г. делались попытки использовать это явление для распознавания нефтей и битумов (работы В. Б. Гецен, И. Я. Постовского, И. М. Поляковой, Л. В. Новоженовой, Н. А. Шлезингер, И. Х. Клейман и других). Однако заключения, к которым приходили те или иные исследователи, неизменно сводились к тому, что нефти и битуминозные вещества, характеризуются сложностью состава, обладают слишком изменчивыми и незакономерными свойствами. Считалось, например, что нет критериев, позволяющих отличать люминесценцию битуминозных веществ от люминесценции других органических, а порой и неорганических соединений.

При таком состоянии вопроса не могло быть и речи об изучении с помощью люминесценции закономерностей распределения битуминозных веществ в различных горных породах и минералах.

Первые эмпирические закономерности, связывающие люминесцентные свойства каустобиолитов с их химическим и молекулярным составом, были установлены В. Н. Флоровской в 1940 г. Они позволили рекомендовать использование люминесцентных свойств битуминозных веществ с целью их выявления и первичной диагностики.

С 1941 г. по инициативе и при непосредственном руководстве В. Н. Флоровской [1941] люминесцентные исследования начинают

применяться для обнаружения битуминозных веществ непосредственно в полевых условиях (Ленинградская область и Татарская АССР). В дальнейшем эти исследования значительно расширились и получили название люминесцентно-битуминологического метода. За истекшие 23 года (1941—1964) люминесцентно-битуминологический метод прошел сложный путь развития, основные этапы которого отражены в наиболее крупных работах В. Н. Флоровской [Флоровская, Мелков, 1946; Флоровская 1957].

Некоторые из выявленных этим методом закономерностей (ореолы битуминозных веществ над нефтяными залежами, различие битуминозных веществ разных стратиграфических горизонтов и др.) изложены в книге В. Н. Флоровской и В. Г. Мелкова [1946]. Они явились основанием для научного объяснения и дальнейшей разработки приемов люминесцентно-битуминологического анализа для решения ряда практических задач геологии нефти.

Люминесцентно-битуминологический анализ представляет собой наиболее простое средство первичной диагностики битуминозных веществ, широко распространенных в различных горных породах и находящихся либо в рассеянном, либо в концентрированном состоянии.

Огромным преимуществом люминесцентно-битуминологического анализа является возможность проводить на массовом материале наиболее простые наблюдения непосредственно на поверхности образца (капельный анализ) и улавливать специфические особенности качественного состава битуминозных веществ, которые обычно нивелируются при производстве химического анализа.

Доступность люминесцентно-битуминологического анализа дает возможность оценить количественное содержание и качественный состав битуминозных веществ во всех образцах (горная порода, вода), отбираемых при геологопоисковых работах из обнажений и буровых скважин.

Такие возможности люминесцентно-битуминологического анализа позволяют рассматривать его в качестве необходимого промежуточного звена между геологическими наблюдениями, осуществляемыми с различными целями (поиски, разведка, тематические работы), и углубленными исследованиями состава и свойств битуминозных веществ.

Это простое средство изучения битуминозных веществ доступно различным геологическим организациям, решающим как научные, так и конкретные производственные задачи. В то же время получаемая с помощью люминесцентно-битуминологического анализа информация по своей массовости, наглядности результатов и возможности их использования для математической обработки выгодно отличает этот способ исследования от других видов битуминологических анализов.

В настоящем Руководстве авторы не затрагивают дискуссионных вопросов битуминологической терминологии. Эти вопросы разбираются в Руководстве по битуминологическим методам анализа

В. А. Успенского, им также специально посвящен ряд работ Н. Б. Вассоевича [Вассоевич, Абрамсон, 1964].

Н. Б. Вассоевич предлагает (по нашему мнению, вполне справедливо) исключить из употребления термин битум, который используется в аналитическом, генетическом и техническом смысле. Вместо этого термина он вводит новый термин — битумоид, под которым понимается весь ряд природных битуминозных веществ, извлекаемых из горных пород органическими растворителями, независимо от генетического отношения к этим породам (аналитический смысл). Сингенетические разности битумоидов при этом получили название синбитумоидов, эпигенетические — эпибитумоидов. Синбитумоиды и эпибитумоиды как аналитические понятия характеризуют только вещества, извлекающиеся с помощью различных растворителей, без учета тех битуминозных веществ, которые теряются при экстрагировании или не растворяются в органических растворителях.

В связи с тем, что при люминесцентно-битуминологическом анализе изучаются не только экстракты природных битуминозных веществ, полученные с помощью органических растворителей, но и все вещество в целом непосредственно в горной породе (битуминозные текстуры и структуры битуминозных участков), то ограничиться использованием только чисто аналитического термина битумоид не представляется возможным.

Поэтому кроме термина битумоид (синбитумоид и эпибитумоид) в настоящем Руководстве пока сохраняется термин битуминозные вещества, который применяется при изучении штуфов под люминесцентными осветителями, а также шлифов и аншлифов с помощью люминесцентного микроскопа.

Успех люминесцентно-битуминологических исследований во многом зависит от правильного отбора образцов для этого вида анализов, поэтому специалисты, работающие в области люминесцентной битуминологии, должны иметь в виду, что отбор образцов должен сопровождаться точной привязкой их к геологическому разрезу (по скважине или обнажению) и по возможности полным геологическим описанием. Кроме того, отбирая образцы для анализа, не следует забывать, что специфика люминесцентно-битуминологических исследований требует тщательной проверки отбираемых образцов на возможность их загрязнения какими-либо искусственными нефтепродуктами.

Конечным этапом люминесцентно-битуминологического анализа не является ряд цифр, зарисовок или кривых. Массовость этого вида анализа дает возможность геологической привязки его результатов к разрезу или карте. Окончанием анализа следует считать составление заключения, основанного на тех закономерностях в распределении битуминозных веществ, которые могут быть выявлены только после графического изображения результатов. Геологическая интерпретация результатов анализа должна производиться с учетом геологического возраста, тектонического строения района, состава и физических свойств горных пород и т. п. В процессе геологической

интерпретации результатов могут быть установлены те или иные отклонения от уже известных закономерностей. Такие отклонения должны проверяться повторными анализами.

Люминесцентно-битуминологические анализы не должны противопоставляться химическим, так как они дополняют друг друга.

В общем комплексе исследований первые, благодаря своей простоте выполнения и доступности, являются массовыми и позволяют охарактеризовать, по существу, каждую точку разреза или площади. Вторые — более трудоемкие, требующие для своего выполнения значительно большего количества анализируемого материала, — естественно, являются выборочными. Разумное сочетание этих двух видов исследования диктуется, кроме того, и другими причинами и прежде всего тем, что в процессе выполнения люминесцентно-битуминологических анализов не используются высокие температуры, высокие давления и сильнодействующие реагенты. Поэтому анализируемое вещество почти не изменяется в процессе люминесцентно-битуминологического анализа. В то же время необходимость использования высоких температур и давлений при химических исследованиях неизбежно вызывает изменение изучаемых битуминозных веществ.

Таким образом, если в первом случае возможны ошибки за счет неполного извлечения битуминозных веществ из горных пород, то во втором наблюдаются изменения качественного состава этих веществ в процессе анализа. Из этого следует необходимость использования достоинств и учета недостатков как люминесцентно-битуминологического, так и химического анализов. В частности, когда требуется иметь представление о полном балансе органического вещества в горных породах, люминесцентно-битуминологические исследования совершенно необходимо проводить в комплексе с определениями органического углерода и гуминовых веществ.

Возможности люминесцентно-битуминологического метода далеко еще не исчерпаны. Как известно, в настоящее время при люминесцентно-битуминологических исследованиях в качестве возбуждающего излучения обычно применяется ближняя область ультрафиолетовых лучей (300—400 мкм). Возможно, что использование других способов возбуждения, например более коротковолновых ультрафиолетовых лучей, рентгеновых лучей и т. д., расширит возможности люминесцентного анализа, особенно с целью диагностики минералов, парагенетически связанных с битуминозным веществом и минералами углерода. Более широкое использование различных фильтров также может расширить возможности анализа при более точной диагностике качественно различных битуминозных веществ. Весьма перспективным при люминесцентно-битуминологических исследованиях является внедрение и широкое использование люминесцентных приборов, позволяющих объективно измерять интенсивность, яркость и цвет люминесценции растворов битуминозных веществ и их хроматограмм, получаемых на бумаге (хроматографической и фильтровальной).

Несомненно заслуживает внимания применение флюорохромов, благодаря использованию которых в сферу люминесцентно-битуминологического анализа могут быть введены не люминесцирующие при обычном способе возбуждения парафиновые и нефтяные углеводороды.

Дальнейший успех в развитии люминесцентно-микроскопических исследований зависит от внедрения в практику этих исследований новых типов микроскопов, сочетающих в себе возможности поляризационного и люминесцентного микроскопа и обеспечивающих возможность цветного фотографирования (микроскоп типа Nu фирмы К. Цейсс, ГДР).

Весьма перспективны также развивающиеся в настоящее время методы исследования спектров люминесценции нефтей, битумоидов и их фракций при низких температурах (эффект Шпольского).

Дальнейшие работы в этом направлении должны проводиться, с одной стороны, по линии перехода от качественных определений к количественным, с другой стороны, — по распространению этого вида исследований на изучение не только ароматических, но также нефтяных и метановых углеводородов.

У авторов не возникает сомнений в том, что широкое использование всех этих возможностей на пути дальнейшего развития люминесцентно-битуминологического метода поднимет его на более высокую ступень.

МЕТОДИКА ОБЩЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Люминесцентно-битуминологический анализ представляет собой совокупность наблюдений за люминесценцией битуминозных веществ, находящихся в горных породах, в растворах органических растворителей или на капиллярных вытяжках (фильтровальная и хроматографическая бумага). Для возбуждения люминесценции обычно применяются ультрафиолетовые лучи (ближайшая ультрафиолетовая область спектра).

Люминесцентно-битуминологический анализ характеризуется следующими особенностями:

- 1) быстротой выполнения (экспрессность);
- 2) высокой чувствительностью;
- 3) возможностью наблюдать относительное изменение качественного состава битуминозных веществ;
- 4) наглядностью получаемых результатов;
- 5) возможностью проводить наблюдения над характером распределения битуминозных веществ в горных породах не только в лабораторных условиях, но и непосредственно в поле;
- 6) наименьшим изменением в процессе анализа исследуемых веществ по сравнению с химическими анализами, так как люминесцентный анализ в основном проводится без нагревания;
- 7) небольшой стоимостью анализа (по сравнению с химическими и другими анализами).

П р и н ц и п а н а л и з а. Люминесцентно-битуминологический анализ основан на зависимости, существующей между качественным составом и количественным содержанием битуминозных веществ в горных породах и комплексом люминесцентных свойств этих веществ (цвет, интенсивность, фосфоресценция и др.).

О с н о в н ы е э т а п ы а н а л и з а. Современный люминесцентно-битуминологический анализ состоит из трех основных этапов.

Первый этап — просмотр образцов под люминесцентной лампой и капельно-люминесцентный анализ. Просмотр образцов под люминесцентной лампой, сопровождаемый капельно-люминесцентным анализом, позволяет непосредственно наблюдать распределение битуминозных веществ в горных породах (кернах, образцах из обнажений,

штуфах горных выработок и т. п.) и ориентировочно оценивать их количественное содержание и качественный состав. Капельно-люминесцентный анализ осуществляется путем нанесения капли нелюминесцирующих растворителей (хлороформа, спиртобензола) на поверхность образца и наблюдения за люминесценцией возникающего пятна.

Простота этого вида анализа позволяет производить массовое опробование каменного геологического материала. Данный прием люминесцентного анализа очень ценен для первичной диагностики сингенетичности и эпигенетичности битуминозных веществ.

Второй этап — люминесцентно-битуминологический анализ в одном растворителе. Этот вид анализа, так же как и капельный, является массовым и может выполняться как в полевых, так и в лабораторных условиях. Он используется для определения содержания извлекаемых хлороформом битуминозных веществ (битумоидов) и их примерной качественной характеристики.

Третий этап — люминесцентно-битуминологический анализ при последовательной экстракции хлороформом и спиртобензолом. Этот вид анализа более трудоемкий, чем анализ в одном растворителе. Количество исследуемых образцов, отбираемых для проведения этого вида анализа, зависит от результатов предыдущих этапов и тех задач, для решения которых может быть использован этот анализ.

Данный вид анализа является более точным, чем предыдущий, и может выполняться непосредственно после второго этапа исследования (с учетом результатов, полученных на этом этапе). Для более полной характеристики органического вещества на этом этапе рекомендуется делать определение органического углерода и гуминовых веществ.

Люминесцентно-битуминологический анализ при последовательной экстракции хлороформом и спиртобензолом может рассматриваться в качестве связующего звена между люминесцентными и химическими определениями. При выполнении этого анализа требуется небольшое количество породы, что особенно важно при исследовании кернов глубоких скважин.

Целевое назначение анализа. Люминесцентно-битуминологический анализ применяется для обнаружения и первичной диагностики битуминозных веществ (битумоидов), а также для выяснения характера их распределения в горных породах. Данные люминесцентного анализа используются:

1) при изучении геологических разрезов с целью стратификации, корреляции и выделения маркирующих горизонтов;

2) при составлении карт распределения битуминозности по отдельным горизонтам, вскрытым различными скважинами или обнажениями;

3) для выявления ореолов рассеивания битуминозных веществ над нефтяной залежью;

4) для прослеживания следов миграции битуминозных веществ к залежи;

- 5) для выявления нефтесодержащих пород;
- 6) для первичной характеристики группового состава битуминозных веществ;
- 7) для корреляции нефтяных пластов.

Люминесцентно-битуминологический анализ может применяться при всех видах геологических работ, т. е. при мелкомасштабной съемке, структурно-поисковом бурении, разведке и эксплуатации нефтяных скважин.

Чувствительность анализа. Нижний предел чувствительности определения битуминозного вещества в растворе $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % (весовых) или $n \cdot 10^{-7}$ г/мл (в зависимости от компонентного состава битуминозного вещества и литологии вмещающих горных пород). Верхний предел чувствительности при уменьшении навески или разбавлении испытуемого раствора может быть поднят до 2,5% на породу и выше.

Точность анализа. Точность люминесцентно-битуминологического анализа зависит, главным образом, от правильного подбора эталонных коллекций и полноты экстракции. Все три этапа люминесцентно-битуминологического анализа следует считать количественными.

Требования к проведению анализа. Результаты анализа зависят от стандартности условий отбора проб и проведения исследований.

Для сопоставимости получаемых результатов необходимо:

- 1) отбирать образцы для люминесцентных анализов по возможности одновременно или с небольшим разрывом (от 2 недель до 1 месяца);
- 2) использовать одинаковые источники ультрафиолетового излучения (КП-1Н, ЛЮМ-1) и стандартные светофильтры;
- 3) проводить измерения при определенном напряжении электрической сети;
- 4) соблюдать стандартность в приготовлении реактивов, применять одну марку хроматографической (или фильтровальной) бумаги, одинаковые пробирки из одной марки стекла и одного размера ($d = 15-16$ мм, $h = 15-16$ см);
- 5) иметь стандартные эталоны (приготовленные по единой методике);
- 6) определять количественное содержание битуминозных веществ (битумоидов), пользуясь одновременно капиллярными и жидкостными эталонными коллекциями;
- 7) соблюдать единство в терминологии и при записях в журналах.

Необходимое оборудование.

А. Для полевых исследований.

1. Люминесцентный осветитель ОЛ-1 или УЛ-1 с источником ультрафиолета УФО-4А на аккумуляторном и сетевом питании.
2. Весы технические или аптекарские с разновесами.
3. Лупы разные.
4. Капельницы.

5. Пробирки с притертыми пробками, $V = 20$ мл.
 6. Пробирки простые (биологические), $V = 20$ мл.
 7. Штативы складные для пробирок.
 8. Фильтровальная или хроматографическая бумага для капиллярных вытяжек (заранее проэкстрагированная спиртобензолом).
 9. Ступки (фарфоровые или металлические), $d \approx 15-17$ см.
 10. Коробочки или оберточная бумага для образцов.
 11. Журналы для записей результатов анализа и наклеивания капиллярных вытяжек.
- Б. Для лабораторных исследований.
1. Настольный люминесцентный осветитель КП-1Н с горелкой СВД-120А или ЛЮМ-1 с горелкой ПРК-4 (люминесцентный осветитель КП-1Н выпускается Физико-механическим техникумом, г. Ленинград; приборы ЛЮМ-1 в настоящее время не выпускаются).
 2. Фотоэлектрический флюориметр абсорбциометр ФАС-1, или ФАС-2 (выпускается заводом «Геологоразведка», г. Ленинград).
 3. Люминесцентный микроскоп МЛ-1 или МЛ-2 (выпускается Объединением оптико-механических предприятий, г. Ленинград).
 4. Аппарат для встряхивания жидкости в сосудах (вибрационный аппарат; выпускается Киевским опытным заводом «Ренток»).
 5. Микроскоп поляризационный МП-3, МИН-8 и др.
 6. Вакуум-эксикатор.
 7. Весы технические I класса с предельной нагрузкой до 1 кг.
 8. Весы аналитические АДВ-200 с предельной нагрузкой до 200 г.
 9. Микровесы (для компонентного анализа).
 10. Термостаты.
 11. Сушильный шкаф СШ-150.
 12. Водяные бани.
 13. Электроплитки.
 14. Штативы для пробирок.
 15. Штативы Бунзена.
 16. Штативы для вибрационного аппарата.
 17. Капельницы (не менее 6 шт.).
 18. Пробирки с притертыми пробками, $d = 16$ мм, $h = 16$ см.
 19. Пробирки биологические, $d = 1,3-1,5$ см, $h = 14-15$ см.
 20. Мерные цилиндры на 10 мл, 25 мл, 0,5 л.
 21. Стекланные бутылки с притертыми пробками для хранения реактивов.
 22. Холодильники Либиха.
 23. Колбы с дифлегматором для перегонки растворителей.
 24. Колбы разные.
 25. Колбы Вюрца ($V = 20$ мл) на стандартных шлифах.
 26. Эксикаторы.
 27. Водоструйные насосы.
 28. Пробирки с отводами для эталонов.
 29. Стаканчики маленькие, $d = 4$ см, $h = 5$ см.
 30. Сокслеты для экстрагирования капиллярных вытяжек.
 31. Трубки резиновые разные.

32. Ступки разного диаметра (фарфоровые или металлические).
33. Молоток геологический.
34. Коробочки для образцов.
35. Ершики для мытья пробирок и химической посуды.
36. Ножницы.
37. Скальпели.
38. Пинцеты.
39. Термометры до 100° С.
40. Воронки разные.
41. Журналы для записей результатов.
42. Альбомы для капиллярных вытяжек.
43. Бумага для хроматографии, для быстрого впитывания (выпускается бумажной фабрикой им. Володарского, г. Ленинград).
44. Калька.
45. Миллиметровая бумага.
46. Неактивная (черная) бумага.
47. Этикетки.
48. Клей.

В. Реактивы. Хлороформ, бензол, этиловый спирт, петролейный эфир (до 60°), 2%-ный КОН, 10%-ный HCl, хлористый кальций, 10%-ный HNO₃, медный купорос, губчатая медь. Способ приготовления реактивов приведен в приложении 1.

ПЕРВЫЙ ЭТАП АНАЛИЗА — ПРОСМОТР ОБРАЗЦОВ ПОД ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ЛАМПОЙ И КАПЕЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Отбор образцов. Отбор образцов для люминесцентного анализа зависит от тех задач, которые ставит себе тот или иной исследователь. Для выяснения общего характера битуминозности изучаемых отложений образцы, весом в 50—100 г, отбираются через 3—5 м. При частой перемежаемости пород интервалы отбора могут быть уменьшены до 0,5—1,0 м, а при однородном разрезе — увеличены до 10 м.

Для корреляции отложений необходимо делать отбор кернa через 1—2 м.

Отобранные образцы должны быть тщательно упакованы в чистую плотную бумагу. Если образцы сильно битуминозны, их необходимо завернуть в несколько слоев бумаги (кальки) и изолировать от остальных образцов. Парафинировать образцы не рекомендуется. Для анализа берется средняя (внутренняя) часть образца.

При отборе образцов из скважин надо тщательно следить за тем, чтобы образцы были чистыми, не содержали примазок глинистого раствора или буровой смазки. Образцы из обнажений должны быть наиболее свежими, тщательно обколотыми.

Ход анализа. Люминесцентно-битуминологический анализ начинается с просмотра горных пород под ультрафиолетовыми лучами

с последующим нанесением на свежую поверхность образцов капель нелюминесцирующих растворителей — хлороформа и спиртобензола (капельно-люминесцентный анализ). Образцы, подлежащие анализу, просматриваются в ультрафиолетовых лучах для выявления битуминозных текстур (где это возможно), наличия фосфоресценции и люминесценции самой породы или отдельных минералов. При просмотре горных пород в ультрафиолетовых лучах битуминозные вещества, образующие в этих породах местные концентрации, начинают люминесцировать, выявляясь в виде отдельных пятен различных очертаний и цветов на общем нелюминесцирующем фоне.

Таким образом, непосредственно в штуде без применения какой-либо аналитической обработки породы удастся установить в первом приближении наличие неоднородности распределения, текстуру местных концентраций и общий характер битуминозных веществ.

«Выявление характера размещения органического вещества в породе, — пишет Л. В. Пустовалов, — имеет большое значение для решения вопроса о миграции нефти, определения нефтеотдачи, для правильного уяснения режима нефтяного месторождения, а также для освещения генетических и других вопросов».

В ультрафиолетовых лучах могут изучаться поверхности образца любого размера без всякой длительной и специальной подготовки, за исключением освежения поверхности образца. Приемы этого вида люминесцентно-битуминологического анализа позволяют осуществлять непрерывное наблюдение за характером размещения битуминозных веществ в горных породах и выявить так называемые битуминозные текстуры.

В. Н. Флоровской и В. Г. Мелковым [1946] выделяется несколько типов таких битуминозных текстур, из которых основными являются равномерная, неравномерная, селективно-насыщенная, линзовидная, слоистая, кавернозная, трещинная, цементная, обломочная, биоморфная, точечная.

Равномерная текстура обычно свойственна однородным битуминозным песчаникам, известнякам, мергелям, глинам. В ультрафиолетовых лучах такая текстура обнаруживается по ровному сплошному свечению всех поверхностей образца. Цвет люминесценции может быть различным, в зависимости от качественного состава битуминозных веществ.

Равномерная текстура может наблюдаться как для сингенетических битуминозных веществ, так и для эпигенетических. При эпигенетичном проникновении битуминозных веществ в горную породу равномерное насыщение может возникать лишь при условии сравнительной однородности горной породы.

Неравномерная текстура характеризуется неравномерным распределением битуминозного вещества. В ультрафиолетовых лучах она обнаруживается по неоднородному свечению. Наблюдается эта текстура в породах различного литологического состава (песчаниках, известняках, мергелях и т. п.). Неравномерная текстура свидетель-

стует как о сингенетичном, так и об эпигенетичном насыщении горной породы битуминозным веществом.

Селективно-насыщенная текстура наблюдается в структурно, текстурно или минералогически неоднородных породах, довольно часто встречается в песчаных и карбонатных горных породах, содержащих включения гипса, ангидрита, пирита и т. п., или неравномерно цементированных, неравномерно пористых и т. д. В ультрафиолетовых лучах эта текстура обнаруживается по наличию нелюминесцирующих участков горной породы наряду с люминесцирующими (более пористыми). Возникновение такого типа битуминозных текстур объясняется эпигенетичным насыщением горной породы битуминозным веществом.

Линзовидная и слоистая текстуры свойственны неоднородным битуминозным породам или переслаиванию литологически различных прослоев. Устанавливаются эти текстуры по соответствующему свечению отдельных слоев и линз на темном фоне вмещающей породы. Слоистое или линзовидное распределение битуминозного вещества в горной породе может быть связано как с процессом формирования самой горной породы (сингенетичное битуминозное вещество), так и с последующим проникновением в нее битуминозного вещества (эпигенетичное битуминозное вещество). Если при линзовидной и слоистой текстурах найдены едва уловимые проводники (трещинки), связывающие отдельные линзы и прослои, то битуминозное вещество в трещине эпигенетично по отношению к вмещающей породе.

Кавернозная текстура — битуминозное вещество заполняет каверны в породах любого минералогического состава. В ультрафиолетовых лучах эта текстура обнаруживается по люминесценции отдельных светящихся пятен, нередко зонального строения, в центральной части которых находятся полости различного размера. Кавернозная текстура свидетельствует об эпигенетичном характере битуминозного вещества в этой породе.

Трещинная текстура свойственна минералогически различным горным породам. По своему расположению трещины с битуминозным веществом могут быть параллельные и пересекающиеся, единичные и системы трещин, расположенные равномерно и свойственные только отдельным участкам.

Битуминозное вещество, наблюдаемое по трещинам, несомненно, является эпигенетичным по отношению к вмещающим горным породам, по крайней мере, в пределах данного штуфа.

Биоморфная текстура — битуминозное вещество приурочено исключительно к окаменелостям фауны и флоры. Чаще всего такая текстура наблюдается в известняках. Битуминозное вещество может быть как эпигенетичным (проникло при миграции), так и сингенетичным (является неотъемлемой частью окаменелости). Для его определения необходимы более подробные исследования.

Обломочная текстура обнаруживается в ультрафиолетовых лучах по люминесценции обломков в нелюминесцирующем цементе. Эта текстура встречается редко. Она свидетельствует о процессах, происхо-

дивших после формирования битуминозной горной породы (брекчирование, цементация обломков).

Цементная текстура обнаруживается в ультрафиолетовых лучах по наличию нелюминесцирующих обломков в люминесцирующем цементе. Эта текстура может наблюдаться в породах разного минералогического состава, являясь наиболее характерной для известняковых брекчий, сульфатов, песчаных и мергелистых пород. Цементная текстура может свидетельствовать в каждом отдельном случае как об эпигенетичном, так и о сингенетичном характере битуминозного вещества. Для их различия нужны дальнейшие исследования.

Точечная текстура наиболее обычна для глин, мергелей, глинистых сланцев, реже наблюдается у песчаников, известняков и доломитов. В ультрафиолетовых лучах текстура устанавливается по обнаруживающимся изолированным светящимся точкам. По-видимому, точки являются выходами тончайших каналов. Битуминозное вещество в этих каналах и порах может быть как эпигенетичным, так и сингенетичным.

Описанные выше типы битуминозных текстур в природных условиях редко встречаются в чистом виде. В кернах и образцах из обнажений можно наблюдать взаимопереходы одних текстур в другие. Располагая непрерывной документацией битуминозных текстур, можно получить представление о характере распределения битуминозных веществ по разрезу скважин. Сопоставляя полученные данные с рядом разрезов скважин, можно составить первичное представление о характере и закономерностях размещения битуминозных веществ, о путях их миграции. Для обнаружения и подтверждения наличия битуминозных текстур часто бывает недостаточно только одного облучения ультрафиолетовыми лучами, поэтому необходимо применять так называемый капельно-люминесцентный анализ.

Капельно-люминесцентный анализ применяется для ориентировочной диагностики качества битумоида, изучения битуминозных текстур и для оценки битуминозности (выбора наиболее рациональной навески анализируемой породы). Он играет важную роль и совершенно необходим при изучении трещиноватых пород (карбонатных, изверженных, метаморфических), так как с помощью этого анализа можно судить о характере распределения битумоида в этих породах.

Техника капельного анализа заключается в том, что на свежую поверхность образца наносится капля нелюминесцирующего растворителя (последовательно хлороформа и спиртобензола) и наблюдается свечение в месте нанесения капли. При нанесении капли растворителя на породу необходимо обращать внимание на форму появляющегося люминесцирующего пятна, на цвет его люминесценции и изменение цвета в процессе испарения растворителя.

Форма пятна грубо характеризует количественное содержание битуминозного вещества, находящегося в горной породе. При наличии большого содержания битумоида после нанесения капли растворителя на породе появляется люминесцирующее пятно, в породах

с меньшим содержанием битумоида — кольцо, а при очень малом содержании битумоида наблюдаются отдельные люминесцирующие точки.

Рассматривая форму светящегося пятна, необходимо учитывать литологию образца, так как для различных пород формы пятен будут различными [Флоровская, Мелков, 1946, стр. 47, 60, 61].

Цвет люминесценции пятна, возникающего при нанесении капли растворителя, грубо характеризует качественный состав битумоида. По цвету люминесценции пятна можно судить о наличии в породе более легкого или более тяжелого битумоида. Так, например, люминесцирующее после нанесения капли хлороформа пятно желтого цвета, переходящее после испарения хлороформа в коричневый, говорит о наличии в породе тяжелого битумоида, содержащего значительное количество смол и асфальтенов. Пятно желто-голубого цвета, быстро исчезающее с испарением хлороформа, свидетельствует о том, что для данной породы характерен легкий битумоид, содержащий значительное количество масел.

Применение при капельном анализе не только одного хлороформа, но и спиртобензола позволяет ориентировочно судить о наличии в породе более кислого или более нейтрального битуминозного вещества. Связанный битумоид можно обнаружить по флюоресценции породы, несоответствию цвета и яркости люминесценции породы эффекту от нанесения капли хлороформа (очень слабого), по появлению свечения после разрушения породы 10%-ным HCl с последующим нанесением капли хлороформа и спиртобензола (1 : 1) *.

В результате просмотра образцов в ультрафиолетовых лучах и проведения капельного анализа дается предварительное заключение о наличии битуминозных веществ в исследованных образцах, характере их распределения в породе, примерном их содержании (много, мало) и приблизительном составе (тяжелый, легкий, маслянистый и т. д.). По результатам этого анализа намечаются образцы для дальнейших этапов исследования — для общего люминесцентного анализа и для исследований под люминесцентным микроскопом.

ВТОРОЙ ЭТАП

АНАЛИЗА — ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ (ХЛОРОФОРМЕ)

Подготовка пород к анализу. Образцы, отобранные для данного анализа, должны быть освобождены от посторонних примесей (примазки глинистого раствора, растительные остатки, галька и т. п.). Из средней части куска горной породы выкальваются куски по 10—15 г, которые измельчаются в чистой фарфоровой (или металлической) ступке. Порошок просеивается через сито, с разме-

* Нередко флюоресценция карбонатных пород бывает обусловлена неорганическими примесями.

ром отверстий 0,25 мм. После дробления каждого образца ступка промывается водой, а сито вытирается (в случае сильно битуминозной породы промывается хлороформом и просматривается под люминесцентной лампой).

Получение жидкостных хлороформенных вытяжек битумоидов. Из растертой до тонкого порошка породы делается средняя проба и берется (на технических весах I класса) навеска. Последняя различна в зависимости от количественного содержания битумоида, определенного капельным методом, и изменяется от 0,1 до 4 г. Для большинства образцов с рассеянным органическим веществом берется навеска 2—4 г. В случае сильно метаморфизованных и изверженных пород навеска увеличивается до 10 г. Для образцов с повышенным содержанием битуминозного вещества навеска уменьшается до 0,1—0,5 г. Взятые навески помещаются в пробирки с притертыми пробками, заливаются 10 мл хлороформа, затем встряхиваются в течение 15 мин (желательно на качалке) и оставляются на 18 ч в темном месте (практически на ночь).

Получение капиллярных вытяжек битумоидов. От 10 мл полученного экстракта отливается 5 мл в стаканчик (или пробирку), куда опускается полоска предварительно экстрагированной фильтровальной (хроматографической) бумаги длиной 20 см, шириной 7 мм. По мере испарения хлороформа на этой полоске образуется так называемая капиллярная вытяжка битумоида. Цвет люминесценции, яркость и ширина люминесцирующей зоны на бумаге отражают количественное содержание и качественный состав битумоида хлороформенного экстракта. Полученные капиллярные вытяжки наклеиваются в общий журнал или в специальные альбомы (приложение 5), где сразу же отмечается ширина люминесцирующей зоны и цвет ее люминесценции.

При проведении люминесцентно-капиллярного анализа капиллярные вытяжки битумоидов надо получать или всегда в пробирках, или в стаканчиках, иначе результаты не будут сопоставимы. Способ приготовления полосок фильтровальной (хроматографической) бумаги для анализа приведен в приложении 2.

Определение количественного содержания и качественного состава хлороформенных битумоидов. Для определения количественного содержания битумоидов в полученных хлороформенных экстрактах из горных пород необходимо иметь наборы растворов битумоидов с известной концентрацией — эталонные коллекции (жидкостные и капиллярные). Способ приготовления эталонных коллекций для люминесцентного анализа описан в приложении 3. Для проведения люминесцентно-битуминологического анализа необходимо иметь не менее 3—5 коллекций. Эталонные коллекции должны быть сделаны из основных типов битумоидов — легкого, маслянистого, маслянисто-смолистого, смолистого и смолисто-асфальтенового. Характеристика этих типов приводится ниже.

Для правильного определения количественного содержания битумоидов в растворе необходимо вначале подобрать эталонную коллекцию, с которой будет проводиться сравнение. Для этого сопоставляют люминесценцию жидкостного раствора битумоида и его капиллярную вытяжку с жидкостными и капиллярными эталонными коллекциями битумоидов. После того как подобрана эталонная коллекция, определяется количественное содержание битумоида в исследуемом экстракте. Это определение проводится путем сравнения яркости и цвета люминесценции испытуемого раствора и его капиллярной вытяжки с люминесценцией эталонов (жидкостных и капиллярных) выбранной коллекции. Эталон должен соответствовать исследуемому раствору битумоида по цвету и интенсивности люминесценции раствора, а также по цвету люминесценции и ширине люминесцирующей зоны на капиллярных вытяжках.

Процентное содержание битумоида в исследуемом образце равно $\frac{ab}{d} \cdot 100$, где a — содержание битумоида в подобранном эталоне, г/мл; b — количество хлороформа, мл; d — навеска горной породы, г.

Если анализируемое битуминозное вещество содержит много углеводородных компонентов, то наблюдается несоответствие слабого свечения экстракта и большой ширины капиллярной вытяжки. В этом случае определение количественного содержания битумоида необходимо производить не по жидкостной, а по капиллярной эталонной коллекции путем сопоставления ширины зон.

Качественная характеристика битумоидов хлороформенного экстракта определяется примерно по цвету люминесценции капиллярных вытяжек и растворов.

Для характеристики битумоида, извлеченного хлороформом из горных пород, применяются следующие условные группы:

- I — легкий битумоид (ЛБА);
- II — маслянистый битумоид (МБА);
- III — маслянисто-смолистый битумоид (МСБА);
- IV — смолистый битумоид (СБА);
- V — смолисто-асфальтовый битумоид (САБА).

I группа (ЛБА). Свечение раствора очень слабое (бледно-синеватое) или отсутствует. Цвета люминесценции капиллярных вытяжек белесовато-голубые (тусклые). Эти признаки характерны для битумоида, богатого легкими углеводородами, не люминесцирующими в растворе и содержащими возможные примеси полициклических ароматических углеводородов и смол.

II группа (МБА). Растворы люминесцируют синими, голубыми, фиолетовыми тонами. Цвета люминесценции капиллярных вытяжек яркие: белые, голубовато-желтые, беловато-голубые, до беловато-желтых. Данные битумоиды богаты маслами, содержат большее по сравнению с I-й группой количество люминесцирующих углеводородов и смол.

III группа (МСБА). Растворы битумоидов люминесцируют голубыми, голубовато-серыми, беловато-голубыми цветами. Цвета люми-

люминесценции капиллярных вытяжек желтые, оранжево-желтые, оранжевые до светло-коричневых.

В битумоидах данных образцов содержится больше смол, чем во II-й группе, масла содержатся также в значительном количестве (~50% и больше).

IV группа (СБА). Цвета свечения растворов битумоидов голубовато-белые и белесовато-желтые. Капиллярные вытяжки оранжево-коричневые, светло-коричневые и коричневые. В битумоидах этой группы общее количество смол повышено, присутствуют более тяжелые смолы и следы асфальтенов.

V группа (САБА). Цвета свечения растворов битумоидов желтоватые и серовато-желтые, яркость люминесценции меньше, чем в группе IV. Цвета люминесценции капиллярных вытяжек от коричневых до почти черных, с различными оттенками. Эти битумоиды содержат значительное количество тяжелых смол и асфальтенов. С увеличением относительного количества асфальтенов свечение капиллярных вытяжек становится более темным.

С. С. Гейро предложила химическую интерпретацию приведенных выше групп битумоидов с учетом их компонентного состава и показателей преломления (табл. 1).

Таблица 1

Классификация битумоидов по люминесцентной характеристике и компонентному составу

Типы битумоидов и их люминесцентная характеристика (по В. Н. Флоровской)	Химическая характеристика выделенных типов (по С. С. Гейро)		Характеристика нефтей по типу веера
	n_D^{20}	Компонентный состав	
I. Белесовато-голубые тона высокой интенсивности и тусклые	1,47 и ниже	Углеводородные флюиды, не содержащие смол и асфальтенов	Открытый
II. Белые, голубовато-желтые, беловато-желтые цвета	1,48— 1,50	Нефти и битумоиды с низким содержанием смол, незначительным содержанием или отсутствием асфальтенов	Открытый или полуоткрытый
III. Желтые, оранжево-желтые до светло-коричневых цветов	1,50— 1,53	Нефти и битумоиды, в которых содержание масел >60%, асфальтенов 1—2%	Полуоткрытый
IV. Оранжево-коричневые, светло-коричневые, коричневые цвета	1,56— 1,58	Битумоиды и нефти с повышенным содержанием асфальтенов (от 3 до 20%)	Закрытый
V. Темно-коричневые и черные цвета	1,58—1,60 и выше	Битумоиды, содержащие асфальтенов более 20%	Закрытый

Помимо выделения типов битумоидов капиллярные вытяжки могут быть использованы для выявления некоторых веществ, присутствующих в битумоиде хлороформного экстракта.

1. Появление черных нелюминесцирующих частичек (крупинок) в нижней части полоски фильтровальной бумаги говорит о присутствии углеродистых веществ (высокой степени метаморфизма). Эти крупинки видны и при дневном свете.

2. Темная нелюминесцирующая полоска в нижней части люминесцирующей зоны на капиллярной вытяжке свидетельствует о наличии серы в экстракте. При дневном свете в этом случае наблюдаются желтоватые блестящие.

3. Зеленоватое свечение капиллярных вытяжек битумоидов может говорить о присутствии полициклических ароматических углеводородов (например перилена, бензперилена и др.).

4. Появление на капиллярной вытяжке в зоне свечения крапинок с яркой красно-оранжевой люминесценцией говорит о присутствии большого количества перилена. В этом случае при дневном свете наблюдается ярко-голубое свечение раствора.

5. Красноватые тона свечения растворов в сочетании с зеленовато-бурыми оттенками капиллярных вытяжек в дневном свете и розоватого свечения их в ультрафиолетовом свете свидетельствуют о наличии хлорофилла в экстракте (или родственных ему веществ — феофитина и других). Желтая или красноватая окраска растворов в дневном свете, розоватые и красноватые цвета вытяжек говорят о присутствии порфиринов.

6. «Воскообразный» налет на капиллярных вытяжках свидетельствует о присутствии твердых парафинов.

Результаты люминесцентных анализов записываются в журнал (приложение 3). Капиллярные вытяжки наклеиваются либо в эти же журналы, либо в специальный альбом для капиллярных вытяжек (приложение 5).

Геологу результаты анализов даются в виде таблиц по прилагаемой форме (приложение 4), литологической колонки с данными люминесцентно-битуминологических анализов и заключения по результатам анализа.

В заключении отмечается изменение количественного содержания и качественного состава битумоидов по разрезам скважин или обнажений и выделяются интересные в отношении нефтеносности горизонты, указывается связь характера битуминозности с литологией пород и отмечается характер распределения битумоидов (по результатам I этапа исследований). Если люминесцентно-битуминологические анализы сделаны по нескольким разрезам, то дается их сопоставление.

ТРЕТИЙ ЭТАП **АНАЛИЗА — ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКИЙ** **АНАЛИЗ В ДВУХ РАСТВОРИТЕЛЯХ** **(ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОФОРМОМ** **И СПИРТОБЕНЗОЛОМ)**

Отбор образцов и назначение анализа. Образцы для третьего этапа анализа отбираются после проведения первого и второго этапов. Анализ в двух растворителях может про-

водиться не для всех образцов, а выборочно — в зависимости от результатов второго этапа.

Данные этого анализа будут говорить об относительном количественном соотношении хлороформенного и спиртобензольного экстрактов, хотя здесь имеет место некоторая неполнота извлечения битумоидов (экстракция ведется без нагревания). Чтобы проследить изменение по разрезам скважин самой легкой части битумоида, рекомендуется делать параллельно люминесцентный анализ петролейно-эфирного экстракта. Для определения гуминовых веществ* (см. методику анализа) применяется последовательная экстракция 2%-ным раствором щелочи (после спиртобензола).

В данном этапе анализа различают два вида исследований: 1) экстракция битумоидов без отбора промывного раствора; 2) экстракция битумоидов с полным отбором промывного раствора. Учитывая массовый характер люминесцентно-битуминологических исследований и возможность проведения анализа с наименьшими изменениями природных веществ, в качестве обязательной методики принят первый вид исследований, т. е. последовательная экстракция битумоидов без отбора промывных растворов. Однако в настоящем Руководстве приведены описания обеих методик, так как результаты последовательной экстракции битумоидов с отбором промывных растворов наиболее близки к данным химического анализа.

Экстракция битумоидов без отбора промывного раствора (методика Т. Э. Барановой). Такая экстракция проводится следующим образом: полученный хлороформенный экстракт битумоида (см. второй этап анализа) сливается в пробирку с притертой пробкой, и порода отмывается хлороформом до отсутствия люминесценции или до содержания третьего эталона. Промывной раствор не собирается. Исследуется только первый экстракт.

Экстракция битумоидов с полным отбором промывного раствора. Порода, так же как во втором этапе, отмывается хлороформом до 3-го эталона. Промывной раствор соединяется с основным и испаряется или отгоняется на водяной бане до 10 мл, затем делится на две равные части по 5 мл (методика И. В. Шкляр). Одна часть раствора идет на приготовление капиллярной вытяжки битумоида по способу, описанному во втором этапе анализа. Другая часть используется при сравнении с жидкостными эталонами для определения количественного содержания битумоидов.

По методике Т. А. Ботневой и А. Е. Расничиной, в промывном растворе, полученном после промывания породы до 1-го эталона, определяется содержание битумоида без предварительного отгона растворителя. По этому методу содержание битумоида определяется как в первом растворе, полученном после однократного настаивания породы хлороформом, так и во втором — промывном. Количества би-

* Определение гуминовых веществ проводится в тех случаях, когда данный образец в дальнейшем не подлежит исследованию в химической лаборатории.

тумоида в первом и во втором растворах суммируются. Капиллярная вытяжка получается только из первого раствора.

Определение количественного содержания и качественного состава хлороформенного битумоида, как и во втором этапе анализа, проводится в основном визуально — путем сравнения с жидкостными эталонами. Качественный состав битумоидов определяется примерно по цвету люминесценции их капиллярных вытяжек и характеру люминесценции растворов.

При описании цветов люминесценции необходимо указывать основной цвет (голубой, зеленый, желтый, коричневый и т. д.) и оттенок (зеленоватый, голубоватый, беловатый и т. д.). Название оттенка пишется сначала, затем основной цвет. Например, зеленовато-голубой, беловато-желтый и т. п.

Цвет люминесценции зависит от концентрации битумоидов, поэтому лучше сравнивать и определять их качественный состав в условиях одинаковых концентраций (7-й эталон). Для этого надо приводить изучаемые растворы битумоидов к концентрации данного эталона. Если же это невыполнимо (при концентрации ниже 7-го эталона), то определение качественного состава битумоидов производится по капиллярным вытяжкам.

Характеристика качественного состава хлороформенного битумоида дается по типам, выделенным во втором этапе.

Для определения количественного содержания используются эталонные коллекции, приготовленные по той же методике, что и анализируемые растворы. Способ приготовления эталонных коллекций дается в приложении 3.

Определение количественного содержания и качественного состава битумоидов, извлеченных спиртобензолом. Извлечение спиртобензольного битумоида из горных пород можно производить не для всех образцов, а выборочно, в зависимости от результатов определения хлороформенного битумоида и литологии вмещающих горных пород.

Порода, отмытая от хлороформенного битумоида, доводится до воздушно-сухого состояния. Для этого пробирки с породой ставятся в вытяжной шкаф, и растворитель испаряется при комнатной температуре в течение 17—18 ч.

Получение жидкостной спиртобензольной вытяжки. Высушенная навеска горной породы заливается 10 мл чистого спиртобензола (1 : 1), встряхивается в вибрационном аппарате в течение 15—20 мин и оставляется на сутки. Затем полученный раствор сливается в чистую пробирку с притертой пробкой и служит для сравнения с эталонами по тому или другому варианту (Т. Э. Барановой или Т. А. Ботневой и А. Е. Расничиной).

Для полного извлечения спиртобензольного битумоида порода отмывается от него до 3-го эталона. Промывной и основной растворы сливаются вместе и испаряются или отгоняются на водяной

бане до 10 мл. Полученный раствор делится на две равные части, одна из которых остается в пробирке с притертой пробкой и служит для определения количественного содержания битумоидов, а из другой готовят капиллярные вытяжки (И. В. Шкляр).

Получение капиллярной спиртобензольной вытяжки. В маленькую колбочку ($V = 15-10$ мл) помещают 5 мл полученного спиртобензольного раствора битумоида и на водяной бане отгоняют спиртобензол до капли, битумоид же растворяется в 5 мл хлороформа. Полученный раствор переводят в простую пробирку или стаканчик, куда опускается заранее приготовленная полоска фильтровальной бумаги, на которой после испарения растворителя в течение 25—30 ч получают капиллярную вытяжку спиртобензольного битумоида. Полученная вытяжка замеряется, и производится описание цвета ее люминесценции так же, как при исследовании хлороформенной капиллярной вытяжки.

Дополнительная операция с отгонкой растворителя введена для того, чтобы получить ровную, более или менее однородную зону люминесценции спиртобензольного битумоида, чего мы не наблюдаем при получении капиллярной вытяжки непосредственно из спиртобензольного экстракта*.

Определение количественного содержания и качественного состава спиртобензольного битумоида производится методом сравнения с жидкостными и капиллярными спиртобензольными эталонами, так же как это делается при определении хлороформенного битумоида.

Ориентировочно качественный состав битумоидов определяется по характеру люминесценции капиллярных вытяжек. Выделяются более легкие или более тяжелые спиртобензольные битумоиды.

Общие замечания. Для того, чтобы с помощью люминесцентного анализа правильно охарактеризовать битумоиды, заключенные в горных породах, рекомендуется проводить определение количественного содержания и качественного состава хлороформенного и спиртобензольного битумоидов одновременно. Тогда более наглядно будет видно различие или взаимосвязь между этими фракциями битумоида и геологическими параметрами (глубиной, возрастом, литологией, метаморфизмом).

Определение «гуминовых» веществ производится в тех же образцах, в которых проведено определение спиртобензольного битумоида и не предполагается последующий химико-битуминологический анализ.

Навеска горной породы, отмытая от спиртобензольного битумоида, доводится до воздушно-сухого состояния (как это было описано ранее) и заливается 2%-ным КОН. Затем встряхивается в течение 15—20 мин на вибрационном аппарате и оставляется на сутки. На следующий день 5 мл раствора сливается для получения

* Для быстроты анализа можно получать бумажные хроматограммы непосредственно из спиртобензола.

капиллярной вытяжки, остальной раствор сравнивается с эталонами, приготовленными из гуминовых веществ.

Результаты люминесцентно-битуминологического анализа при последовательной экстракции даются в виде таблиц по прилагаемой форме (приложение 4). Кроме того, вычерчиваются литологические колонки с нанесением на них данных люминесцентно-битуминологических анализов и составляется заключение, в котором обобщаются результаты анализов по всем этапам исследований и делается вывод о сингенетичности или эпигенетичности битумоидов, об их нейтральном или кислом характере, о преобладании в их составе высокомолекулярных или низкомолекулярных компонентов. Более подробно интерпретация результатов рассмотрена ниже.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО СОСТАВЛЕНИЮ ЗАКЛЮЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Вопросы интерпретации результатов люминесцентно-битуминологических анализов являются достаточно сложными, требующими использования сведений из различных областей знаний, и должны проводиться квалифицированными специалистами (геологами или геохимиками).

Интерпретация результатов люминесцентно-битуминологических анализов может проводиться как в узком, так и в широком смысле.

Интерпретация в узком смысле включает в себя подсчеты количественных содержаний битумоидов, средних значений, соотношений различных фракций (хлороформной, спиртобензольной); характер распределения битуминозных веществ в породе; характеристику качественного состава битумоидов. Главной задачей данной интерпретации является заключение о закономерностях распределения сингенетичной и эпигенетичной битуминозности применительно к данной толще.

Под сингенетичной битуминозностью в данном случае понимается битуминозное вещество, образованное за счет исходного органического вещества и прошедшее все стадии изменения вместе с минеральной частью от осадка до горной породы. Для сингенетичных битуминозных веществ (битумоидов) характерен определенный комплекс признаков, которые должны рассматриваться в сочетании друг с другом.

При значительном содержании битумоидов (от десятых долей до целых процентов) часто отмечается равномерное их распределение. Это сопровождается значительным эффектом при нанесении на поверхность образца капли спиртобензола (1 : 1) по сравнению со слабым эффектом от капли хлороформа.

При незначительном содержании битуминозных веществ судить о характере их распределения по данным капельного анализа не

представляется возможным. В этом случае диагностическим критерием является характер свечения растворов битумоидов в органических растворителях (петролейном эфире, хлороформе и спиртобензоле) и капиллярных вытяжек в сочетании с данными по определению органического углерода и гуминовых кислот. Цвета люминесценции хлороформенных капиллярных вытяжек сингенетичных битумоидов коричневато-серые, черновато-коричневые, желтовато-серые, зеленовато-желтые, зеленовато-серые и зеленовато-голубые. Ширина люминесцирующих зон незначительна по сравнению с шириной зон, отмечаемой в случае эпигенетичных битумоидов (при равных содержаниях). Цвет люминесценции хлороформенных растворов битумоидов яркий (синий, зеленовато-синий, голубой).

Спиртобензольные капиллярные вытяжки битумоидов по сравнению с хлороформенными характеризуются большей шириной зон и темными цветами люминесценции (черный, коричневый, коричневато-черный и т. п.). Растворы спиртобензольных битумоидов (при последовательной экстракции) имеют яркие цвета люминесценции (голубой, голубовато-фиолетовый, синий).

Эти закономерности наблюдаются для образцов, характеризующихся содержанием битумоида от тысячных до десятых долей процента, органического углерода — от последних десятых долей до целых процентов. Обычно в таких образцах присутствуют также гуминовые вещества.

Битуминовые вещества таких пород имеют слабую степень метаморфизма. В случаях, когда последние сильно метаморфизованы, наблюдаются светлые цвета как хлороформенных, так и спиртобензольных капиллярных вытяжек, но люминесценция их неяркая (серые, голубовато-серые, розовато-белые и т. п.). Спиртобензольные капиллярные вытяжки часто имеют розоватые оттенки. Содержание органического углерода в таких образцах значительное (целые проценты), гуминовые вещества отсутствуют. Содержание битумоидов составляет обычно тысячные доли процента.

Под эпигенетичной битуминозностью понимается битуминозность, не свойственная данной породе. Битуминовое вещество в эту породу попало после ее формирования в результате миграции или из близлежащих отложений, или расположенных на том или ином расстоянии. Для эпигенетичных битуминовых веществ характерно неравномерное их распределение в горной породе (по трещинам в отдельных более пористых участках, по слоистости и т. п.).

При нанесении капли хлороформа на поверхность образца в участках с эпигенетичной битуминозностью наблюдается очень яркое люминесцирующее пятно (различного цвета в зависимости от качественного состава битумоида и его количественного содержания). Эффект же от нанесения капли спиртобензола очень слабый. Цвета люминесценции хлороформенных растворов битумоидов характеризуются часто менее яркими тонами, чем для сингенетичной битуминозности (голубовато-белые, желтовато-серые, беловато-желтые). Спиртобензольные растворы битумоидов при эпигенетичной битуми-

возности, как правило, люминесцируют слабее хлороформенных, часто имеют серые оттенки. Капиллярные вытяжки хлороформенных битумоидов имеют яркие цвета люминесценции (беловато-голубой, желтый, коричневато-оранжевый и т. п.). Спиртобензольные капиллярные вытяжки, наоборот, имеют очень слабую люминесценцию сероватых тонов.

Содержание органического углерода в образцах с эпигенетичной битуминозностью может быть различно (от десятых долей до целых процентов), однако количество органического углерода, приходящееся на битуминозное вещество, значительно (10—80%), гуминовые вещества отсутствуют.

В исследуемых горных породах очень часто содержатся как сингенетичные, так и эпигенетичные битуминозные вещества. В том случае, когда наблюдается явное преобладание эпигенетичных битуминозных веществ, характерные признаки для сингенетичных битуминозных веществ перекрываются, мы наблюдаем эпигенетичные битумоиды. Когда же преобладают сингенетичные битуминозные вещества, то при экстрагировании теряются признаки эпигенетичных битумоидов. В тех же случаях, когда содержание тех и других примерно одинаково, мы имеем признаки битумоидов как сингенетичных, так и эпигенетичных. Так, например, при освещении поверхности образца ультрафиолетовыми лучами наблюдается свечение по редким тонким трещинам. Капиллярные вытяжки хлороформенных битумоидов люминесцируют яркими цветами (желтым, оранжевым, коричневым), капиллярные вытяжки спиртобензольных битумоидов также темных тонов (темно-коричневые, черно-коричневые и т. п.). Содержание хлороформенных и спиртобензольных битумоидов примерно одинаковое. В этом случае для решения вопроса о сингенетичности и эпигенетичности битуминозных веществ, о их распределении в горной породе нужны более детальные химические и микроскопические исследования (изучение шлифов и аншлифов под люминесцентным микроскопом).

Интерпретация в широком смысле включает рассмотрение данных люминесцентно-битуминологических анализов всех типов пород, принимающих участие в геологическом строении района. Интерпретацию результатов люминесцентно-битуминологического анализа необходимо проводить в сочетании с результатами других видов исследований (химического и спектрального анализов, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, микроскопии, изучения пористости и проницаемости и т. п.) на фоне геологического строения района с учетом всей геологической истории его развития.

Основной задачей при проведении данной интерпретации является выявление закономерностей распределения и изменения сингенетичной и эпигенетичной битуминозности для всех пород изучаемого района. В этом случае полезно проводить сопоставление результатов анализов по данному району с аналогичными результатами, полученными по другим районам, в строении которых принимают участие горные породы такого же геологического возраста.

Под сингенетической битуминозностью здесь понимается та битуминозность, которая генетически связана с горными породами, принимающими участие в геологическом строении целого района.

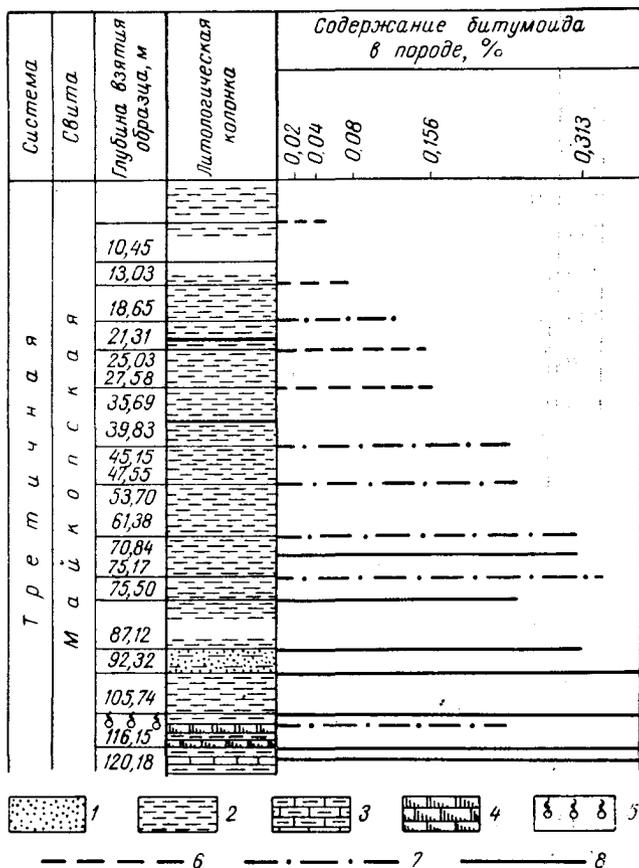
Под эпигенетической битуминозностью в этом случае понимается битуминозность, связанная с процессами миграции углеводородов через толщи горных пород, обычно наблюдаемой по разломам, трещинам, тектонически нарушенным зонам, пористым и легкопроницаемым толщам и т. п.

Первичная диагностика рассеянного и концентрированного битуминозного вещества по кернам скважин и образцам из обнажений

Основной задачей первичной диагностики является констатация наличия битумоидов в изучаемых образцах, оценка их примерного количественного содержания и качественного состава.

Рис. 1. Результаты люминесцентно-битуминологического каротажа.

1 — песок; 2 — глина; 3 — мергель; 4 — песчаник; 5 — газопроявления;
 группы битумоидов:
 6 — маслянистая;
 7 — маслянисто-смолистая; 8 — смолистая.



Отбор образцов для первичной диагностики производится из всех точек наблюдения, на которые опираются геологические исследования при мелкомасштабной съемке (1 : 1 000 000, 1 : 500 000, 1 : 250 000 и т. д.).

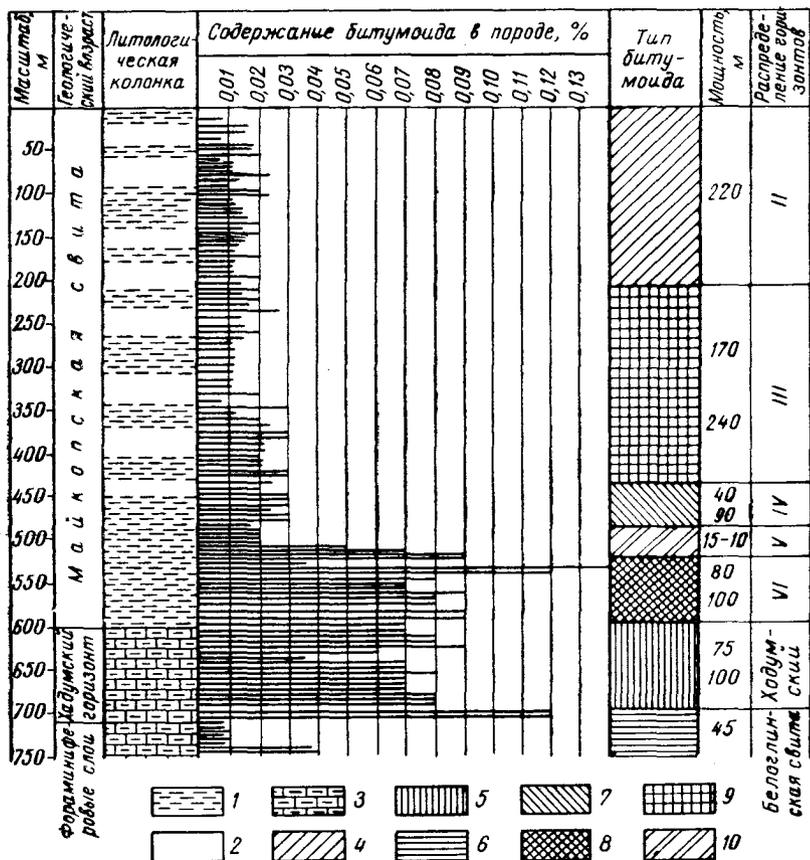


Рис. 2. Сводный разрез по данным люминесцентно-битуминологического каротажа.

1 — глина; 2 — песок; 3 — мергель; группы битумоидов: 4—6 — маслянистая, 7 — маслянисто-смолистая, 8, 9 — смолистая, 10 — смолисто-асфальтеновая.

При первичной диагностике рекомендуется использовать следующие приемы анализа:

1) предварительный просмотр образцов под люминесцентной лампой;

2) капельно-люминесцентный анализ в хлороформе и спиртобензоле (1 : 1);

3) люминесцентно-битуминологический анализ (эталонный и капиллярный) в одном растворителе (хлороформе).

Получаемые результаты анализов записываются в журнал по прилагаемой форме и используются в дальнейшем для графических построений и предварительного заключения.

В качестве графических приложений строятся люминесцентно-битуминологические разрезы, на которых должны быть отражены количественные содержания хлороформенных битумиодов и качественный состав их по выделенным группам. Отмечается также характер битуминозных текстур.

Данные по люминесцентно-битуминологическим определениям наносятся справа от литологической колонки и отражают количественное содержание битумиодов. Качественный состав может быть отображен разными способами (рис. 1, 2).

В заключении по первичной диагностике битуминозных веществ приводятся данные о наличии в исследуемом районе концентрированных битуминозных веществ, в частности нефтепроявлений, указывается на их распространенность и приуроченность к тем или иным породам, тектоническим нарушениям. Кроме того, дается характеристика состава битумоида хлороформенного экстракта и характер его изменения по разрезам скважин и обнажений.

На основании данных по первичной диагностике даются рекомендации для дальнейших исследований.

Первичная диагностика битумопроявлений может проводиться непосредственно в полевых условиях.

Стратификация и корреляция отложений и выделение маркирующих горизонтов

Стратификация осуществляется путем расчленения изучаемых разрезов немых толщ на ряд пачек и выделения среди них маркирующих горизонтов; последние увязываются с реперами, получаемыми по данным электрокаротажа, определениями фауны и микрофауны (если эти определения имеются), а также с результатами спорово-пыльцевого анализа.

Основной задачей стратификации является сопоставление разрезов по выделенным маркирующим горизонтам и построение структурных карт и профилей.

Отбор образцов для стратификации производится с интервалами 1—3 м по керну скважин. Для целей стратификации желательно проводить анализы на материале скважин с наибольшим выходом керна (80—90%). Рекомендуемые приемы анализа рассмотрены в первом и втором этапах общей схемы исследований.

Для выделенных маркирующих горизонтов следует выполнять исследования, предусмотренные в третьем этапе, т. е. последовательную экстракцию в хлороформе и спиртобензоле (1 : 1). Полученные результаты записываются в журнал по каждой скважине отдельно (форма журнала приведена в приложении 3).

По данным люминесцентных анализов строятся люминесцентно-битуминологические разрезы (рис. 1 и 2). Если изучаемые скважины

расположены по определенным профилям, то по ним рекомендуется строить разрезы по люминесцентно-битуминологическим данным (рис. 3).

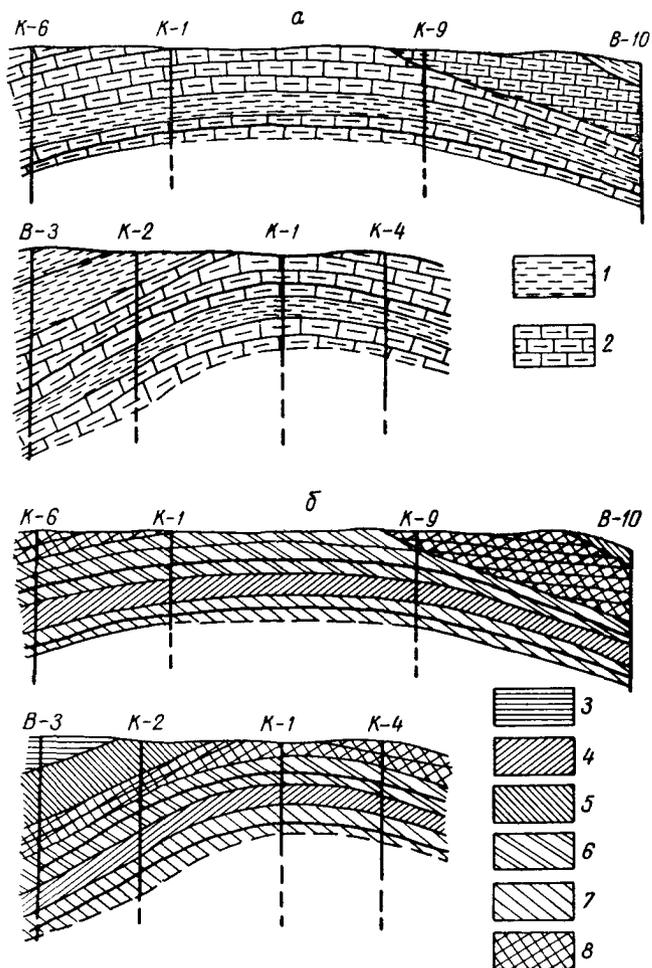


Рис. 3. Разрезы по профилям: *a* — по литологическим данным; *б* — по люминесцентно-битуминологическим данным.

1 — глина; 2 — мергель; типы битумоидов: 3, 4 — I; 5, 6 — II; 7, 8 — III.

Построение структурных карт по люминесцентно-битуминологическим данным возможно только тогда, когда скважины расположены сравнительно близко друг от друга и характеризуют определенные площади.

На основании результатов люминесцентно-битуминологических анализов и графической их обработки дается заключение, в котором приводятся следующие данные:

1) возможность расчленения данной толщи на ряд горизонтов или пачек;

2) количество выделенных горизонтов (в том числе маркирующих) с указанием особенностей битуминозных веществ, по которым были выделены эти горизонты;

3) качественный состав битуминозных веществ (битумоидов) и связь его с данными палеогеографии;

4) сопоставление выделенных горизонтов по группе скважин, пробуренных в пределах одной площади, одного района или нескольких близлежащих районов, характеризующихся общими чертами геологического строения;

5) структурная карта по одному или нескольким маркирующим горизонтам.

Наиболее благоприятными районами для проведения стратиграфии являются районы, характеризующиеся развитием однообразных немых толщ, сложенных преимущественно глинистыми породами, содержащими сингенетичное битуминозное вещество.

В том случае, когда на сингенетичную битуминозность накладывается эпигенетичная, стратификацию отложений проводить очень трудно. Присутствие эпигенетичной битуминозности и ее увеличение по разрезу или приуроченность к определенным структурам позволяет судить о наличии ореолов рассеивания от нефтяных залежей или тектонических нарушений.

Стратификация отложений может проводиться непосредственно в полевых условиях. Более подробная люминесцентно-битуминологическая характеристика выделенных горизонтов проводится в лабораторных условиях.

Выявление ореолов рассеивания

Под ореолом рассеивания, по В. Н. Флоровской, понимается область распространения потока углеводородов и их производных, мигрирующих от газо-нефтяной залежи к дневной поверхности. Эта так называемая эпигенетичная битуминозность развивается на фоне сингенетичной битуминозности.

Опыт показал, что для каждой газо-нефтяной залежи можно выделять первичный и вторичный ореолы рассеивания. Первичный ореол рассеивания располагается непосредственно над нефтяной залежью и представлен углеводородными компонентами, близкими к углеводородным компонентам нефти из залежи. Вторичный ореол рассеивания расположен на значительном расстоянии от залежи, обычно выше уровня грунтовых вод, близко к дневной поверхности. Представлен этот ореол продуктами окислительной и конденсационной полимеризации углеводородов, которые могут значительно отличаться по своему составу и свойствам от углеводородов, входящих в состав газо-нефтяной залежи.

Форма как первичного, так и вторичного ореолов и степень их развития зависят от тектонического строения района, литологического состава отложений, покрывающих залежь, их пористости, проницаемости и гидрогеологических особенностей района исследования.

Первичный ореол рассеивания изучается и прослеживается по кернам скважин. Вторичный ореол рассеивания выявляется на основании результатов изучения образцов, отбираемых из неглубоких (от 1,5 до 10 м) скважин.

Выявление ореолов рассеивания осуществляется с помощью люминесцентно-битуминологических анализов, выполняемых по принципу, изложенному выше (см. стратификацию). Основное внимание при этом уделяется изучению закономерностей качественно-количественного распределения не сингенетичной, а эпигенетичной битуминозности.

Выявление первичных ореолов рассеивания представляет большой интерес, так как они рассматриваются в качестве прямых поисковых признаков на нефть и газ.

Отбор образцов для анализа проводится через 3—5 м при частой смене пород и через 5—10 м при однообразном разрезе.

Основными приемами анализа являются предварительный просмотр с установлением битуминозных текстур, капельно-люминесцентный анализ, люминесцентный анализ в одном растворителе (хлороформе) в сочетании с выборочными анализами для выделенных типов параллельной экстракции битумоидов петролевым эфиром и последовательно спиртобензолом.

Графическое изображение результатов проводится по тому же принципу, как при стратиграфии отложений, но на люминесцентно-битуминологических разрезах раздельно наносятся результаты анализов по определению самой легкой углеводородной части битумоидов (петролеино-эфирная экстракция), нейтральной (хлороформенная экстракция) и кислой (спиртобензольная экстракция).

На основании результатов люминесцентно-битуминологических анализов и графического их изображения составляется заключение по выявлению первичных ореолов рассеивания.

В заключении указывается количество изученных скважин, характеристика вскрытых отложений, интервалы отбора образцов для анализа. В основных выводах такого заключения должно быть указано:

- 1) изменение качественного состава и количественного содержания сингенетичной битуминозности по разрезу скважины;
- 2) наличие или отсутствие первичного ореола рассеивания;
- 3) масштабы его развития (интервалы глубин, по которым он прослеживается);
- 4) качественный состав эпигенетичной битуминозности, развитой в пределах ореола;
- 5) изменение количественного содержания битумоидов в пределах ореола и разреза всей скважины.

Заключение о вторичных ореолах рассеивания пишется только в том случае, когда для выявления проводились специальные работы по отбору образцов по определенной системе в зависимости от масштаба работ.

В заключении по выявлению вторичных ореолов рассеивания должно быть указано:

- 1) наличие или отсутствие аномалий;
 - 2) приуроченность их к тем или иным структурам;
 - 3) масштабы развития аномалий;
 - 4) качественно-количественная характеристика битуминозного вещества, развитого в пределах аномалий;
 - 5) качественно-количественная характеристика битуминозного вещества за пределами аномалий;
 - 6) связь выделенных аномалий с другими геохимическими аномалиями (газовая, бактериальная, радиометрическая съемки и т. п.).
-

МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Помимо общепринятого люминесцентно-битуминологического анализа, состоящего из трех последовательно выполняемых этапов, существуют еще и другие виды люминесцентно-битуминологических исследований, которые по разным причинам не могут быть рекомендованы как обязательные. К числу их относятся:

- 1) применение флуориметра-абсорбциометра ФАС-1 в люминесцентно-битуминологическом анализе;
- 2) люминесцентно-микроскопическое изучение битуминозных веществ в горных породах;
- 3) тонкоструктурная люминесцентная спектроскопия нефтей, битумоидов и их фракций;
- 4) первичная диагностика нефтей методом люминесцентно-капиллярного анализа;
- 5) экстрагирование битумоидов в струе растворителя;
- 6) компонентный люминесцентно-битуминологический анализ;
- 7) люминесцентно-хроматографический компонентный анализ;
- 8) люминесцентно-битуминологический анализ битумоидов в трех органических растворителях и КОН;
- 9) сопоставление люминесцентно-капиллярных характеристик нефтей и битумоидов с помощью констант адсорбции;
- 10) количественное определение содержания битумоидов в горных породах с помощью электропроводности.

Все эти виды люминесцентно-битуминологических анализов могут быть объединены в три основные группы. В первую группу входят четыре первых вида люминесцентных исследований, которые являются перспективными. Однако в настоящее время они не могут быть рекомендованы как обязательные из-за отсутствия во многих геологических организациях необходимых приборов (ФАС-1, люминесцентных микроскопов, спектрографов).

Во вторую группу входят три следующих вида люминесцентно-битуминологических исследований, методики которых требуют доработки и испытаний в различных организациях на разнообразном геологическом материале.

Последние три вида не вошли в общий анализ, так как они могут быть приложены к решению отдельных частных вопросов. Например, люминесцентно-битуминологический анализ в трех растворителях и КОН может давать удовлетворительные результаты в тех случаях, когда применяется для характеристики битуминозных веществ, содержащихся в каменных углях различных марок, и для сугубо ориентировочной качественной характеристики битуминозных веществ.

Метод электропроводности полезен при определении количественного содержания битумоидов, когда наблюдается значительное их содержание и наступает концентрационное тушение. Константы адсорбции, по-видимому, необходимы при математической обработке результатов люминесцентно-капиллярного анализа, которая возможна только в случае выполнения люминесцентно-битуминологических анализов в строго стандартных условиях (температура, влажность, отсутствие токов воздуха, сорт бумаги, ширина и длина пробирок и т. д.).

Авторы полагают, что последующая проверка и широкое испытание всех видов люминесцентно-битуминологических анализов, описанных во второй части, позволят в дальнейшем некоторые из них использовать в кругу обязательных общепринятых люминесцентно-битуминологических исследований.

МЕТОДИКА ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФЛУОРИМЕТРА-АБСОРБЦИОМЕТРА ФАС-1 * В ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

До последнего времени большинство исследователей при проведении люминесцентно-битуминологического анализа пользовалось визуальным методом сравнения интенсивности люминесценции испытуемого раствора с интенсивностью люминесценции эталонных растворов, что связано с недостаточной точностью и субъективностью оценок. Для обеспечения большей производительности и точности люминесцентно-битуминологического анализа целесообразно ввести в практику работ объективные методы измерения характеристик люминесценции.

Фотоэлектрический флуориметр-абсорбциометр ФАС-1, предназначенный для измерения интенсивности и цвета люминесценции жидких и твердых тел, может быть использован в люминесцентно-битуминологических исследованиях для количественного определения содержания битумоидов (или нефтей) в растворах и для определения

* Прибор ФАС-1 разработан во Всесоюзном научно-исследовательском геологическом институте и выпускается серийно заводом «Геологоразведка».

цветовых характеристик люминесценции растворов битумоидов и нефтей с целью выделения типов или сопоставления массового материала.

Краткое описание прибора ФАС-1

Прибор ФАС-1 (рис. 4) состоит из измерительного блока и съемной камеры, предназначенной для исследования интенсивности и цвета люминесценции растворов в пробирках.

На рис. 5 изображена оптическая схема прибора ФАС-1 с камерой для исследования люминесценции растворов в пробирках малой емкости (4—5 мл).

Свет источника 1 проходит через отверстие присовой диафрагмы 2, светофильтр 3, поглощающий видимый свет и выделяющий ультра-



Рис. 4. Общий вид прибора ФАС-1.

фиолетовую линию ртутного спектра с длиной волны 366 мк, и падает либо на испытуемую пробирку 4 с люминесцирующим раствором, либо на люминесцирующую эталонную пластинку 5, обладающую люминесценцией белого цвета. Свет люминесценции проходит через светофильтр 6 и с помощью поворотной призмы 7 направляется через отверстие присовой диафрагмы 8 на катод фотоумножителя ФЭУ 9.

Источником ультрафиолетовых лучей служит лампочка УФО-4А, снабженная светофильтром УФС-3.

Приемником света люминесценции служит фотоумножитель ФЭУ-19, дающий под действием светового потока электрический ток. Катод ФЭУ-19 сурьмяно-цезиевый, полупрозрачный. Число каскадов умножителя 13. Область максимальной чувствительности 380—

420 ммк. Фотоумножитель снабжен усилителем постоянного тока и микроамперметром.

Камера для исследования люминесценции растворов битумоидов и нефтей имеет кюветодержатель, который вмонтирован в каретке на салазках. В одно гнездо кюветодержателя помещен постоянный стандарт, люминесцирующий белым цветом, в другое гнездо вставляется пробирка с испытуемым раствором.

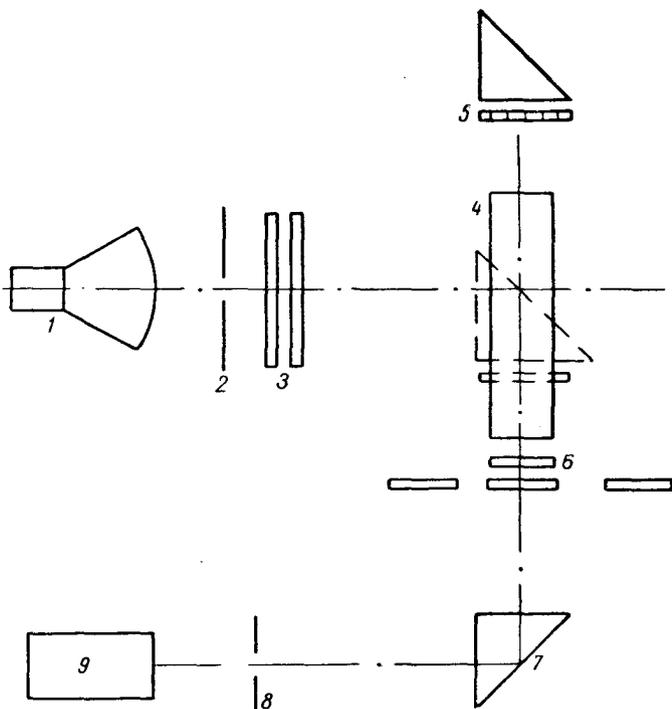


Рис. 5. Оптическая схема прибора ФАС-1.

Стандарт с белой люминесценцией изготавливается во ВСЕГЕИ и состоит из смесей трех светосоставов с синей, зеленой и желтой люминесценцией, постоянной во времени. Этот стандарт дает достаточно большую интенсивность люминесценции. Для ослабления люминесценции стандарта можно применять или нейтральный светофильтр НС-9, или диафрагмы.

С помощью ручки, выведенной наружу, кюветодержатель может перемещаться в горизонтальном направлении, при этом поочередно вводится в пучок лучей либо пробирка с исследуемым раствором, либо эталон. В передней стенке камеры имеются два отверстия: верхнее расположено перед источником света, нижнее находится перед фотоумножителем. В задней стенке камеры против

указанного отверстия прикреплена прямоугольная призма, с помощью которой свет люминесценции направляется на фотоумножитель.

Над поворотной призмой расположен барабан с набором вторичных светофильтров, с помощью которых выделяются отдельные области спектра люминесценции.

Методика измерения на приборе ФАС-1

Прибор включается в сеть напряжением 220 в. Перед включением прибора обратить внимание на следующее:

- 1) шторка фотоумножителя должна быть закрыта;
- 2) тумблеры «сеть 220 в» и «В. Н.» (высокое напряжение) должны быть выключены;
- 3) переключатель чувствительности должен находиться в положении *I*;
- 4) присовая диафрагма перед ФЭУ должна быть закрыта (ручка регулировки должна быть повернута до отказа против часовой стрелки).

Порядок включения прибора:

- 1) включить вилку сетевого шнура в сеть;
- 2) включить тумблер «сеть 220 в», при этом должна загореться зеленая лампочка;
- 3) через 1—2 мин после включения тумблера «сеть 220 в» включить тумблер «В. Н.», при этом должна загореться красная лампочка. *

Наличие высокого напряжения на ФЭУ контролируется с помощью прибора, расположенного слева в верхней части передней панели. Для контроля высокого напряжения переключатель «контроль» ставится в положение «В. Н.». Чтобы включить лампочку УФО-4А, надо повернуть до отказа ручку реостата «рег. тока». О зажигании лампочки свидетельствует резкое отклонение стрелки микроамперметра в крайнее правое положение. Сразу же после включения лампочки поворотом ручки реостата влево следует установить рабочий ток лампочки по паспорту. При этом тумблер «контроль» установить в положение «ток УФО», потенциометром «установка нуля» установить стрелку прибора на нуль.

После установки в требуемое положение переключателя «чувствительность» можно начинать измерения. Все измерения на приборе ФАС-1 производятся относительно постоянного стандарта, имеющего люминесценцию белого цвета. Сначала в пучок ультрафиолетовых лучей вводится этот стандарт. Он имеет период разгорания около 10—15 сек. Интенсивность его люминесценции принимается за 100% (регулировкой диафрагмы ФЭУ стрелка микроамперметра доводится до деления 100). Затем с помощью ручки кюветодержателя

* Необходимо строго следить за последовательностью включения тумблеров. В противном случае, если тумблер «В. Н.» будет включен при выключенном тумблере «сеть 220 в», прибор может выйти из строя.

вводится пробирка с испытуемым раствором и записывается показание микроамперметра, соответствующее интенсивности люминесценции измеряемого раствора. Измерение интенсивности люминесценции производится без вторичного светофильтра, т. е. при установке барабана приставки в положение «0».

Определение концентрации битумоидов (или нефтей) в растворе по интенсивности свечения

Определение интенсивности люминесценции может применяться для нахождения количества люминесцирующего вещества в исследуемом растворе (например, при извлечении битумоида из породы каким-либо растворителем), количества тех или иных компонентов нефти в растворе и т. д.

В основе этих определений лежит закон пропорциональности между интенсивностью свечения и концентрацией люминесцирующего вещества, однако всегда нужно помнить, что этот закон верен лишь в определенных условиях: малые концентрации исследуемого вещества, отсутствие посторонних тушителей, прозрачность растворителя для возбуждающего света и т. д.

Опыт показал, что эта пропорциональность хорошо соблюдается для нефтей и битумоидов в некотором интервале концентрации, несмотря на то, что в них люминесцирует сложная группа соединений. На опыте найдено, что нарушение закона пропорциональности происходит у разных битумоидов при разных концентрациях. Отклонение от пропорциональности в растворах битумоидов вызывается концентрационным тушением, поглощением возбуждающего света и света люминесценции в самом растворе (реабсорбция), ассоциацией молекул смол в более сложные агрегаты и т. д.

На рис. 6 приведен график зависимости интенсивности люминесценции (измеренной на приборе ФАС-1) от концентрации битумоидов в растворе. Как видно из рисунка, прямая пропорциональность хорошо соблюдается для концентрации примерно от $1 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ г/мл. С увеличением C кривая отклоняется от прямой линии и дальнейшего возрастания интенсивности люминесценции не происходит. Угловым коэффициент таких кривых (тангенс угла наклона к оси абсцисс) и значение концентраций, при которых наступает нарушение прямолинейности, различны у разных битумоидов.

В визуальном методе интенсивность люминесценции исследуемого раствора битумоида сопоставляется визуально с интенсивностью свечения эталонных растворов («эталонная коллекция»). На приборе ФАС-1 сначала измеряют интенсивности свечения эталонных растворов по отношению к промежуточному стандарту люминесценции и строят градуировочный график, подобный приведенному на рис. 6. Затем, измерив интенсивность свечения исследуемого раствора по отношению к тому же промежуточному стандарту, находят по графику соответствующее значение концентрации. Этот метод с применением промежуточного стандарта удобен, так как используемые

обычно при визуальном методе растворы в эталонных коллекциях портятся (стареют) и должны время от времени обновляться, а здесь, при объективном методе фотометрирования, эталонные коллекции после проведения градуировки прибора становятся ненужными и вся работа ведется с использованием полученных градуировочных графиков.

Эталонные коллекции можно готовить как обычным способом, по методике В. Н. Флоровской, так и способом, предложенным И. В. Шкляр и Б. Н. Билаловой, с линейным разбавлением, при

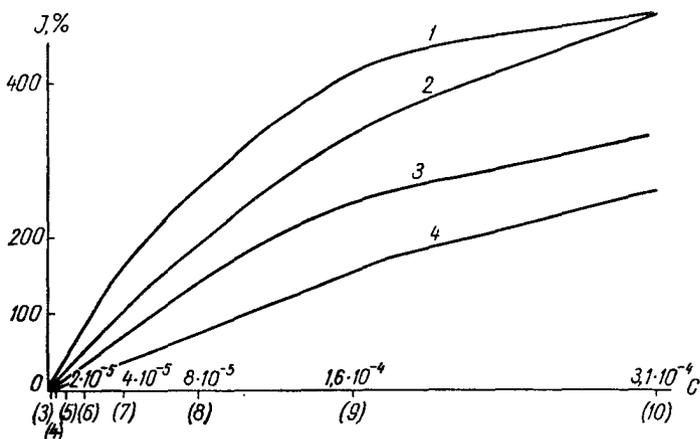


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции (J) от концентрации растворов (C).

1 — нефтяной битумоид (II Баку); 2 — нефть (Октябрьский р-н); 3 — синтетический битумоид (II Баку); 4 — спиртобензольный битумоид (Мангышлак).

В скобках указаны номера эталонов.

котором концентрация $C = n \cdot C_1$, где C_1 — для нефтей и битумов принимается равным $1 \cdot 10^{-5}$, для асфальтенов — $2 \cdot 10^{-6}$, для масел — $2,5 \cdot 10^{-5}$ г/мл; n — номер эталона в коллекции.

При приготовлении эталонных коллекций обычным способом (по принципу $C = C_1 \cdot 2^n$, где $C_1 = 6 \cdot 10^{-7}$ г/мл) надо иметь в виду, что разница между концентрацией 1-го и 5-го эталона небольшая, а начиная с 6-го эталона и дальше — весьма существенная. Так, концентрация 1-го эталона равна $6 \cdot 10^{-7}$ г/мл, 5-го эталона $1,0 \cdot 10^{-5}$ г/мл, т. е. разница между первыми пятью эталонами составляет $9,4 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Разница же между шестым и десятым эталоном составляет $3 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Это хорошо видно из приведенного графика (рис. 6). Наиболее обычная область измерения интенсивности люминесценции при люминесцентно-битуминологических исследованиях лежит в основном в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ г/мл, т. е.

в пределах 5-го—10-го эталонов, приготовленных по методике В. Н. Флоровской.

При этом в пределах этих концентраций один эталон отличается от другого наиболее резко, и точки, изображающие на графиках интенсивность люминесценции, лежат на значительных и разных расстояниях друг от друга.

Поэтому для определения количественного содержания битумоидов на приборе ФАС-1 более целесообразно пользоваться эталонными коллекциями с линейным разбавлением, где каждый эталон отличается от другого на $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Всего в такой коллекции 20

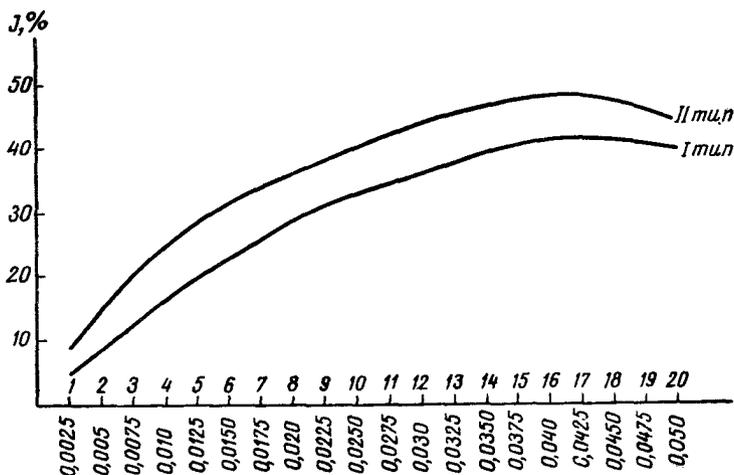


Рис. 7. Градуировочный график для двух эталонных коллекций.

I тип битумоида — цвет люминесценции раствора голубовато-серый, цвет люминесценции капиллярной вытяжки светло-коричневый.
 II тип битумоида — цвет люминесценции раствора голубой, цвет люминесценции капиллярной вытяжки желтый.
 На оси абсцисс сверху указаны номера эталонов, снизу — содержание битумоида в породе, % (навеска 4 г).

эталонных, концентрация 1-го эталона $1 \cdot 10^{-5}$, 20-го эталона — $20 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Интенсивность свечения всех эталонных растворов измеряется относительно промежуточного стандарта (эталона белого цвета).

На основании полученных данных строится градуировочный график. На оси абсцисс откладываются значения содержания битумоида в процентах, по оси ординат — интенсивность люминесценции по отношению к сравниваемому эталону. На рис. 7 приведен образец такого графика.

После построения градуировочных графиков проводятся измерения исследуемых растворов битумоидов. Все измерения проводятся относительно постоянного эталона (промежуточного стандарта) белого цвета, так же как и для эталонных растворов.

Количественное содержание битумоидов находят по графику.

Для удобства можно построить несколько кривых, по которым можно определять количественное содержание битумоида в породе при использовании различных навесок породы (1, 2, 4 г).

Определение цветовых характеристик люминесценции растворов нефтей и битумоидов

Объективное измерение интенсивности люминесценции для количественного определения содержания битумов и нефтей в растворах по изложенной выше методике повышает достоверность люминесцентно-битуминологического анализа, но сохраняет при этом значительный элемент субъективности при выборе градуированных графиков, по которым производится определение количественного содержания исследуемых объектов в растворах.

Выбор эталонных коллекций люминесцирующих растворов битумоидов и нефтей производится обычно путем сопоставления визуальным способом цвета люминесценции растворов и капиллярных вытяжек эталонных коллекций с цветом люминесценции раствора и капиллярной вытяжки, полученной для соответствующего образца. Объективная оценка цвета люминесценции растворов и капиллярных вытяжек в сочетании с объективными измерениями интенсивности люминесценции растворов должна способствовать повышению достоверности люминесцентно-битуминологических определений.

Обычные методы измерения цвета в системе XYZ (международная система измерения цвета) с применением даже упрощенного метода избранных ординат [Ильина, 1960] не могут быть рекомендованы для массового использования ввиду большой трудоемкости измерений и громоздкости расчетов. Поэтому для получения цветовых характеристик люминесценции растворов и капиллярных вытяжек применен упрощенный метод измерения цвета люминесценции по отношению к стандарту с белой люминесценцией через три светофильтра — синий, зеленый и оранжевый.

Интенсивность люминесценции стандарта, измеряемая микроамперметром при использовании каждого из светофильтров (синего, зеленого и оранжевого), доводится путем раскрытия диафрагмы перед ФЭУ до 100 делений. После измерения интенсивности люминесценции стандарта в пучок лучей вводится пробирка с испытуемым раствором. При этом полученный отчет на микроамперметре показывает относительную интенсивность для каждого из спектральных участков, выделяемых синим, зеленым и оранжевым светофильтрами (J_c , J_z , J_{op}).

Величина J_z характеризует визуальную яркость люминесценции, так как зеленый светофильтр обладает максимумом пропускания в области наибольшей чувствительности глаза человека.

Из двух других отсчетов можно получить упрощенную цветовую характеристику люминесценции (J_c/J_{op}), показывающую какой оттенок (более синеватый или более желтоватый) имеет люминесценция исследуемого объекта. В случае сине-фиолетового свечения это отношение будет превышать 1, бело-голубоватые или желтовато-белые тона люминесценции дают значения J_c/J_{op} , приближающиеся к 1, желто-коричневые и красноватые тона дают значения 0,8—0,5 и меньше.

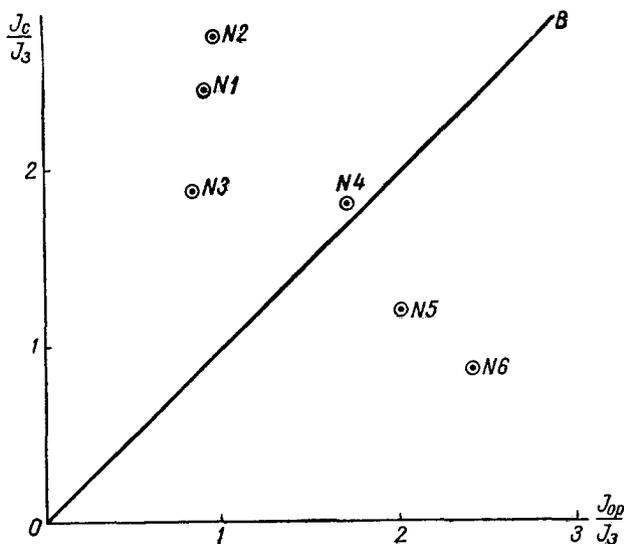


Рис. 8. Цветовой график

Для получения более полной характеристики цвета люминесценции оказалось целесообразным использовать и зеленую компоненту спектра люминесценции.

Для этого вычисляются два отношения: J_c/J_3 и J_{op}/J_3 . Полученные характеристики можно нанести на график, где по оси абсцисс отложено отношение J_{op}/J_3 , а по оси ординат — отношение J_c/J_3 . Каждому цвету на этом графике соответствует одна точка (рис. 8). Желтовато-оранжевым оттенкам люминесценции соответствуют точки ниже линии OB , а сине-фиолетовым — выше этой линии. На линию OB ложатся точки, соответствующие сероватым и беловатым оттенкам люминесценции. Растворы, близкие по цвету люминесценции, на этом графике будут представлены точками, расположенными в одной зоне.

Объективная оценка цвета люминесценции растворов битумоидов дает возможность более надежно, чем при визуальных находениях, произвести определение типа битумоида и выбрать градуировочный график для определения интенсивности люминесценции раствора.

В табл. 2, 3 и 4 приведены в качестве примера измерения интенсивности и цвета люминесценции эталонных коллекций хлороформенных вытяжек битумоидов из образцов горных пород коллекции геолога К. В. Кручинина.

Хлороформенная эталонная коллекция I
(обн. Карасязь, обр. 48, 49—глина)

Таблица 2

Номера эталонных линейной коллекции	Интенсивность люминесценции при вторичных светофильтрах (номер, цвет), %				Отношение интенсивности	
	0 (без светофильтра)	1 синий	2 зеленый	4 оранжевый	J_c/J_v	J_{op}/J_v
0 (хлороформ)	2	1	2	4		
1	4	8	4	4		
2	8	12	6	5	2,75	0,25
3	10	16	8	5	2,50	0,17
4	12	24	12	6	2,30	0,20
5	13	28	12	6	2,70	0,17
6	17	32	14	8	2,58	0,33
7	21	40	18	9	2,44	0,31
8	24	48	20	10	2,50	0,33
9	24	48	20	10	2,50	0,33
10	29	64	28	14	2,42	0,38
11	30	64	26	12	2,62	0,33
12	31	62	24	12	2,77	0,33
Среднее					$\frac{25,33}{10} = 2,53$	$\frac{2,88}{10} = 0,29$

Хлороформенная эталонная коллекция II
(обн. Карасязь, обр. 107—бит. песок)

Таблица 3

Номера эталонных линейной коллекции	Интенсивность люминесценции при вторичных светофильтрах (номер, цвет), %				Отношение интенсивности	
	0 (без светофильтра)	1 синий	2 зеленый	4 оранжевый	J_c/J_v	J_{op}/J_v
0 (хлороформ)	2	1	2	4		
1	6	10	6	4	—	—
2	12	18	10	6	2,12	0,20
3	16	24	14	8	1,80	0,30
4	29	48	25	16	2,04	0,52
5	26	40	24	14	1,77	0,41
6	26	46	24	15	2,05	0,46

Номера эталон- ной линейной коллекции	Интенсивность люминесценции при вторичных светофильтрах (номер, цвет), %				Отношение интен- сивности	
	0 (без свето- фильтра)	1 синий	2 зеле- ный	4 оран- жевый	J_c/J_z	J_{op}/J_z
7	33	56	31	19	1,90	0,51
8	34	60	31	19	2,03	0,51
9	37	64	34	20	1,97	0,50
10	38	64	37	22	1,80	0,50
11	44	74	41	24	1,89	0,50
12	48	80	46	28	1,80	0,53
13	50	80	46	28	1,80	0,53
14	50	80	44	28	1,88	0,53
15	54	86	50	30	1,77	0,54
Среднее					$\frac{23,60}{12} = 1,97$	$\frac{6,04}{12} = 0,50$

Таблица 4

Хлороформенная эталонная коллекция III
(обн. Карасязь, обр. 106 — песок)

Номера эталон- ной линейной коллекции	Интенсивность люминесценции при вторичных светофильтрах (номер, цвет), %				Отношение интенсив- ностей	
	0 (без свето- фильт- ра)	1 синий	2 зеле- ный	4 оран- жевый	J_c/J_z	J_{op}/J_z
0 (хлороформ)	2	1	2	4		
1	14	20	13	10	1,73	0,55
2	23	32	21	18	1,63	0,73
3	30	40	29	26	1,44	0,81
4	39	50	39	32	1,32	0,75
5	44	58	42	37	1,42	0,82
6	49	66	49	45	1,38	0,87
7	56	72	56	50	1,31	0,85
8	60	78	60	53	1,33	0,84
9	64	80	62	56	1,31	0,86
10	65	82	64	57	1,30	0,86
11	67	82	65	58	1,30	0,86
12	64	76	65	56		
Среднее					$\frac{13,34}{10} = 1,33$	$\frac{8,25}{10} = 0,82$

Сравнение определений содержания битум

Номера образцов	Глубина отбора, м	Породы	Визуальное определение			Определение на			
			Номер эталона логарифм. коллекции	Цвет раствора	Содержание битумида, %	Интенсивность люминесценции при вторичных светофильтрах (номер, цвет), %			
						0 (без светофильтра)	1 синий	2 зеленый	4 оранжевый
145	2520—2525	Аргиллит	8	Голубоватобелый	0,04	40	64	34—2	20
146	2908—2909	»	8,5	»	0,06	51	84	44—2	25
147	3004—3005	Известняк	8,0	Желтоватосерый	0,04	60	70	56—2	44
148	3061—3064	»	7,5	»	0,03	53	65	52—2	40
177	2757—2761	Аргиллит	8,5	Беловатоголубой	0,06	38	66	35—2	22
178	2804—2808	»	7,5	»	0,03	30	50	27—2	17
179	»	»	8,5	»	0,06	41	72	38—2	24
180	2897—2902	»	8,5	»	0,06	50	88	46—2	26
182	3005—3006	»	8,5	»	0,06	50	74	39—2	21

мондов визуально и на приборе ФАС-1

приборе ФАС-1

Отношение интенсивностей		Номер эталона линейной коллекции	Содержание битумоида, %	Номер эталонной коллекции К. В. Кручинина	Цвет люминесценции капиллярных вытяжек
J_c/J_z	J_{op}/J_z				
$\frac{64}{32} = 2,0$	$\frac{20}{32} = 0,6$	10,5	0,05	II	Темно-желтый
$\frac{84}{42} = 2,0$	$\frac{25}{42} = 0,6$	13	0,065	II	»
$\frac{70}{54} = 1,3$	$\frac{44}{54} = 0,8$	8	0,04	III	Коричневато-желтый
$\frac{65}{50} = 1,3$	$\frac{40}{50} = 0,8$	6,5	0,033	III	Желтовато-коричневый
$\frac{66}{33} = 2,0$	$\frac{22}{33} = 0,7$	10	0,05	II	Оранжевый
$\frac{50}{25} = 2,0$	$\frac{17}{25} = 0,7$	6,5	0,033	II	»
$\frac{72}{36} = 2,0$	$\frac{24}{36} = 0,66$	10,5	0,053	II	»
$\frac{88}{44} = 2,0$	$\frac{26}{44} = 0,6$	13,0	0,065	II	»
$\frac{74}{37} = 2,0$	$\frac{21}{37} = 0,6$	13,0	0,065	II	Темно-желтый

Переключатель «чувствительность» прибора ФАС-1 находился в положении «2» при измерениях без вторичного светофильтра, «5» — с зеленым и «10» — с синим и оранжевым светофильтрами. Расчет средних значений отношения интенсивностей люминесценции был выполнен для эталонных растворов, лежащих в интервале концентраций, при которых еще не имеет места концентрационное тушение люминесценции: для коллекций I и III — до 12-го эталона и для коллекции II — до 15-го эталона.

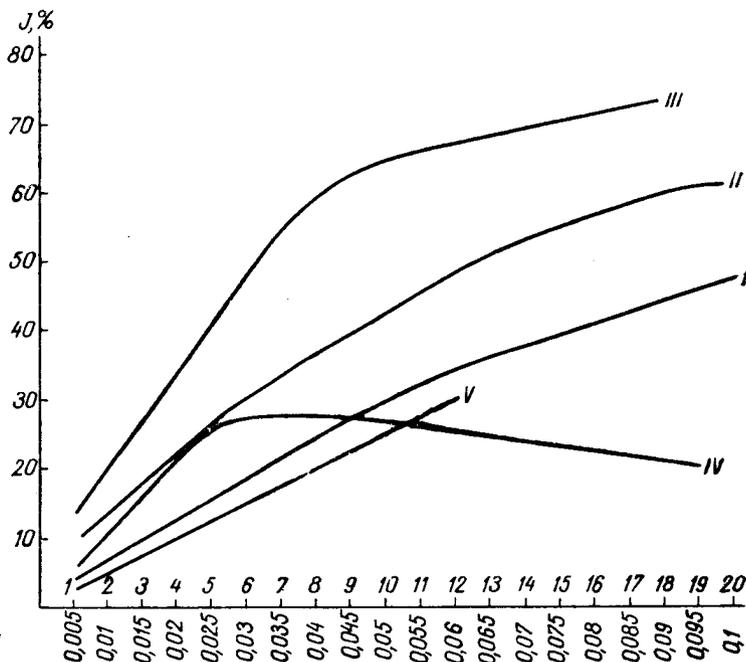


Рис. 9. График интенсивности люминесценции растворов (линейная коллекция).

На оси абсцисс сверху указаны номера эталонов, снизу — содержание битумоида в породе, % (навеска 2 г).

Люминесценция 1-го и 2-го эталонов I коллекции, 1-го, 2-го и 3-го эталонов II коллекции и 1-го эталона III коллекции значительно отличается по цвету от остальных эталонов соответствующих коллекций, поэтому полученные для этих эталонов данные измерений цвета люминесценции не были приняты для расчета средних значений.

На рис. 9 приведен график зависимости интенсивности люминесценции растворов битумоидов от концентрации для пяти коллекций К. В. Кручинина.

В табл. 5 приведены результаты измерения интенсивности и цвета люминесценции растворов битумоидов из нескольких образцов гор-

ных пород, отобранных из скважины 1-Р на Адамовской площади Черниговской области. Навеска породы для анализа составляла 2 г.

Из данной таблицы, например, видно, что обр. 145 имеет интенсивность люминесценции, равную 40, J_c — 64, J_a — 34, J_{op} — 20. Отношение $J_c/J_a = 2,0$ и $J_{op}/J_a = 0,6$. Сопоставляя полученные данные с графиком (рис. 6) и таблицами, можно видеть, что обр. 145 соответствует эталону 10,5 коллекции II (Кручинина).

По соответствующей кривой этой коллекции с учетом навески горной породы, взятой на анализ, можно определить содержание битумоида в данном образце (0,05%).

Аналогичным образом было проведено определение количественного содержания битумоидов для остальных 8 образцов, приведенных в табл. 5.

Заключение

Изложенная выше методика показывает, что применение прибора ФАС-1 в практике работ люминесцентно-битуминологических лабораторий позволяет повысить точность люминесцентных определений и создает необходимые возможности для получения сопоставимых результатов анализа в различных лабораториях.

МЕТОДИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Принцип и целевое назначение

Принцип люминесцентно-микроскопических исследований основан на способности битуминозных веществ люминесцировать под воздействием ультрафиолетовых лучей в различных областях видимой части спектра в зависимости от их качественного состава.

Особенностью люминесцентно-микроскопического изучения битуминозных веществ является возможность оценки их состава и распределения непосредственно в образце горной породы. Диагностика битуминозных веществ основана на определении цвета и интенсивности свечения, аналогично тому как это принято в люминесцентно-битуминологическом анализе.

Путем микроскопических наблюдений могут решаться вопросы о соотношении битуминозных веществ с вмещающей их минеральной составной частью горной породы и о соотношении отдельных компонентов битуминозных веществ, обособление которых может произойти в результате естественного фракционирования, миграции или вторичного изменения.

Установление приуроченности битуминозных веществ или их компонентов (в том числе и углеводородных) к определенным минералам, зонам или участкам горных пород позволяет судить о сингенетичности или эпигенетичности этих веществ по отношению к вмещающей их горной породе. Парагенетические же ассоциации битум-

минозных веществ с теми или иными минералами позволяют судить об этапе их образования в общей схеме минералогенеза. С помощью люминесцентного микроскопа можно наблюдать признаки миграции битуминозных веществ в виде следов на стенках трещинок, каверн или на контактах плотных пород с более пористыми, а также на поверхностях зеркал скольжения.

Накопление фактического материала по люминесцентно-микроскопическим исследованиям может способствовать выяснению вопроса о характере и направленности преобразования битуминозного вещества в процессе миграции.

Люминесцентно-микроскопический метод позволяет обнаружить взаимоотношения, существующие в природе между рассеянными и концентрированными формами углеродистых веществ.

Аппаратура

Эффективность люминесцентно-микроскопического изучения битуминозных веществ в значительной мере зависит от технических возможностей микроскопов.

Для люминесцентно-микроскопического исследования могут быть использованы обычные микроскопы или бинокулярные лупы в сочетании с люминесцентными осветителями типа ОСЛ-1 и ОИ-17. Для этих же целей могут применяться и специальные микроскопы — ультрафиолетовые (МУФ-1, МУФ-2, МУФ-3) и люминесцентные (МЛ-1 и МЛ-2). Последние имеют ряд преимуществ по сравнению с ультрафиолетовыми. К ним относятся простота переключения проходящего света на отраженный, револьверное устройство для сменных объективов, поворотный диск с окулярными (запирающими) светофильтрами, бинокуляр и ряд других преимуществ. Поэтому они являются наиболее удобными для работы. Однако, принимая во внимание, что ряд организаций нефтяной промышленности уже имеет ультрафиолетовые микроскопы марки МУФ-2 и МУФ-3, необходимо указать на те недостатки в них, которые можно устранить, и использовать эти приборы для решения геохимических задач геологии нефти.

Главным существенным недостатком микроскопа МУФ-2 является слабая освещенность объекта исследования, так как источником ультрафиолетовых лучей служит ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, недостаточно мощная для изучения люминесценции битуминозных веществ с помощью микроскопа. Вследствие этого осветительную систему МУФ-2 необходимо переделать, заменив лампу ПРК-4 лампой высокого давления ДРШ-250. При этом кожух лампы приходится снимать с салазок и укреплять вертикально, так как горелка ДРШ-250 работает только в вертикальном положении. Для зажигания лампы ДРШ-250 приходится ставить индуктор с длиной искры 15—20 мм.

В осветителе микроскопа МУФ-3 стоит более мощная лампа СВД-120А, вполне достаточная для люминесцентно-микроскопического изучения битуминозных веществ.

Перечисленные марки микроскопов относятся к типу биологических и не дают возможности определения минеральной части объектов. Только в большом универсальном исследовательском микроскопе типа Nu, выпускаемом фирмой Veb Carl Zeiss Jena, ГДР, имеется возможность изучать как минеральную часть породы, так и распределение и характер битуминозных веществ.

Комплект для микрофотографирования приложен к микроскопу МЛ-2. На остальных микроскопах фотографирование может осуществляться с помощью микрофотонасадок МФН-1, МФН-2 или пленочной камерой МФН-3, или фотокамерами типа «Зенит» (без фотообъективов). Методика фотографирования прилагается к описанию микроскопа, входящему в комплект прибора.

Специальная переходная втулка фототубуса, необходимая при использовании фотокамер, не входит в комплект приборов МУФ-2 и МУФ-3. Для этих приборов ее необходимо приобретать отдельно.

В комплекте приборов имеется набор светофильтров. При изучении естественной люминесценции препарата рекомендуется применять фильтр из стекла УФС-3 (толщиной 3 или 5 мм). Этот фильтр служит для возбуждения люминесценции ультрафиолетовыми лучами с максимумом пропускания при длине волны 365 мкм.

При недостаточной яркости объектов можно применять светофильтры типа ФС-1, имеющие максимум пропускания в сине-фиолетовой области спектра, однако в этом случае обедняется разнообразие цветов люминесценции. Если при возбуждении люминесценции ультрафиолетовыми лучами через светофильтр УФС-3 в образовании изображения может принять участие весь видимый спектр, то при возбуждении сине-фиолетовыми лучами (длина волны 400—440 мкм) в изображении можно наблюдать только зеленоватые, желтые и красные тона.

Все светофильтры, служащие для возбуждения люминесценции препарата, пропускают красные и инфракрасные лучи, поэтому их рекомендуется использовать совместно с теплозащитными фильтрами СЗС-14 и СЗС-7.

Возбуждающие лучи, после того как они прошли препарат и вызвали его свечение, необходимо убрать иначе «возбуждающий» свет или, вернее, крайние фиолетовые лучи, входящие в состав возбуждающего света, будут налагаться на свет люминесценции изучаемого объекта. Для этого используются различные «защитные» светофильтры, имеющие минимум пропускания в области максимального пропускания светофильтра, служащего для возбуждения люминесценции. Если для возбуждения применен фильтр УФС-3, то в качестве защитного фильтра используется стекло ЖС-3 (толщиной 2 и 4 мм); для фильтра ФС-1 лучше употреблять более плотные стекла ЖС-18 и желатиновые фильтры с тартрациновым красителем Т1Н и Т2Н.

Указанные защитные светофильтры в микроскопах МЛ-1 и МЛ-2 помещены на револьверном диске между объектом и окуляром; там, где подобного устройства нет, их надевают на окуляр.

Приготовление шлифов и аншлифов

Люминесцентно-микроскопическое изучение битуминозных веществ, содержащихся в горных породах, может проводиться в проходящем ультрафиолетовом свете в шлифах и в отраженном — в аншлифах.

Необходимость изготовления шлифов, особенно из песчано-глинистых пород, диктуется тем, что в проходящем ультрафиолетовом свете удается изучать взаимоотношения нелюминесцирующих и слабо люминесцирующих битуминозных веществ с минеральной частью породы.

Преимуществом аншлифов является простота их изготовления. В отраженном ультрафиолетовом свете, кроме того, лучше различимы наиболее обогащенные углеводородами составляющие битуминозного вещества. Поэтому в аншлифах можно наблюдать характер распределения (в трещинах, кавернах и т. д.) и следы миграции таких веществ. Битуминозное вещество, обедненное углеводородами, в отраженном свете плохо различимо, особенно если оно содержится в глинистых и песчано-глинистых породах. Неразлично в большинстве случаев в отраженном свете первичное органическое вещество пород, находящееся в дисперсно-рассеянном состоянии или в виде сгустков, а также углефицированные и гелифицированные растительные остатки.

Таким образом, исследования шлифов и аншлифов дополняют друг друга, и поэтому должны использоваться одновременно.

Применяемые для изготовления шлифов клеящие вещества должны отвечать следующим условиям:

- 1) не иметь собственной люминесценции;
- 2) не быть растворителями по отношению к битуминозным веществам;
- 3) слабо растворяться (или совсем не растворяться) в воде;
- 4) сохраняться без изменения при длительном хранении;
- 5) проявлять клеящее свойство без подогрева.

В качестве клея в настоящее время используются силикатный клей (жидкое стекло) [Елизарова, Колпенский, Карманов, 1962], фотожелатина [Колпенский, 1958а, б] и раствор полибутилметакрилата в ксилоле или параксилоле [Баранова, Билалова, 1961]. Ни один из них не отвечает полностью необходимым условиям.

Фотожелатина набухает в воде и отличается сложностью технологии наклеивания образца, силикатный клей при длительном хранении растрескивается. Ксилол, применяемый для растворения полибутилметакрилата, является хорошим растворителем для легких фракций битумоида, вследствие чего наименее пригоден для изготовления шлифов. Поэтому каждое из упомянутых клеящих веществ надо употреблять с учетом их свойств.

Для большей устойчивости коллоида в силикатный клей можно добавить 5% глицерина, предварительно очищенного от люминесцирующих примесей. Шлифы, изготовленные на этом клее, лучше

хранить в плотно закрытом сосуде для сохранения постоянной влажности воздуха. Раствор полибутилметакрилата в ксилоле может применяться для изучения глинистых пород с малым содержанием легкоподвижных фракций.

Наиболее широкое применение в настоящее время имеет силикатный клей (жидкое стекло).

Для приготовления шлифов кусок горной породы распиливается на станке на две части (желательно поперек напластования); одна из них используется для приготовления петрографического шлифа на канадском бальзаме, а другая, являющаяся как бы ее зеркальным отражением, наклеивается на предметное стекло нелюминесцирующим клеем. После того как клей высохнет, шлиф стачивается на шлифовальном станке с обычным числом оборотов и применением обычных абразивов. В случае применения силикатного клея или фотожелатины металлический круг и абразив лишь слегка смачиваются водой во избежание набухания клея.

Доводка шлифов производится с помощью мелких абразивов на стекле без применения воды и на сукне. Окончательная толщина шлифа зависит от свойств породы. Шлифы из известняков и других крепких пород можно доводить до толщины $\sim 0,05$ — $0,1$ мм. Более тонкая доводка не рекомендуется, так как в тонкой пленке битумоид мало заметен. Шлифы для люминесцентной микроскопии делаются без покровных стекол.

Слабые породы или слоистые глины перед обработкой обклеиваются полоской бумаги, пропитанной силикатным клеем. В случае выкрашивания породы поверхность заготовки или шлифа смазывается силикатным клеем, высушивается, а затем снова стачивается. В случае очень рыхлых пород такую операцию приходится повторять.

Для быстро набухающих пород (рыхлые песчаники и глины), чтобы избежать расползания образца, применяется только способ сухой обработки [Елизарова, Колпенский, Карманов, 1962]. Порода пришлифовывается на корундовом или наждачном кругах вручную или на станке с малым числом оборотов без добавления воды и шлифовального порошка. Доводка шлифа производится на стекле мелкими абразивами.

При изготовлении аншлифов образцы пород пришлифовываются на металлическом диске с помощью шлифовального порошка и промываются водой. Пришлифованная поверхность полируется на стекле и сукне. Слабые породы и слоистые глины перед шлифованием обклеиваются полоской бумаги, пропитанной клеем, для предохранения от разрушения образца. Рыхлые породы перед шлифованием можно погружать в силикатный клей на 1—2 суток для цементации.

Методические приемы исследования битуминозных веществ

Исследование битумоидов с помощью люминесцентного микроскопа состоит из ряда приемов, следующих друг за другом в определенном порядке.

1. При отборе образцов на люминесцентно-микроскопические исследования необходимо провести просмотр образцов под люминесцентной лампой и выполнить капельно-люминесцентный анализ. Это позволит установить содержание битуминозного вещества в образцах и определить битуминозную текстуру породы. Кроме того, это дает возможность выделить для люминесцентно-микроскопического изучения макроскопически интересные участки пород (трещины, каверны, остатки фауны, контакты литологически различных пород и т. д.). Однако такого просмотра образцов недостаточно для отбора их на микроскопические исследования, так как нередко встречаются очень интересные битуминозные текстуры и структуры битуминозных участков, совершенно неразличимые макроскопически. Поэтому отбор образцов должен проводиться в общем порядке, как это описано для проведения люминесцентно-битуминологических анализов.

Образцы должны отбираться также с учетом качественного состава битуминозного вещества. Поэтому отбору образцов должен предшествовать общий люминесцентно-битуминологический анализ.

2. Из образцов горных пород, отобранных для люминесцентно-микроскопических исследований, готовятся прозрачные шлифы или аншлифы (последние, главным образом, в случае карбонатных пород) одним из возможных способов, описанных выше.

3. Параллельно из этого же куска породы готовятся обычные петрографические шлифы, необходимые для изучения минеральной части породы.

4. Шлифы и аншлифы тщательно просматриваются под люминесцентным микроскопом сначала в проходящих, а затем в отраженных ультрафиолетовых лучах.

В проходящих ультрафиолетовых лучах в пределах шлифа отмечается наличие и распределение нелюминесцирующих и слабо люминесцирующих органических остатков и люминесцирующих компонентов битуминозных веществ, главным образом, более тяжелого качественного состава.

В отраженных ультрафиолетовых лучах более четко фиксируется распределение углеродородных компонентов битуминозного вещества. Сочетание тех и других приемов наблюдения позволяет более полно охарактеризовать битуминозное вещество породы в целом.

Макроскопическое и микроскопическое описание, данные о качественном составе битуминозных веществ, а также описание их свечения, наблюдаемого под люминесцентным микроскопом, заносятся в специальный журнал (приложение 6).

5. В результате этого просмотра проводится сопоставление наблюдаемого с помощью микроскопа количества (по интенсивности свечения) и качества (по цвету люминесценции) битуминозных веществ с количеством и качественным составом по данным люминесцентно-битуминологических анализов, а также сопоставление характера распределения битуминозных веществ и составляющих их компонентов с минералогическим составом и структурными особенностями

пород. Эти сопоставления могут помочь в решении вопросов о сингенетичности или эпигенетичности битуминозных веществ с вмещающими их горными породами, о следах миграции битумоидов, о последовательности заполнения битумоидами коллекторов и т. п. Однако такие вопросы невозможно решать по одному — двум шлифам. Необходима серия специально подобранных шлифов с обязательным привлечением других геологических и геохимических методов изучения района.

Изображение результатов наблюдения

Изучение люминесценции битуминозных веществ горных пород под люминесцентным микроскопом желателно сопровождать фотографированием шлифов и аншлифов или их зарисовками. Координаты наиболее интересных участков шлифа, подлежащих фотографированию, фиксируются с помощью нониусов препаратоводителя (например: трещина в породе — $90,1 \times 8,3$; фауна — $88,4 \times 5,2$ и т. п.). Для фотографирования люминесцентные микроскопы имеют специальные устройства — трехпольные фотографические камеры или приспособления для крепления камеры фотоаппарата или микрофотонасадки. С помощью этих устройств можно получать черно-белые негативы на фотопластинке или пленке, а также снимки и негативы на цветной пленке [Ожгихина, Овчинникова, 1958]. В качестве фотоматериалов применяется цветная негативная пленка ДС-2 и бумага «фотоцвет». Режим обработки и рецептура для фотоэмульсии и фотобумаги обычные, применяемые в цветной фотографии. При цветном фотографировании люминесценции битуминозных веществ под микроскопом необходимо очень тщательное корректирование цветных отпечатков с помощью комбинаций цветных фильтров.

Значительно проще и быстрее делать микрофотографии в черно-белом изображении, затем эти снимки раскрашивать специальными красками для фотоснимков. Раскрашивание снимков должно контролироваться повторными наблюдениями люминесценции шлифов под люминесцентным микроскопом. Для фотографирования шлифов в проходящем и отраженном свете берут обычную пленку «Изопанхром» с возможно большей чувствительностью (250 или 130 единиц ГОСТ). Экспозиция при фотографировании зависит от интенсивности люминесценции образца.

Как схематичное изображение объекта исследований применяется способ зарисовки люминесценции битуминозных веществ, наблюдаемой с помощью люминесцентного микроскопа (рис. 10). Однако для этого необходимы специальные навыки. Этот способ менее объективен, чем раскрытка черно-белых микрофотографий, так как на них хорошо выявляются контуры люминесцирующих зон, а также видны трещины, каверны, зерна пород, фауна и прочее, которые раскрасить менее сложно, чем нарисовать.

Для демонстрации получаемых результатов люминесцентно-микроскопических исследований можно применять цветные диапозитивы

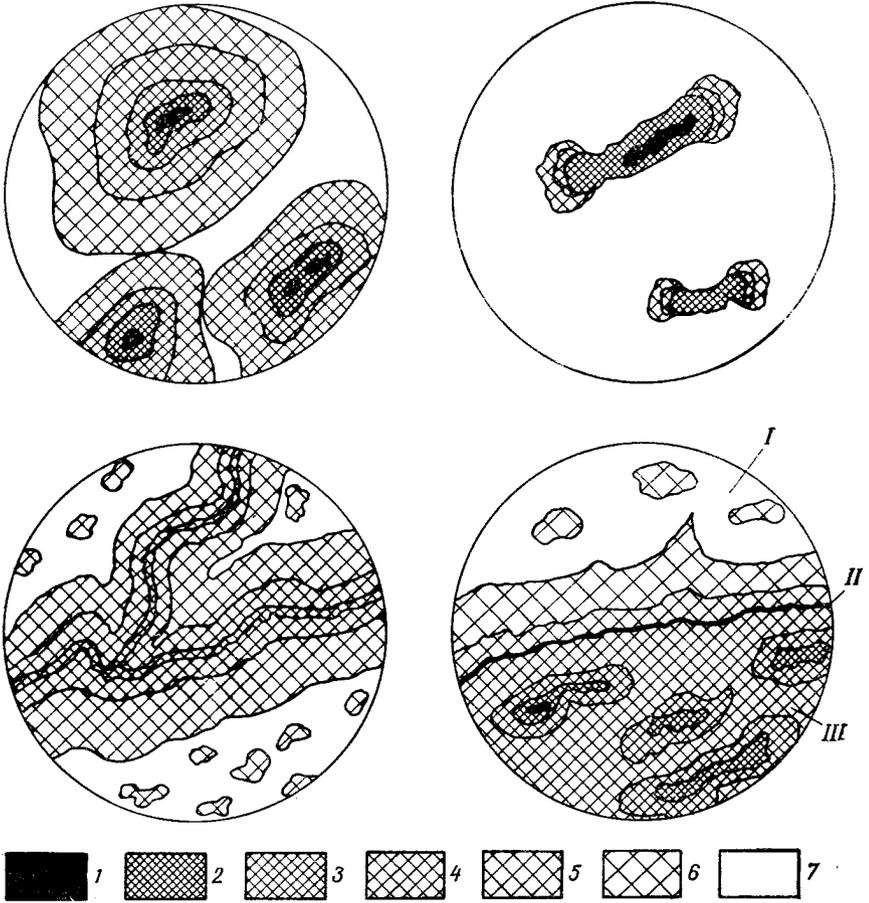


Рис. 10. Проходящий свет.

1 — черная зона, с подсветом золотистая (пирит); 2 — темно-коричневая зона, почти черная (сгусток органического вещества); 3 — коричневая зона (смолисто-асфальтеновый битумоид); 4 — светло-коричневая зона (смолистый битумоид); 5 — желтая зона (маслянисто-смолистый битумоид); 6 — светло-желтая зона (маслянистый битумоид); 7 — нелюминесцирующая зона.

I — гипс, II — граница гипса и доломита, III — доломит.

тивы (на обратимой цветной пленке «Агфа Колор»), которые затем можно демонстрировать с помощью эпидиаскопа. Цветные диапозитивы значительно точнее передают цвета люминесценции битуминозных веществ, чем цветное фотографирование.

Некоторые замечания к интерпретации результатов

Интерпретация результатов люминесцентно-микроскопических исследований возможна лишь на большом фактическом материале при выполнении целой серии многочисленных наблюдений. При решении каждой конкретной задачи с помощью люминесцентно-микроскопического изучения битуминозных веществ нельзя заранее предусмотреть все возможные способы интерпретации результатов наблюдений. Они не должны рассматриваться в отрыве от конкретной геологической обстановки изучаемого района и результатов, получаемых с помощью других методов. Установление закономерностей в распределении битуминозных веществ в горных породах возможно лишь в том случае, если при этом охарактеризован как минералогический состав, так и физические свойства горных пород, вмещающих эти вещества. С помощью люминесцентно-микроскопических наблюдений могут решаться вопросы об изменении, перемещении и преобразовании битуминозных веществ в горных породах. Если изучается распределение битуминозных веществ в горных породах, обнажающихся на поверхности в пределах какой-то площади, то важно изучить процессы окисления и изменения битуминозных веществ. В районах с предполагаемыми нефтяными месторождениями на этом фоне могут обнаружиться аномалии, выражающиеся в повышенном содержании эпигенетичных битуминозных веществ.

По разрезам, вскрывающим толщи горных пород, покрывающих нефтяные залежи, с помощью люминесцентного микроскопа могут быть выявлены специфические формы распределения битуминозных веществ (битуминозные микротекстуры и структуры битуминозных участков), характерные для первичных ореолов рассеивания.

Если изучаются нефтематеринские породы [Клевец, 1960; Колпенский, 1958б], то очень важно оценить количество остаточного органического вещества и степень его метаморфизма, а также количество присутствующих в породах углеводородных компонентов и масштабы их миграции.

Если изучаются трещиноватые породы как возможные коллекторы для залежей нефти, то с помощью люминесцентной микроскопии можно установить последовательность образования трещин в зависимости от выполнения их теми или иными минералами или битуминозным веществом. Окончательные выводы проведенных исследований могут быть даны в узком и широком плане. В узком плане это означает решение конкретной задачи по характеристике состава, содержания и особенностей распределения битуминозных веществ в изучаемых стратиграфических комплексах пород. В широком плане интерпретация полученных результатов должна иметь целью выяснение геохимической роли битуминозного вещества в изучаемом комплексе отложений и решение вопроса его происхождения.

Необходимое оборудование для люминесцентно-микроскопических исследований

1. Люминесцентный микроскоп (например, марки МЛ-2) с полным комплектом принадлежностей к нему и фотоаппаратом для микрофотографирования.
2. Поляризационный микроскоп.
3. Бинокулярная лупа.
4. Полное оборудование и набор реактивов фотолаборатории для проявления и печатания черно-белых и цветных снимков.
5. Пленки цветные для диапозитивов (желательно «Агфа Кольор»).
6. Набор анилиновых красок для раскрашивания фотоснимков.
7. Силикатный клей (жидкое стекло).
8. Предметные стекла для наклеивания шлифов.
9. Шлифовальный станок (желательно с малым числом оборотов).
10. Набор наждачных кругов разных марок.
11. Набор наждачной бумаги разных марок.
12. Абразивные порошки (номера: 180, 40, 14, 7).
13. Окись хрома для полировки аншлифов и шлифов.
14. Сукно.
15. Коробки для шлифов.

МЕТОДИКА ТОНКОСТРУКТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НЕФТЕЙ, БИТУМОИДОВ И ИХ ФРАКЦИЙ

В нефтях и битумоидах имеются соединения, обладающие интенсивной люминесценцией и характерными спектрами, по которым эти вещества можно обнаруживать даже в сложных смесях. К числу таких соединений относятся ароматические углеводороды, их алкильные производные, некоторые гетероциклические и дифенилполиеновые углеводороды и т. д. Спектры люминесценции (так же как и спектры поглощения) этих веществ при обычных условиях состоят из полос, расположение и вид которых характерны для индивидуальных соединений.

В условиях низких температур и в определенных растворителях в спектрах этих веществ проявляется тонкая структура, полосы люминесценции распадаются на серии узких линий. Спектр приобретает линейчатый характер, напоминая эмиссионные спектры в атомной спектроскопии. Число, расположение и относительные интенсивности линий люминесценции характерны для каждого индивидуального соединения, что дает возможность пользоваться этими спектрами для анализа.

Метод тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии основан на так называемом эффекте Э. В. Шпольского [Шпольский, 1960;

Шпольский, Климова, Персонов, 1962]. Это явление связано с тем, что молекулы исследуемого вещества, внедренные в кристаллическую решетку растворителя, находятся в состоянии так называемого ориентированного газа. Благодаря отсутствию в этих условиях вращений и малому взаимодействию между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя спектр становится дискретным. Возбужденные молекулы находятся далеко друг от друга, сильные взаимодействия, вызывающие в обычных условиях размывание полос, снимаются, и молекулы отчетливо обнаруживают свои электронные и колебательные состояния.

Тонкоструктурные спектры строго индивидуальны и специфичны, анализ смесей с их помощью чувствителен и селективен. Благодаря

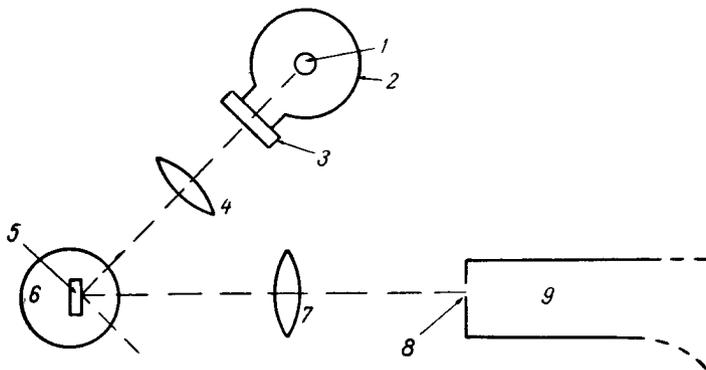


Рис. 11. Схема фотографической установки.

1 — ртутно-кварцевая лампа; 2 — кожух; 3 — светофильтр; 4 и 7 — линзы; 5 — кювета; 6 — сосуд Дюара; 8 — щель; 9 — спектрограф.

тонкости линий и характерности спектров присутствие того или иного углеводорода даже в сложных многокомпонентных смесях может устанавливаться с полной определенностью [Шпольский, Персонов, 1962].

Для изучения тонкоструктурных спектров люминесценции можно применять как фотографические, так и фотоэлектрические методы. Схема фотографической установки приведена на рис. 11. Возбуждение люминесценции производится с помощью ртутно-кварцевой лампы типа ПРК (или СВДШ), помещенной в металлический кожух с естественной вентиляцией. В случае применения более мощных ламп (СВДШ или ДРШ) необходимо ставить вентилятор для охлаждения кожуха, так как он сильно нагревается.

Излучение лампы проходит через светофильтр и фокусирующую линзу. Для полициклических ароматических углеводородов (с числом колец большим двух) обычно применяется возбуждение ближними ультрафиолетовыми лучами (300—400 *мкм*). Группа ртутных линий с максимумом около 365 *мкм* выделяется кобальто-никелевым фильтром

(фильтр Вуда) типа УФС-3. Иногда применяется фильтр, выделяющий группу линий 436 *мк* (фильтр типа СС — синее стекло).

Фокусирующая линза должна отбрасывать изображение светящейся нити ртутно-кварцевой лампы на поверхность исследуемого объекта. Для этой цели можно применять линзу с диаметром 4—6 *см* и фокусным расстоянием 3—5 *см*. Удобнее всего располагать линзу на двойном фокусном расстоянии от лампы. Тогда на таком же расстоянии от линзы помещается кювета с исследуемым раствором.

Как видно из рис. 11, луч возбуждающего света попадает на переднюю стенку кюветы, составляя угол $\sim 45^\circ$ с оптической осью установки (направление от кюветы к входной щели спектрального прибора). При таком расположении уменьшается влияние искажающих факторов, связанных с поглощением света люминесценции в самом растворе (реабсорбция).

В качестве кювет для получения спектров замороженных растворов можно применять стеклянные трубочки с запаянным концом (типа длинных узких пробирок) или специальные кюветы лопаткообразной формы. Такие кюветы изготавливаются стеклодувами по заказу.

Кювета с налитым в нее исследуемым раствором погружается в жидкий азот в сосуде Дюара. Так как освещение и наблюдение ведутся через боковую стенку сосуда, то он не должен иметь внутреннего серебрения. Такие прозрачные стеклянные сосуды Дюара приходится заказывать в стеклодувных мастерских; можно также покупать обычные сосуды Дюара с серебрением (для термосов), отпаявать «сосок», заливать внутрь азотную кислоту для уничтожения слоя серебра и после соответствующей промывки, высушивания и откачки вновь их запаивать.

Для замораживания растворов рекомендуется применять жидкий азот (температура кипения -196°C), а не жидкий воздух, так как последний взрывоопасен (по мере испарения жидкий воздух обогащается кислородом).

При правильной установке осветителя на поверхности исследуемого раствора возникает сильно люминесцирующая полоска или пятно, изображение которого должно попасть на щель спектрального прибора. Это осуществляется с помощью второй линзы 7, размеры и фокусное расстояние которой могут быть примерно такими же, как и у линзы 4. Кювета с исследуемым раствором должна фиксироваться с помощью соответствующего держателя так, чтобы наиболее яркая часть светящегося пятна находилась на продолжении оптической оси спектрального прибора.

Если исследуемые спектры расположены в видимой области (380—750 *мк*), то для съемки можно применять любые спектрографы со стеклянной оптикой, например, ИСП-51 или ИСП-53, со средней камерой.

При необходимости можно использовать и кварцевые спектрографы ИСП-22 или ИСП-28, Хильгера (средний), Бауша и Ломба (средний), но дисперсия в видимой области у этих приборов невелика, что затрудняет расшифровку спектров.

Недостатком приборов ИСП-51 (ИСП-53) является сильное ослабление спектра вблизи 400 мк.

После того как все детали установки вчерне поставлены на соответствующие места, убирают линзы 4 и 7, наливают в кювету какой-нибудь сильно люминесцирующий раствор и передвигают держатель с кюветой, наблюдая за светящимся пятном визуально (при вынутой кассете) через прорез фотокамеры спектрографа (без окуляра). Фиксируют кювету в правильном положении, то есть таком, при котором изображение люминесцирующей кюветы будет видно глазом посредине объектива камеры спектрографа.

Затем помещают линзу 4 на двойном фокусном расстоянии от кюветы и закрепляют ее так, чтобы направление от лампы к кювете составляло с оптической осью спектрографа угол $\sim 45^\circ$. Двигают кожух с лампой до тех пор, пока на поверхности люминесцирующего раствора (посредине кюветы) появится светящаяся полоса или пятно. Добившись этого, проверяют глазом, находится ли светящееся пятно в центре объектива камеры, и слегка поправляют положение кюветы, если оно смещено. После этого, установив линзу 7 и двигая ее вдоль оптической оси, нужно спроектировать изображение светящегося пятна кюветы на щель спектрографа. Выгоднее всего помещать линзу 7 на двойном фокусном расстоянии от кюветы и щели. Помещая линзу ближе к кювете, мы охватываем больший телесный угол света люминесценции, но проигрываем в освещенности щели, так как на щель отбрасывается увеличенное изображение светящегося пятна, а при большем приближении линзы к щели — наоборот. При этом следует учитывать, что при расстоянии от щели прибора до поверхности кюветы, меньшем четырехкратного фокусного расстояния линзы, четкого изображения светящегося пятна не получается ни при каком положении линзы.

При правильном расположении линзы относительно кюветы и щели прибора объектив фотокамеры (при наблюдении через прорез камеры) должен казаться равномерно заполненным светом.

Фотографирование спектров

Для съемки спектров люминесценции в видимой области можно использовать пластинки или пленки высокой и высшей чувствительности (панхроматические или изопанхроматические).

Из имеющихся марок можно рекомендовать фотопластинки «Панхром», «для научных целей» (чувствительность 130 или 180 единиц ГОСТ); фотопластинки «для научных целей» типа СП-2; фотопленку плоскую «Изопанхром» (нормальная, 9×12 , 180 единиц ГОСТ).

Продолжительность экспозиции зависит от яркости люминесценции исследуемого объекта, правильного расположения оптических частей установки, ширины щели, светосилы спектрального прибора и чувствительности пластинок. Для оценки величины экспозиции делают пробный снимок типичного объекта (из серии исследуемых растворов) с выдержками 0,5; 1; 3; 9 и 27 мин и выбирают нужные.

Если даже при больших экспозициях получается недодержка, то нужно слегка расширить щель, улучшить юстировку оптической части установки, заменить источник возбуждения более мощным и перейти на фотопластинки (пленки) более высокой чувствительности. Увеличение длительности экспозиции более 30—60 мин при массовой работе нежелательно, но при необходимости можно снимать отдельные объекты и по нескольку десятков часов.

Проявление и фиксирование следует стандартизировать, т. е. пользоваться стандартными проявителем и фиксажем. Температуры растворов должны быть близки к указанным в рецепте. Необходимо также следить за тщательностью промывки. При сушке следует остерегаться пыли. Ускоренная сушка с помощью спирта или вентилятора не рекомендуется.

Растворители. Как уже говорилось, многие ароматические полициклические углеводороды дают тонкую структуру спектров люминесценции при замораживании их растворов в парафиновых углеводородах с прямой цепью типа *n*-гексана, *n*-гептана и других. Как правило, наиболее четко эффект тонкой структуры проявляется в тех случаях, когда размеры молекулы исследуемого углеводорода близки к размерам элементарной ячейки в кристаллической решетке растворителя. Так, например, перилен дает спектр с тонкой структурой, начиная с *n*-гексана; дибензпирен — с *n*-октана и т. д.

Применяемые растворители следует проверять на чистоту. Они должны быть бесцветными, прозрачными, не должны люминесцировать и т. д. Кюветы следует тщательно мыть сильными растворителями (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ) до отсутствия следов люминесценции. В случае ответственных съемок (при которых, например, хотят открыть малейшие следы полициклической ароматики в данной фракции) лучше для съемки взять хорошо промытую новую кювету или свежую пробирку.

Фокусировка спектрографа может осуществляться по линиям ртутной дуги. Для этого можно использовать лампы ПРК, но не СВДШ и ДРШ, так как в этих лампах линии ртути расширены.

Для фокусирования убирают светофильтр, кювету закрывают куском бумаги и снимают несколько спектров ртути при разных положениях фокусирующего барабана спектрографа. Если прибор правильно собран, то полученные данные совпадают с рекомендациями в описании.

Определение длин волн линий в спектрах люминесценции (упрощенный способ)

По снятым линиям ртутной дуги строится градуировочный график. По оси абсцисс, например, откладываются длины волн ртутных линий, а по оси ординат — расстояния каждой линии от нулевой. В качестве нулевой линии можно взять одну из линий ртутного

спектра, например линию 404 мкм, которая обычно получается и на спектрах исследуемых веществ, так как фильтр УФС-3 в слабой степени пропускает эти длины волн. Расстояния от выбранной линии отсчета промеряются на измерительном микроскопе или компараторе. Если пользоваться для наводки на середину линии окулярным крестом нитей, то его следует поставить под углом $\sim 45^\circ$ к линии спектра. При таком положении гораздо более четко видно совмещение креста нитей с серединой линии или полосы. Промерив положение какой-либо линии в исследуемом спектре, с помощью графика можно определить длину волны.

Определение длин волн по спектру сравнения

Для более точных измерений применяется сравнение исследуемого спектра с известным линейчатым спектром, например, со спектром железной дуги, или искры. Для этих целей Fe-электроды, питаемые от дугового генератора ДГ-1 (или ДГ-2), помещаются на подвижном штативе перед щелью или сбоку от оптической оси спектрографа. В последнем случае перед щелью нужно ставить зеркальце или призмочку, с помощью которых можно направить лучи на щель спектрального прибора, не трогая основной установки. Снимать спектр сравнения следует сверху и снизу исследуемого спектра, что осуществляется с помощью диафрагмы Гартмана, так чтобы не передвигать фотопластинку (диафрагма Гартмана перемещается перед щелью спектрографа, открывая разные ее участки по высоте). Если щель раскрывается несимметрично, то при съемке исследуемого спектра и спектра сравнения лучше не менять ширину щели.

Для определения длин волн исследуемой линии по линиям спектра железной дуги нужно на компараторе промерить расстояние между линиями Fe, ближайшими к данной линии, и расстояние от одной из этих линий до исследуемой. Искомая длина волны находится путем линейной интерполяции. Если линии далеки друг от друга, то интерполяция ведется с применением более точных методов (по формуле Гартмана).

Идентификация индивидуальных соединений по спектру люминесценции (качественный анализ)

Если в исследуемом спектре обнаруживаются полосы или линии люминесценции, то, измерив их длины волн, можно сопоставить полученные данные со спектрами люминесценции известных соединений. Нахождение наиболее интенсивных линий какого-либо индивидуального соединения в исследуемом спектре указывает на возможное присутствие данного соединения. Если совпадают лишь две-три главные линии, то идентификацию следует подтвердить какими-либо дополнительными опытами. Например, спектры многих ароматических углеводородов имеют характерные особенности в разных растворителях. Проводя дополнительные съемки в других растворителях,

можно убедиться в правильности расшифровки спектра. Иногда можно обратиться к спектру флуоресценции. Так, например, коронен имеет сильную флуоресценцию в желто-зеленой части спектра. Если в исследуемом спектре имеются следы его главных линий флуоресценции, то, сфотографировав исследуемый объект с большей экспозицией, можно получить следы главной линии флуоресценции коронена и таким образом убедиться в правильности анализа.

Для быстрой расшифровки удобно пользоваться набором снимков спектров люминесценции различных соединений (рис. 12). Отпечаток

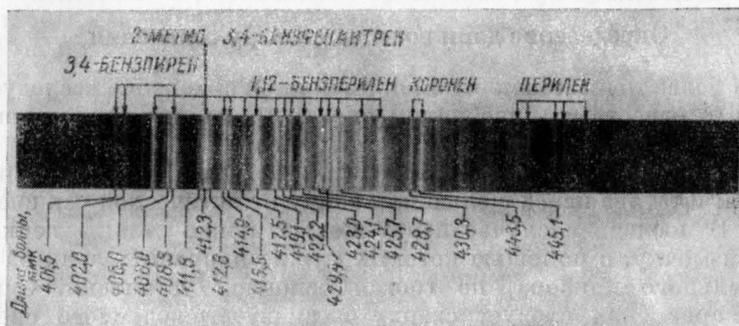


Рис. 12. Пример расшифровки спектра люминесценции типичной нефтено-ароматической фракции битумоида.

спектра исследуемого вещества (в том же масштабе) просто совмещается со спектрами известных веществ. В случае правильной идентификации хорошо видно не только совпадение главных линий, но и отыскиваются более слабые линии, не замеченные вначале.

Спектры чистых индивидуальных соединений можно найти в литературе — в обзорных статьях и отдельных сообщениях [Ильина, 1963; Ильина, Персонов, 1960, 1962; Болотникова, Гобов, 1963; Нурмухамедов, Попова, Докунихин, 1960]. Атласов тонкоструктурных спектров люминесценции пока не имеется.

Применение тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии в исследованиях нефтей и битумоидов

Изложенная выше методика применима для обнаружения присутствия ароматических полициклических углеводородов (или их гетероциклических аналогов) в составе нефтей и битумоидов.

Большие относительные концентрации ароматических углеводородов могут быть обнаружены этим методом прямо в хлороформных экстрактах из образцов пород. Для этого измельченные образцы (навеска 2 г) заливаются хлороформом (5 мл) и сутки настаиваются без нагрева при эпизодическом встряхивании. При желании полученные экстракты подвергаются фотометрированию с целью получе-

ния характеристики их по интенсивности и цвету люминесценции, а затем из нихготавливаются капиллярные вытяжки. После высушивания (удаления хлороформа) люминесцирующие зоны капиллярных вытяжек вырезаются и помещаются в кюветы или пробирки с 1—2 мл *n*-гексана (чистый нелюминесцирующий *n*-гексан), которые и подвергаются съемке. На рис. 13 приведены примеры спектров таких образцов (из скв. 17 и 28 Байда-Чатма и скв. 2 Гомбори),

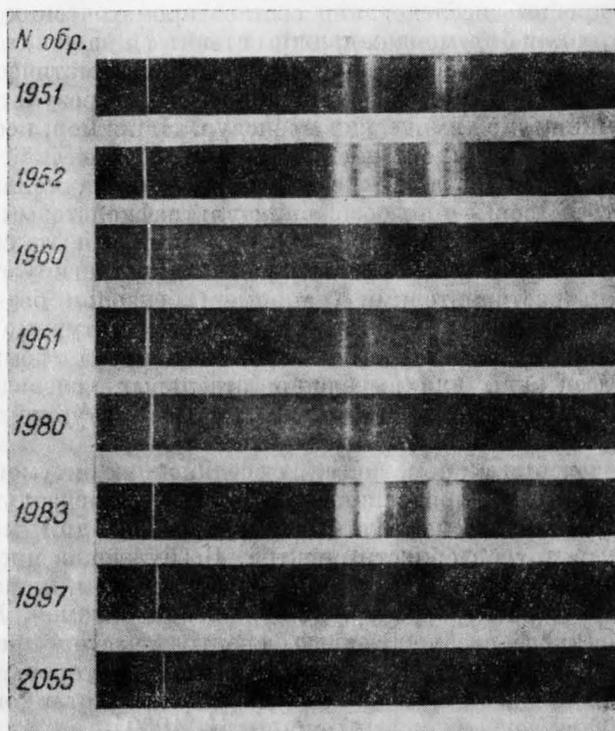


Рис. 13. Примеры спектров образцов, содержащих ароматические углеводороды.

на которых видны четкие линии ароматических углеводородов (например перилена, спектр обр. 1983). Породы, содержащие битумоид с повышенным содержанием того или иного ароматического углеводорода, могут проследиваться от разреза к разрезу, что используется при корреляции пластов.

Более четко состав тяжелых ароматических углеводородов в битумоидах можно установить по съемкам тонкоструктурных спектров масляных фракций, выделенных, например, по методу Маркуссона. В этом случае небольшое количество исследуемой фракции растворяется в *n*-гексана. При сопоставлении серии образцов необходимо

выдерживать определенную концентрацию растворов (например, брать 5 мг масла на 2 мл гексана, что составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ г/мл).

Такие же исследования можно производить и с масляными фракциями нефтей. Сопоставление состава тяжелых ароматических углеводородов в маслах нефтей и битумоидов одних и тех же разрезов может помочь проследить генетические связи последних, что бывает полезно для выяснения закономерностей формирования нефтяных месторождений или для более широких обобщений.

Более подробные исследования состава ароматических углеводородов в нефтях или битумоидах должны ставиться на узких фракциях масляной части (например, фракции нафтеново-ароматических углеводородов). Следует отметить, что наиболее ясные результаты получаются при минимуме химических процедур. Например, исследуемый битумоид наносится на силикагель хроматографической колонки, хроматографирование ведется до тех пор, пока на колонке будут вырисовываться «зоны» при освещении ультрафиолетовыми лучами, затем хроматографирование прекращают и «выскребают» силикагель с адсорбированными на нем углеводородами, экстрагируют их соответствующими растворителями (например, бензолом без нагрева), переводят в *n*-гексан и снимают их тонкоструктурные спектры. Методы бумажной хроматографии и «тонкослойной» хроматографии наиболее эффективны для выделения отдельных углеводородов из смеси и идентификации их методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии.

Для определения в ароматических соединениях битумов и нефтей ароматических углеводородов с небольшим числом бензольных колец (производные бензола, нафталина, фенантрена и др.) необходимо вести работу в другой области спектра. Возбуждение производится ртутными линиями 313 или 256 мк. Кюветы, дюары, линзы должны быть из кварца, спектрографы — с кварцевой оптикой. Выделение нужных участков возбуждающего спектра часто производится с помощью светосильных кварцевых монохроматоров. Описание методики можно найти в отдельных статьях [Болотникова, Гобов, 1963; Нурмухамедов, Попова, Докунихин, 1960].

МЕТОДИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА НЕФТЕЙ

Применение различных методов исследований нефтей диктуется теми задачами, которые приходится решать геологу при поисках и разведке нефтяных месторождений.

Геохимические исследования нефтей чаще всего ставятся с целью изучения характера изменения нефтей в пределах залежи, изменения свойств нефтей по разрезу месторождения и характеристики нефтей разновозрастных горизонтов и закономерностей их изменения в пределах отдельных тектонических зон и крупных тектонических элементов.

Решение указанных выше вопросов проводится несколькими этапами, на каждом из которых применяются определенные методы анализа, дающие возможность всесторонне изучить нефть с разной степенью точности и детальности.

Первый этап исследований позволяет выявить тенденции в изменении свойств нефтей, второй — изучить направленность выявленных изменений и третий — изучить причины, вызвавшие эти изменения.

На первом и втором этапах исследований обычно применяются люминесцентные и люминесцентно-спектральные исследования, а на третьем используются детальные химические исследования и анализ геологической обстановки.

Люминесцентные методы исследований нефтей позволяют судить о характере смолисто-асфальтеновой части нефти, но поскольку эта часть нефтей закономерно связана с основной углеводородной частью, то в конечном итоге люминесцентная характеристика является отображением (в первом приближении) состава нефти в целом.

О характере изменений нефтей в пласте трудно судить по единичным пробам.

Известно, что в пределах одной и той же залежи нефть не везде имеет один и тот же состав. Выявить характер изменения нефтей в различных частях пласта можно лишь на основании большого числа проб нефти, отобранных в различных частях залежи. Применение люминесцентного анализа позволяет быстро проанализировать большое количество образцов нефти.

Комплекс люминесцентных и люминесцентно-спектральных исследований нефтей состоит из следующих последовательно выполняемых анализов: 1) метода «капли»; 2) капиллярного анализа; 3) фотометрирования; 4) люминесцентно-спектрального анализа; 5) люминесцентно-компонентного анализа.

На первом этапе все исследуемые нефти обычно подвергаются исследованию по методу «капли», по данным которого они подразделяются на ряд типов с близкими характеристиками. Затем ряд проб из каждого типа подвергается капиллярному анализу и фотометрированию, на основании которого выделенные типы нефтей уточняются.

В дальнейшем из каждого типа выбирается по одной пробе нефти, которая является эталонной для типа. Данная нефть подвергается люминесцентно-спектральным исследованиям (снимается спектр люминесценции) и выполняется люминесцентно-компонентный анализ. При необходимости более детальной характеристики эта же проба передается на химический анализ — фракционный, углеводородный и т. д.

Люминесцентные исследования нефтей состоят из трех этапов: отбора проб нефти, анализа нефти и интерпретации результатов.

Отбор проб нефти для исследований необходимо проводить следующим образом. По буровым и эксплуатационным документам устанавливаются скважины, отбирающие нефть только из какого-нибудь одного пласта. Пробы нефти следует брать только

из этих скважин. Скважины, эксплуатирующие 2 и более пласта, для отбора образцов непригодны.

Отбирать нефть лучше всего на глубине специальным пробоотборником, который позволяет сохранить пластовые условия. Пробоотборник опускается до интервала перфорации. Однако в случаях, когда это невозможно, приходится прибегать к отбору из крана на «струне» (трубе), идущей от скважины к танкам (бакам). При этом перед отбором пробы из крана выпускается некоторое количество нефти, чтобы получить наиболее свежую пробу. Отбор проб из отстойников и сводных резервуаров производить не рекомендуется. Пробы нефти отбираются в чистую фарфоровую кружку, из которой нефть затем переливается в чистую темную стеклянную бутылку, которая закрывается корковой пробкой и заливается мendeleevской замазкой. До анализа отобранные пробы нефти хранятся в темном прохладном месте.

Х о д а н а л и з а. Люминесцентный анализ нефти желательно проводить сразу же после отбора, сократив до минимума время между отбором и анализом.

Метод «капли» проводится одновременно для всех отобранных проб. Чистой стеклянной палочкой капля нефти наносится на фильтровальную бумагу (удобнее круглый фильтр). После просыхания капли, фильтровальная бумага просматривается в ультрафиолетовых лучах. При просмотре отмечается цвет люминесценции пятна, наличие в центре темной зоны, цвет и характер окантовки пятна. В зависимости от соотношения в нефти смолисто-асфальтеновых компонентов и легких фракций цвет люминесценции пятна и окантовка его будут различны. Для тяжелых нефтей с большим содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и небольшим выходом легких фракций пятно характеризуется темными цветами люминесценции — темно-коричневым, коричневым, оранжево-коричневым. Пятна таких нефтей обычно или не имеют окантовки, или ограничены по краю тонкой светло-желтой полоской.

Уменьшение смолисто-асфальтеновых компонентов в нефти сопровождается изменением цвета люминесценции пятна от оранжевого до светло-желтого и беловато-голубого (последнее — для легких малосмолистых светлых нефтей). Соответственно окантовка пятна приобретает белое или голубовато-синее свечение и сама кайма становится все более и более широкой.

Наличие твердых парафинов в нефти фиксируется по темной зоне в центре пятна, наблюдаемой как при дневном свете, так и в ультрафиолетовых лучах.

Капиллярный анализ. При капиллярном анализе исследуется нефть не в чистом виде, как при методе «капли», а в виде растворов нефти в хлороформе, начиная с 1%, с последующим разбавлением вдвое (всего шесть растворов — «веер», по В. Н. Флоровской).

Для проведения одного анализа нефти необходимо приготовить бюкс, мерный цилиндр на 10 мл и 11 стандартных стаканчиков ($d = 4,0$ см, $h = 5,0$ см).

Стаканчики заранее необходимо установить на штатив, опустив в них стандартные полоски фильтровальной бумаги (длина 20,0 см, ширина 0,7 см).

Посуда должна быть чистой, проверенной под лампой КР-1Н или ЛЮМ-1 на отсутствие люминесценции. Полоски фильтровальной бумаги должны быть проэкстрагированы в аппарате Сокслета и проверены под лампой.

При люминесцентно-капиллярном анализе в бюкс помещается навеска нефти 100 мг, которая растворяется в хлороформе и переносится в мерный цилиндр. Чистота и полнота переноса контролируется под лампой. Цилиндр доливаеся хлороформом до 10 мл и встряхивается до полного перемешивания раствора. Для получения капиллярной вытяжки 5 мл этого раствора отливается в стаканчик. Цилиндр опять доливаеся до 10 мл чистым хлороформом и встряхивается до полного перемешивания раствора.

Затем берется следующий стаканчик и в него наливается из цилиндра 5 мл второго раствора, концентрация которого меньше, чем в предыдущем стаканчике в два раза.

Цилиндр опять доливаеся до 10 мл чистым хлороформом, и разбавление продолжается. По окончании разбавления в каждый стаканчик опускается полоска фильтровальной бумаги, после чего штатив со стаканчиками переносится в специальное темное помещение, где находится до полного испарения хлороформа. В этом помещении необходимо поддерживать стандартные условия — постоянную влажность, отсутствие токов воздуха.

После высыхания полоски фильтровальной бумаги подклеиваются в специальные альбомы или на отдельные карточки (желательно на черном фоне). Расстояние между полосками равно 3 мм.

Таким образом получают люминесцентно-капиллярные вытяжки нефти, при рассмотрении которых необходимо отмечать цвет и яркость люминесценции, высоту подъема вытяжки 1%-ного раствора, характер веера (закрытый, открытый).

Цвет и яркость люминесценции капиллярных вытяжек зависят от содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и косвенным образом от количества легких фракций, так как малосмолистым нефтям, как правило, свойственен высокий процент легких фракций, а высокосмолистые нефти содержат этих фракций мало. Чем легче нефть, тем светлее цвет люминесценции капиллярных вытяжек и значительно больше высота подъема по фильтровальной бумажке 1%-ного раствора нефти (высота капиллярной вытяжки). Чем менее смолистая нефть, тем больше разница в высоте подъема 1%-ного раствора и последнего раствора (концентрации 0,03%).

Более легкие нефти характеризуются обычно открытым веером, под которым понимается такой характер капиллярных вытяжек, когда высота подъема раствора нефти по фильтровальной бумаге резко возрастает с увеличением концентрации нефти в растворе и наибольшая высота наблюдается у самого концентрированного (1%-ного) раствора (рис. 14).

Для тяжелых смолистых нефтей или нефтей с большим содержанием твердых парафинов более типичен закрытый веер. В этом случае высота подъема растворов нефти по капиллярам фильтровальной бумаги для всех шести растворов существенных различий не имеет (высота подъема 1%-ного раствора примерно такая же, как и раствора 0,03%).

Совокупность всех указанных данных — цвета люминесценции, высоты подъема 1%-ного раствора, характера веера — позволяют приблизительно судить о составе нефти.

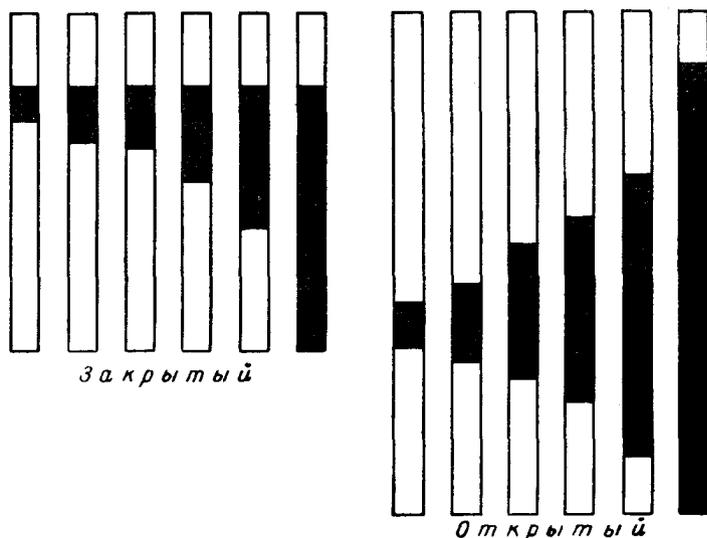


Рис. 14. Веер, по В. Н. Флоровской.

Так, например, при содержании в нефти смол до 2% и отсутствии асфальтенов цвет люминесценции капиллярных вытяжек голубой, яркость большая, высота подъема 1%-ного раствора 90—95 мм, веер открытый.

При том же содержании смол (2—3%) и появлении асфальтенов (до 0,1—0,3%) цвет люминесценции вытяжек изменяется от желтого до оранжевого, яркость снижается, высота подъема 1%-ного раствора 65—70 мм, веер полуоткрытый.

При содержании смол 4—7%, асфальтенов — 0,5% и более цвет люминесценции вытяжек изменяется от оранжевого до светлорыжевого, яркость значительно меньше, высота подъема 1%-ного раствора 55—60 мм, веер полузакрытый.

Нефти, в которых содержится свыше 20% смол и много асфальтенов, имеют цвет люминесценции вытяжки от рыжеватого до темно-коричневого, яркость еще меньше, высоту подъема 1%-ного раствора 50—55 мм, веер закрытый.

Присутствие твердых углеводородов (парафинов) несколько меняет картину. Цвет люминесценции вытяжки приобретает белесоватый оттенок, резко снижается яркость и высота подъема 1 %-ного раствора.

Интерпретация результатов. Люминесцентный анализ нефти позволяет установить признаки сходства или различия нефтей из разных скважин, горизонтов, месторождений, а также выявить характер изменений нефтей. Для примера разберем два случая.

На Арчединском месторождении из залежи задонско-елецкого горизонта было отобрано 5 проб нефтей, которые подвергались люминесцентному анализу. По данным люминесцентного анализа отобранные нефти были подразделены на 2 типа. Нефти первого типа характеризовались коричневато-желтыми цветами люминесценции капиллярных вытяжек, нефти второго — коричневыми и более закрытым характером веера. Объективные замеры интенсивности люминесценции и цветовой характеристики также показали различие этих нефтей. Для первого типа интенсивность люминесценции нефти 7,4%, цветовая характеристика 1,6, для второго — соответственно 5,3% и 1,4. Таким образом, на первом этапе исследований по данным люминесцентного анализа было установлено наличие в залежи двух типов нефтей, один из которых (первый) приурочен к сводовой части залежи, а второй к зоне водо-нефтяного контакта. Спектры люминесценции нефтей этих двух типов также неодинаковы. Максимум люминесценции в спектрах нефтей второго типа сдвинут в сторону более длинных волн, что указывает на увеличение в них высокомолекулярных смол.

Компонентный анализ показал, что нефти второго типа содержат меньше масел и больше смолисто-асфальтеновых компонентов (масел — 89,9; смол — 10,7; асфальтенов — 0,3%), чем нефти первого типа, в которых содержание масел — 92,3; смол — 7,4; асфальтенов — 0,2%.

Отмеченные изменения нефтей в залежи связаны с возрастанием смолисто-асфальтеновых компонентов в зоне водо-нефтяного контакта, что, по-видимому, указывает на протекание окислительных процессов в этой зоне.

На Жирновском месторождении исследовались нефти из залежи тульского горизонта. Люминесцентно-капиллярный анализ позволил все нефти подразделить на три типа. Для нефтей первого типа, приуроченных к сводовой части залежи, характерны светло-коричневато-желтый цвет люминесценции и открытый характер веера, интенсивность люминесценции составляет 7,4%, удельный вес — 0,855. Нефти второго типа, выделенные в присводовой части, обладают более темными цветами люминесценции (коричневато-желтыми), интенсивность люминесценции составляет 5,6%, удельный вес — 0,858. Нефти третьего типа, приуроченные к зоне водо-нефтяного контакта, характеризуются темными цветами люминесценции капиллярных вытяжек (желтовато-коричневыми) и более закрытым

характером веера. Интенсивность люминесценции их составляет 5,3%, удельный вес — 0,863. Максимумы спектров люминесценции нефтей выделенных типов расположены в интервалах 442 мμ (I тип), 448 мμ (II тип) и 465 мμ (III тип). Смещение максимумов спектров люминесценции в сторону более длинных волн свидетельствует о возрастании концентрации высокомолекулярных смолистых веществ в нефтях III типа в зоне водо-нефтяного контакта по сравнению с I типом. Компонентный анализ этих нефтей показал, что нефти, приуроченные к зоне водо-нефтяного контакта, содержат меньше масел (93%) и больше смолисто-асфальтовых компонентов (7%), чем нефти, расположенные в присводовой части залежи (масел — 95,2; смол и асфальтенов — 4%).

МЕТОДИКА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БИТУМОИДОВ В СТРУЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Хлороформ, который применяют в качестве растворителя при люминесцентно-битуминологических исследованиях, экстрагирует из породы углеводороды и относительно нейтральные смолисто-асфальтовые вещества. Полнота экстрагирования является условным понятием и зависит от целого ряда факторов, в том числе от типа растворителя, температурных условий опыта, степени измельчения породы и др.

Поскольку целью исследования при люминесцентных анализах является установление сравнительного содержания битумоидов в породах, достаточной является такая полнота экстрагирования, которая может быть достигнута стандартным объемом растворителя при заданной (комнатной) температуре.

Согласно принятой методике (по В. Н. Флоровской) экстрагирование битумоидов осуществляют путем настаивания в пробирке 2 г измельченной породы в 5 мл хлороформа (или 4 г породы в 10 мл растворителя). Для повышения полноты экстрагирования введено перемешивание породы с растворителем путем механического встряхивания. Этот прием, однако, не устраняет основных недостатков методики настаивания, поскольку при сливании экстракта из пробирки часть его удерживается капиллярными силами в породе и как бы теряется, вследствие чего некоторое количество битумоида ($\sim 1/5$), перешедшего в раствор, вновь остается в породе. Кроме того, при последовательном экстрагировании битумоида спиртобензолом (после хлороформа) во избежание образования смешанных экстрактов возникает необходимость дополнительными порциями хлороформа промывать породу.

Взамен настаивания предложен новый метод — экстрагирование битумоидов под давлением, при котором вместо пробирки используют в качестве экстрактора стеклянную трубку.

Основное отличие способа экстрагирования в трубках заключается в том, что процесс осуществляется в струе растворителя,

что обеспечивает более совершенный контакт растворителя со всей массой породы, быстрое и полное отделение экстракта от породы за счет фильтрации под давлением. При этом смешивание экстрактов при последовательном экстрагировании разными растворителями исключается.

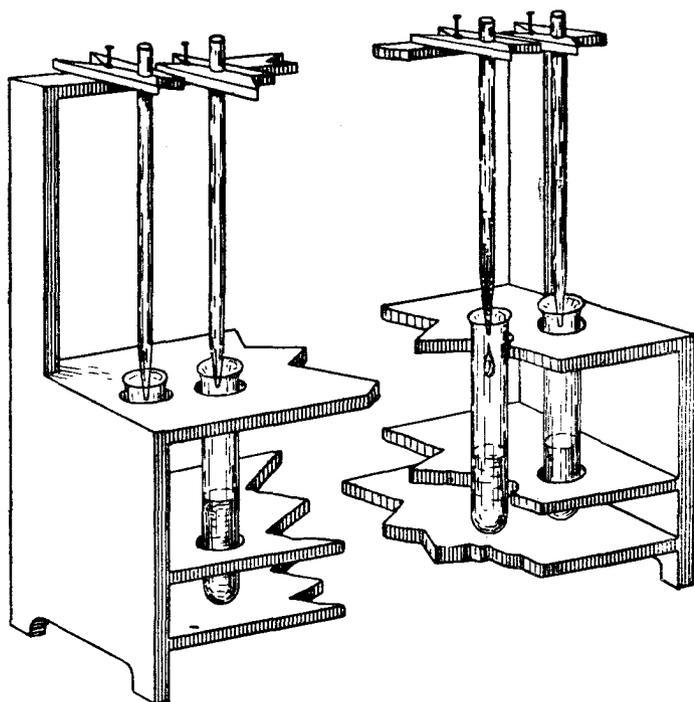


Рис. 15. Штатив для экстрагирования битумоидов.

На рис. 15 изображен штатив для массовых анализов. Диаметр экстракционных трубок — 5—8 мм, высота — 230—250 мм. Трубки закреплены в штативе с помощью деревянных зажимов. В нижний конец трубки помещен ватный тампон. Навеска породы 1—2 г. Объем хлороформа 5 мл. Для пород с явными признаками повышенного содержания битумоидов (запах, примазки нефти, включения твердых битумоидов) навеску уменьшают до 0,5 или 0,05 г, так как капиллярный анализ не рассчитан на высокие концентрации растворов.

Хлороформ, предназначенный для анализа, заливают в трубку двумя порциями 3 и 2 мл. Вторую порцию растворителя заливают после того, как уровень жидкости опустился ниже поверхности образца.

Применяемые при люминесцентном анализе навески породы позволяют экстрагировать битумоиды в трубках без применения избыточ-

ного давления. В случае плотных пород, через которые в продолжение 3—4 ч растворитель самостоятельно не фильтруется, для ускорения анализа необходимо применить давление. Для этого используют насос Комовского или баллон с углекислым газом. На верхний конец трубки надевают резиновый шланг, соединенный с редуктором баллона или выхлопным клапаном насоса, и с помощью незначительного избыточного давления (0,5 ат) ускоряют процесс фильтрации. Некоторый объем углекислого газа или воздуха, прошедший через столбик породы, вытесняет из нее остатки растворителя. Таким образом, при замене одного растворителя другим (хлороформа спиртобензолом) смешивание экстрактов практически отсутствует.

Экстрагирование в трубках или под давлением сокращает время, необходимое для проведения анализа и резко снижает расход растворителей.

МЕТОДИКА КОМПОНЕНТНОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Люминесцентно-компонентный анализ является в известном смысле микрометодом группового анализа битумоидов по методу Маркусона — Саханова. Существуют различные варианты методик люминесцентно-компонентного анализа. Так, в 1950 г. опубликовали такую методику Н. Д. Сахновская и В. Н. Флоровская, в 1951 г. — К. Ф. Родионова и О. Б. Вагнер, в 1953 г. — Е. С. Лысенкова и Ф. М. Эфендиев.

При разработке этой методики была использована бумажная хроматография, что дало возможность довольно быстро и без потерь отделять асфальтены от суммы смол и масел. Общепринятая методика определения асфальтенов путем осаждения их из петролейно-эфирного раствора для микрометода не может быть принята, так как при маленьких навесках битумоида асфальтены не выделяются полностью из раствора, что было отмечено и К. Ф. Родионовой. К сожалению, нам еще не удалось полностью методом бумажной хроматографии отделять смолы от масел, несмотря на проведенную в этом направлении работу. Исследования эти следует продолжить в двух направлениях: с одной стороны, подобрать подходящую смесь растворителей, с другой — пропитать полоски фильтровальной бумаги адсорбентом для смол. Применяемый до сих пор метод отделения смол от масел посредством силикагеля неудобен тем, что трудно определить количество последнего, а неточная дозировка силикагеля, особенно в микрометоде, часто ведет к большим ошибкам.

Еще не совсем удовлетворительно обстоит дело с определением количественного содержания компонентов, особенно масел. Масла нефтей, а тем более битумоидов разнообразны. Следует учесть, что в маслах не люминесцируют нефтеновые и парафиновые углеводороды. Низкомолекулярная часть масел вообще не люминесцирует

в видимой области. Поэтому подбор коллекций для масел по интенсивности свечения затруднителен. Есть смысл при подборе нужного эталона, кроме интенсивности люминесценции, обращать внимание на ширину капиллярных вытяжек. При проведении компонентного анализа из навески битумоида рекомендуется масла определять по разности, а асфальтены и смолы — прямым способом. В люминесцентной лаборатории ВНИГРИ количественное содержание смол и асфальтенов определяется двумя методами:

1) методом визуального сравнения интенсивности люминесценции исследуемого раствора и подобранной по капиллярным вытяжкам эталонной коллекции;

2) методом измерения оптической плотности исследуемых смол и асфальтенов (оптическая плотность определяется на приборе СФ-4). С выпуском объективного люминесцентного фотометра улучшится и методика количественных определений.

Для проведения люминесцентно-компонентного анализа образец породы растирается и просеивается через сито с величиной отверстий 0,3—0,4 мм. Измельченная порода смачивается 1—2 каплями хлороформа и в зависимости от полученного люминесцентного эффекта определяется нужная для группового анализа величина навески. При отсутствии сведений о результатах капельного анализа в общем случае берется навеска 6 г. Если порода сильно метаморфизована, рекомендуется навеску удвоить. При образовании кольца навеска уменьшается в 2—3 раза. При получении пятна в зависимости от интенсивности свечения навеску можно уменьшить до 0,5—0,1 г. Навески берутся на аналитических весах.

Если компонентный анализ производится выборочно после проведенного общего люминесцентно-битуминологического анализа, нет надобности вторично брать навеску — можно использовать растворы битумоидов, полученные в результате общего битуминологического анализа. Для этой цели можно объединить растворы от 2—3 образцов пород, в которых качественный состав битумоидов мало отличается друг от друга.

Компонентный анализ можно проводить и из навески битумоида, уже выделенного из породы, например, в результате экстракции породы в аппарате Сокслета.

Величина навески битумоида составляет 3—4 или 6 мг в зависимости от его качественного состава. Для битумоида, содержащего достаточное количество смол и асфальтенов, берется навеска 3—4 мг, для битумоида более легкого — 6 мг.

Приблизительно качественный состав битумоида определяется довольно просто: достаточно стаканчик с битумоидом осветить ультрафиолетовым светом. Если битумоид в тонком слое светится желтым цветом, можно навеску увеличить до 6 мг, при коричневом цвете свечения берется навеска 3—4 мг. Навески необходимо брать на микровесах в бюксе или стаканчике, причем не обязательно брать точно 6 или 3—4 мг, можно, например, вместо 0,003 г взять 0,00345 г. В этом случае навеска растворяется не в 15 мл хлороформа, а

в $\frac{15 \times 345}{300} = 17,2$ мл, и 2,2 мл раствора отделяются от остальных 15 мл, нужных для анализа.

Из хлороформенного раствора битумоида готовят три капиллярные вытяжки. Для этой цели с помощью мерного цилиндра, емкостью в 10—15 мл, раствор битумоида по 5 мл сливается в три стандартные пробирки, куда опускаются полоски фильтровальной бумаги.

Одна из получившихся капиллярных вытяжек битумоида наклеивается в журнал для компонентного анализа и замеряется ее ширина. При навеске породы 6 г на капиллярной вытяжке откладывается количество битумоида, содержащееся в 2 г породы. Каждая из двух других полосок фильтровальной бумаги с капиллярными вытяжками ножницами делится на две неравные части — короткую, свободную от битумоида и длинную, на которой помещается адсорбированный битумоид, так как последний и является границей раздела между обеими частями полоски. Первая часть полоски, как ненужная, отбрасывается, вторая опускается концом с адсорбированным битумоидом в пробирку с 5 мл петролейного эфира. Те компоненты битумоида, которые растворимы в петролейном эфире, а именно масла и смолы, поднимаются по капилляру. Нерастворимые в петролейном эфире асфальтены остаются на месте. Свободная от асфальтенов полоска отрезается, а обе бумажные полоски с адсорбированными на них асфальтенами отмываются петролейным эфиром в стаканчиках от смол и масел и опускаются в пробирки с притертыми пробками. В каждую из пробирок заранее наливается 5 мл хлороформа. После перехода асфальтенов в раствор из одной пробирки бумажка пинцетом осторожно вынимается и раствор используется для сравнения с жидкостной коллекцией асфальтенов. Хлороформенный раствор асфальтенов из другой пробирки сливается в стандартную пробирку, куда опускается полоска для получения капиллярной вытяжки асфальтенов. Последняя затем наклеивается в журнал рядом с капиллярной вытяжкой битумоидов.

Обе капиллярные вытяжки, состоящие из смол и масел, отрезаются при ультрафиолетовом свете от «пустой» части полоски фильтровальной бумаги, помещаются в одну пробирку и заливаются 10 мл петролейного эфира (сюда же добавляют и петролейный эфир, которым отмывались полоски с асфальтенами) и содержимое пробирки взбалтывается вручную. Когда замечают, что при ультрафиолетовом освещении бумажки не светятся, т. е. не содержат ни смол, ни масел, бумажки осторожно вынимаются пинцетом. Для адсорбции смол в оставшийся петролейно-эфирный раствор масел и смол засыпается небольшими порциями силикагель. При этом следует следить за изменением оттенков свечения раствора. По мере осаждения смол на силикагель белесовато-серые оттенки люминесценции раствора должны исчезнуть. Когда раствор приобретает синий или фиолетовый цвет люминесценции, можно считать поглощение смол законченным.

Для этих целей применяется силикагель марки АСК (активный

силикагель крупнопористый), который измельчается до величины зерна 1—2 мм и высушивается в тигельной печи в течение 2 ч при температуре 200° С.

Раствор масел отфильтровывается в другую пробирку, силикагель несколько раз промывается петролейным эфиром, и последний присоединяется к основному масляному раствору. Силикагель с адсорбированными смолами заливается 10 мл спиртобензола, и пробирка встряхивается 10—15 мин на вибрационном аппарате. В том случае, когда спиртобензолом извлечены не все смолы, цвет силикагеля темнее обычного, рекомендуется долить дополнительно 2—3 мл спирта. Спиртобензольный раствор смол фильтруется в другую пробирку, силикагель несколько раз промывается спиртобензолом, который также присоединяется к основному фильтрату. Спиртобензольный фильтрат доводится до 10 мл, 5 мл его вливается в колбочку Вюрца, спиртобензол на водяной бане отгоняется и заменяется 5 мл хлороформа. Последняя операция необходима для того, чтобы капиллярная вытяжка смол, которая также приклеивается в журнал рядом с асфальтенами, была однородной. При навеске породы 6 г на капиллярной вытяжке откладывается количество смол, содержащееся в 2 г породы.

Фильтрат масел в петролейном эфире отгонкой или испарением избытка растворителя доводится до 10 мл, из которых 5 мл сливается в стандартную пробирку и идет на приготовление капиллярной вытяжки масел. Остальные 5 мл раствора масел оставляются в пробирке с притертой пробкой для сравнения с жидкостной эталонной коллекцией.

Ширина капиллярной вытяжки масел сразу отмечается при ее образовании, так как из-за явлений диффузии вытяжка способна легко расплываться.

Когда растворы и капиллярные вытяжки всех компонентов готовы, приступают к определению компонентного состава битумоида. По капиллярным вытяжкам и свечению растворов подбираются нужные эталонные коллекции. Методом сравнения с коллекциями одноименных компонентов определяется количественное содержание и качественный состав каждого компонента.

По описанной методике компонентного анализа можно одновременно анализировать 10—15 проб.

Процентное содержание компонентов в битумоиде равно (для масел) $\frac{x \cdot 100}{x + y + z}$ %, где x — содержание масел в 1 мл раствора, а сумма x, y, z — содержание битумоида в 1 мл раствора по данным компонентного анализа. Точно так же можно вычислять и процентное содержание в битумоиде смол и асфальтенов; следует только значение x в числителе заменить на значение y для смол и на z — для асфальтенов. Общее содержание битумоида в породе равно $\frac{(15x + 15y + 15z) \cdot 100}{a}$ %, где x, y, z — содержание масел, смол и асфальтенов, г/мл; a — навеска породы, взятая на анализ, г.

МЕТОДИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТНОГО АНАЛИЗА

При массовых геохимических исследованиях битуминозности осадочных толщ обычно приходится иметь дело с микроколичествами битуминозных веществ. Применение люминесцентно-битуминологического анализа при этих исследованиях позволяет выявить определенные закономерности в распределении и характере битуминозности как по разрезу, так и по площади. Качественный состав битумоидов при этом определяется условно по цвету люминесценции капиллярных вытяжек без количественного определения соотношений компонентов.

Однако такая характеристика вещества часто недостаточна. В 1950 г. В. Н. Флоровской и Н. Д. Сахновской был разработан люминесцентно-компонентный анализ, который позволил определять количества компонентов в битуминозном веществе. Этот анализ нашел широкое применение. Однако в дальнейшем от него пришлось отказаться в связи с рядом принципиальных недостатков, одним из которых является нечеткость способа отделения масел от смол, что связано с трудноуловимым изменением оттенка люминесценции раствора масел и смол.

Применение методов химико-битуминологического анализа для определения компонентного состава битумоидов при массовых люминесцентных исследованиях связано с большими затратами времени и средств, требует значительных количеств битуминозного вещества и, главное, лишает люминесцентный метод основного его достоинства — экспрессности.

Необходимость изучения компонентного состава битуминозных веществ при массовых исследованиях требует разработки экспрессного метода.

Один из вариантов такого метода был разработан во ВНИГНИ — хроматографический метод компонентного анализа на бумаге. Метод бумажной хроматографии нашел широкое применение в различных отраслях — биохимии, органической и неорганической химии и т. д. Преимуществом его является быстрота выполнения, возможность анализировать микроколичества вещества, небольшой расход растворителя.

Методика люминесцентно-хроматографического компонентного анализа сводится к следующему (рис. 16).

Полоска фильтровальной бумаги длиной 25 см и шириной 0,7 см с нанесенной на ней (на расстоянии 3—4 см от конца) каплей раствора битумоида (нефти) или капиллярная вытяжка битумоида (нефти) помещается в пробирку с притертой пробкой (длина пробирки 20 см, ширина — 1,5 см), на дне которой находится 0,5—0,7 мл растворителя. Пробирка закрывается пробкой.

Растворитель поднимается по капиллярам бумажки, соприкасаясь с нанесенным битуминозным веществом, растворяет его

и увлекает за собой. Ввиду различия в коэффициентах адсорбции у различных компонентов, скорость их подъема неодинакова, что обуславливает их разделение.

Когда фронт растворителя поднимается на высоту 19,5 см (не доходя 5 мм до конца пробирки), бумага вынимается из пробирки и высушивается на воздухе. Граница люминесцирующей зоны очерчивается карандашом под ультрафиолетовой лампой. Для поднятия следующего компонента та же полоска бумаги помещается в пробирку с другим растворителем, причем в этом случае фронт растворителя поднимают на высоту в 5—10 мм ниже нижнего края предыдущей зоны. Последующие компоненты поднимаются так же. Для получения зоны масел в качестве растворителя применялся петролейный эфир, выкипающий до +60° С (без предварительной деароматизации его). Для получения зоны бензольных смол применялся растворитель, состоящий из 10% хлороформа и 90% петролейного эфира.

Для получения третьей зоны применялся растворитель, состоящий из 25% петролейного эфира и 75% хлороформа. Вещества, выделяемые таким способом, оказались близкими к спиртобензольным смолам. Авторами было установлено эмпирическим путем, что рекомендуемые соотношения вышеуказанных растворителей дают результаты, близкие к полученным по методу Маркуссона — Саханова.

Таким образом можно получить хроматограмму, состоящую из следующих зон с компонентами, расположенными сверху вниз: 1) масла; 2) бензольные смолы; 3) спиртобензольные смолы; 4) асфальтены и асфальтогеновые кислоты (оставшаяся на первоначальном месте зона).

Для определения количественного содержания отдельных компонентов хроматограмма разрезается на зоны, каждая из которых, кроме зоны масел, экстрагируется горячим хлороформом. Зона масел во избежание изменения интенсивности люминесценции в растворе хлороформа экстрагируется бензолом. Зона асфальтенов и асфальтогеновых кислот экстрагируется сначала горячим спиртом для получения раствора

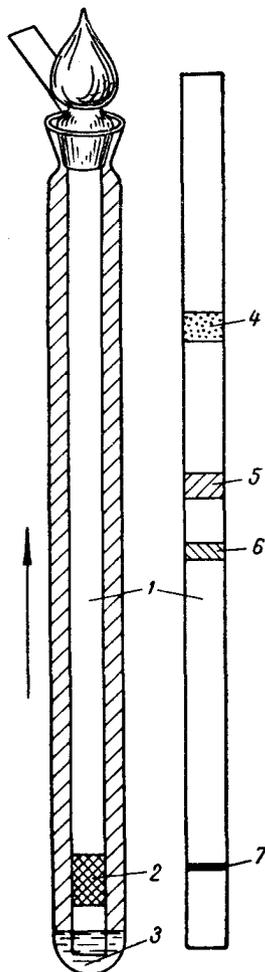


Рис. 16. Разделение микроколичеств битумоида на фильтровальной бумаге.

1 — фильтровальная бумага; 2 — битумоид; 3 — растворитель; 4 — зона масел; 5 — зона бензольных смол; 6 — зона спиртобензольных смол; 7 — зона асфальтенов и асфальтогеновых кислот.

асфальтогеновых кислот и затем горячим хлороформом для получения раствора асфальтенов.

Экстрагирование компонентов проводится в бюксах, в которые опускаются кусочки фильтровальной бумаги с выделенными зонами и наливается по 5 мл соответствующего растворителя. Бюксы закрываются крышками и ставятся на водяную баню для подогревания растворителя, доводить до кипения растворитель не следует. Полнота экстракции определяется под лампой по исчезновению на бумаге люминесцирующей зоны.

Количественное содержание каждого компонента определяется сравнением раствора с эталонной коллекцией, приготовленной из соответствующего компонента. Для приготовления эталонных коллекций, а их нужно для анализа 5 наборов, компоненты необходимо выделять таким же способом (разделением на бумаге).

После определения концентрации каждого компонента из растворов готовят капиллярные вытяжки. В результате анализа дается процентное содержание масел, бензолных и спиртобензолных смол, асфальтенов и асфальтогеновых кислот, а также капиллярные вытяжки каждого компонента. Количество битумоида или нефти, необходимое для анализа, составляет $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ г. Большие навески битумоида или нефти для анализа применять не следует, так как принятые размеры фильтровальной бумаги недостаточны для разделения больших количеств вещества. Продолжительность анализа 1,5—2 ч. На один анализ расходуется 20 мл хлороформа, 5 мл бензола, 5 мл спирта и 1 мл петролейного эфира. При исследовании битумоидов одного и того же района целесообразно для анализа брать растворы с одинаковой концентрацией битумоидов.

Особое внимание следует уделить очистке фильтровальной бумаги. После обычного очищения полосок фильтровальной бумаги в аппарате Сокслета их следует опустить на 1—2 ч в высокие пробирки, в которые налит хлороформ (1—2 мл), после чего под ультрафиолетовой лампой отрезать образовавшуюся сверху люминесцирующую зону.

Описанный выше анализ был проверен на искусственных смесях, приготовляемых из разного соотношения чистых компонентов (масел, бензолных и спиртобензолных смол, асфальтенов).

Люминесцентно-хроматографический компонентный анализ широко применялся при массовых исследованиях битуминозности палеоген-неогеновых отложений Ставрополя и Туркмении и показал большую эффективность при изучении качественного состава микроколичеств битумоида.

МЕТОДИКА ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ БИТУМОИДОВ ТРЕМЯ СЕЛЕКТИВНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ВОДНОЙ ЩЕЛОЧЬЮ

Параллельная экстракция тремя растворителями и щелочью— это ускоренный люминесцентно-битуминологический анализ, который дает ориентировочную качественную характеристику битумоида.

Хотя метод холодной параллельной экстракции принципиально отличается от химико-битуминологического анализа, однако конечные результаты, как показали сопоставления с химическими данными, дают ориентировочную качественную характеристику битумоидов, близкую к химическим данным.

Параллельная экстракция селективными растворителями обеспечивает преобладание селективно растворимых веществ в данном растворителе, несмотря на частичную растворимость других компонентов. На данном этапе считают наиболее эффективным сочетание трех растворителей — петролейного эфира (фракции до 60° С), хлороформа и спиртобензола (1 : 1). Кроме перечисленных растворителей, для более полной характеристики органического вещества берется также щелочная вытяжка (2%-ный КОН).

Петролейный эфир извлекает в основном масла и частично низкомолекулярные смолы. Хлороформ экстрагирует масла, нейтральные смолы, асфальтены и лишь частично кислые компоненты. Спиртобензол (1 : 1) извлекает все то же, что и хлороформ, плюс небитуминозные компоненты (фенолы, карбоновые кислоты, органические основания), частично гуминовые вещества и т. д. В 2%-ный раствор КОН переходят преимущественно гуминовые вещества, а также кислые битуминозные компоненты.

Используя избирательную способность принятых растворителей, получают ориентировочную качественную характеристику битумоида, причем интенсивность свечения хлороформенных растворов, цвет люминесценции и ширина зон капиллярных хлороформенных вытяжек характеризуют нейтральную часть битумоида. При использовании спиртобензольного экстракта эти же наблюдения дают представление о кислой части битумоида. Петролейно-эфирный экстракт говорит о наличии или отсутствии масляной фракции в битумоидах, а щелочная вытяжка — о возможном присутствии гуминовых веществ.

Для параллельной экстракции селективными растворителями образцы отбираются по следующему принципу. В случае малого выхода керна в разрезах скважин анализируются все образцы. При послойном отборе образцы для параллельной экстракции отбираются в зависимости от цветов люминесценции хлороформенных капиллярных вытяжек, объединяемых в типы. Из каждого типа анализируется один образец. Если цвета хлороформенных капиллярных вытяжек одинаковые, несмотря на различие литологического состава образцов, то необходимо брать из каждого горизонта (свиты) по одному образцу для каждой встречающейся литологической разновидности. Если же разновозрастные породы одинакового литологического состава имеют различные цвета люминесценции капиллярных хлороформенных вытяжек, то для анализа в селективных растворителях отбираются горные породы, хотя и одинакового литологического состава, но содержащие различные типы битумоидов.

Подготовка образцов должна отвечать всем требованиям, которые были изложены при описании анализа хлороформенного экстракта (очистка, средняя проба и т. д.).

Х о д а н а л и з а. На технических весах берутся четыре параллельные навески горных пород. В случае слабо битуминозных пород берется навеска 4 г (или 2 г). В случае сильно битуминозных пород — 0,1 г. Дальнейшая техника анализа такая же, что и при втором этапе общего люминесцентно-битуминологического анализа. Во избежание отложения солей на капиллярных вытяжках рекомендуется опустить в щелочной раствор полоску фильтровальной бумаги на 3—4 ч.

Эталонные коллекции для этого вида люминесцентно-битуминологического анализа должны быть сделаны из битумоидов, растворенных в соответствующих растворителях (хлороформе, спиртобензоле и петролейном эфире). Для щелочного раствора должна быть сделана отдельная эталонная коллекция из гуминовых веществ, растворенных в 2%-ном КОН. Способ приготовления эталонных коллекций такой же, как при общем люминесцентно-битуминологическом анализе (приложение 2).

Количество эталонных коллекций зависит от качественного состава битумоидов изучаемых разрезов. Из различного типа битумоидов должны быть приготовлены свои эталонные коллекции.

Результаты анализа. Применение люминесцентного метода параллельной экстракции в нескольких растворителях позволило выделить три качественно различных условных типа битуминозных веществ — кислый, промежуточный и нейтральный.

Кислый тип битумоида. Интенсивность свечения хлороформенного экстракта значительно ниже интенсивности свечения спиртобензольного экстракта. Цвет люминесценции спиртобензольной капиллярной вытяжки очень темный (темно-коричневый или черный), чаще значительно темнее хлороформенной.

Петролейно-эфирная капиллярная вытяжка, как правило, отсутствует или весьма незначительная — свечение слабое. Щелочная капиллярная вытяжка коричневая, щелочные растворы при дневном свете имеют коричневый оттенок.

Промежуточный тип битумоида. Интенсивность свечения хлороформенного экстракта или равна интенсивности свечения спиртобензольного, или примерно на один эталон ниже его. Цвет люминесценции спиртобензольной капиллярной вытяжки обычно светлокоричневый, иногда такой же, как хлороформенной капиллярной вытяжки, иногда немного темнее последней. Петролейно-эфирный экстракт дает неширокую не очень яркую вытяжку. Щелочные вытяжки могут обнаруживаться, но чаще они бесцветные.

Нейтральный тип битумоида. Интенсивность свечения хлороформенного экстракта выше интенсивности свечения спиртобензольного (иногда на несколько эталонов). Цвет люминесценции спиртобензольной капиллярной вытяжки светлее хлороформенной. Петролейно-эфирный экстракт характеризуется значительной яркостью (интенсивностью) свечения раствора и яркой люминесцирующей зоной на петролейно-эфирной капиллярной вытяжке (синей, белоголубой, голубой, желтой). Щелочная вытяжка бесцветна (однако не всегда).

Необходимо подчеркнуть, что люминесцентно-битуминологический метод параллельной экстракции селективными растворителями дает относительную количественную оценку содержания битумоида в горных породах, но по соотношению растворимых компонентов позволяет дать предварительную качественную характеристику битумоида. Достигается это удачным приемом сочетания селективной способности принятых растворителей с учетом главного фактора — цветов люминесценции капиллярных вытяжек (хлороформенных, спиртобензольных, петролейно-эфирных), дающих ориентировочную характеристику качественного состава исследуемых битумоидов.

Выделение указанных выше типов битумоидов помогает установить близость исследуемых битумоидов к нефтям, а также помогает разобраться в вопросах сингенетичности или эпигенетичности битумоидов. Выделение этих типов экспрессным методом позволяет на массовом материале проследить ориентировочно количественные и качественные изменения битумоидов как по разрезу, так и по площади.

Выделенные данным методом типы битумоидов должны в дальнейшем подвергаться выборочным детальным химико-битуминологическим анализам.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-КАПИЛЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФТЕЙ И БИТУМОИДОВ С ПОМОЩЬЮ КОНСТАНТ АДСОРБЦИИ

Метод люминесцентно-капиллярного анализа [Флоровская, 1951] широко применяется в последние годы при исследовании рассеянного органического вещества. В то же время все перспективы анализа до настоящего времени полностью не раскрыты. В частности, сравнительно слабо используются возможности получения для битумоидов количественных характеристик.

Такие характеристики возможно получать на основе использования констант, входящих в уравнение адсорбции.

Рядом авторов [Fisher, Parsons, Holmes, 1949; Шкляр, Каплан, 1957] было показано наличие для многих органических веществ, в том числе для нефтей (в процессе хроматографирования на бумаге), логарифмической зависимости вида

$$\lg h = a \lg C + \lg m, \quad (1)$$

где h — ширина люминесцирующей зоны; C — концентрация вещества; a и $\lg m$ — величины, обусловленные химическими и физическими свойствами исследуемого вещества.

Из приведенного уравнения следует, что каждое хроматографически разделяемое вещество, для которого справедлива зависимость, выраженная уравнением (1), может быть охарактеризовано двумя константами (a и $\lg m$), отражающими силу и характер адсорбции.

Эмпирически это положение было подтверждено на различных эталонных коллекциях углеводородов и смол, а также их смесей в различных соотношениях.

Для одного образца константы a и $\lg t$ могут быть найдены путем измерения ряда значений ширины полосы на вытяжках (бумажных хроматограммах), отвечающих различной концентрации битумоида в растворе (от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6,0 \cdot 10^{-3}$ г в 5 мл). Аналогично значение констант может быть получено для эталонных коллекций.

В ряде случаев целесообразно получить среднее (общее, сводное) значение констант, характеризующее битумоиды, относящиеся к одному району, слою, пачке слоев и т. п. В этом случае нахождение значений a и $\lg t$ может быть выполнено путем статистической обработки данных единичных измерений для битумоидов, входящих в породы рассматриваемого комплекса. С этой целью полученные опытные данные группируются и осредняются по методу наименьших квадратов [Уорсинг, Геффнер, 1953]. Приняв $\lg C$ за независимую от других параметров величину, осредняют значения $\lg h$, полученные для отдельных образцов, отвечающих выбранным интервалам изменения $\lg C$. Для этого в выбранных интервалах суммируются все наблюдаемые значения $\lg h$ и находится среднее арифметическое.

По найденным точкам строится прямая A (рис. 17). Аналогично, принимая параметр $\lg h$ за независимую переменную для интервалов значений C , осредняют значения $\lg C$. После этого проводят по осредненным точкам прямую B . На основании величин угла между линиями A и B находят коэффициент корреляции r , который вычисляется по формуле:

$$r = \sqrt{\operatorname{tg} \frac{a_2}{a_1}}, \quad (2)$$

где a_1 — тангенс угла наклона линии B ; a_2 — тангенс угла наклона линии A .

Для нахождения зависимости $\lg h$ и $\lg C$ линии A и B приняты равновероятными. Наиболее вероятную зависимость находят в виде прямой, отвечающей биссектрисе угла между линиями A и B .

Помимо приведенной выше обработки, рассчитываются возможные ошибки коэффициента корреляции по формуле:

$$k = \frac{1-r^2}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

где k — возможная ошибка расчета, r — коэффициент корреляции, n — число измерений.

Значения констант зависят от выбора единиц измерения концентрации и ширины полосы на хроматограмме. В наших работах концентрация выражалась в граммах битумоида, приходящегося на 5 мл растворителя, а ширина полосы — в миллиметрах. Выбранные

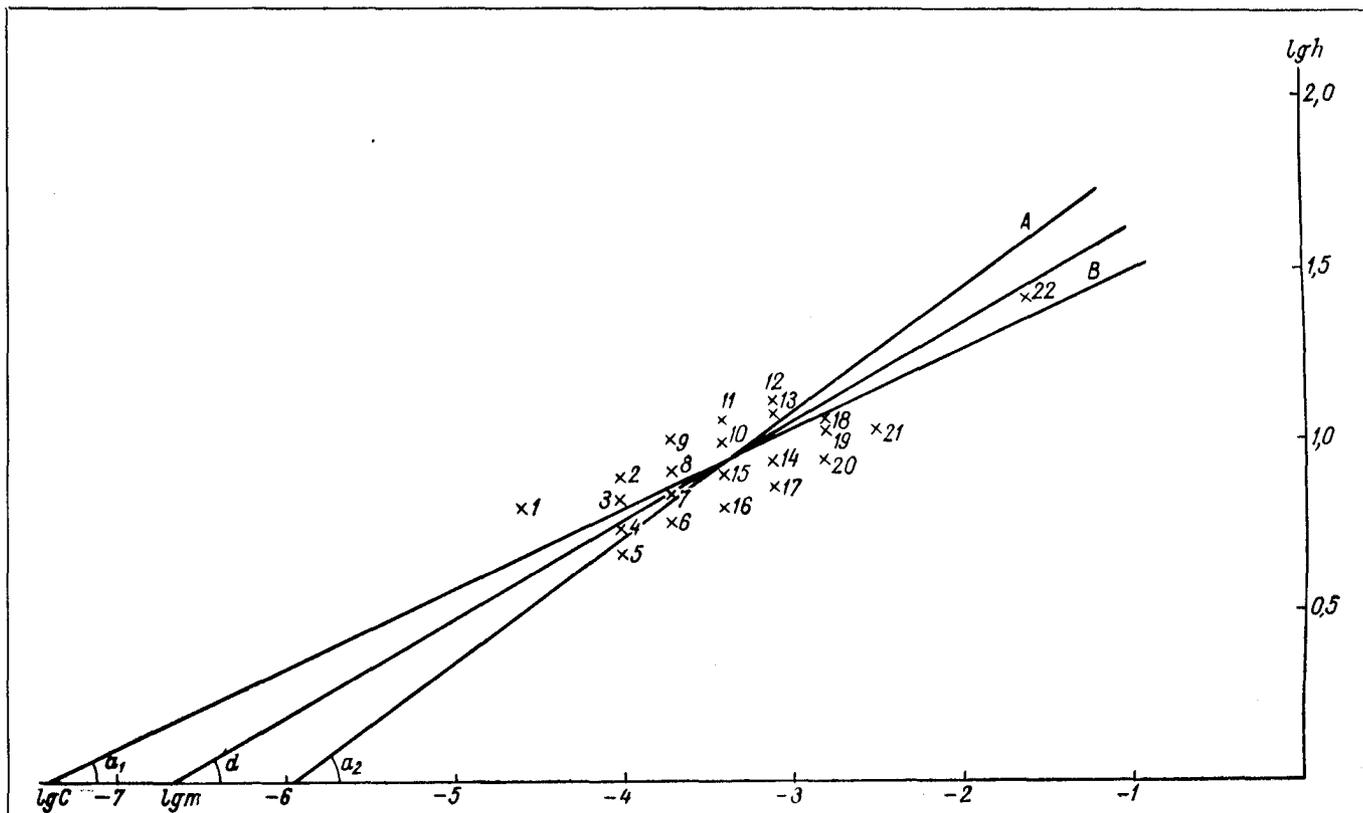


Рис. 17. Статистическая обработка результатов люминесцентно-капиллярного анализа с получением констант адсорбции.

единицы измерения соответствуют принятой шкале люминесцентного анализа.

Если для определения констант использованы те же образцы, которые брались для составления эталонной коллекции, значения констант должны совпадать.

Сопоставление экспериментальных данных (табл. 6) показывает, что обоими методами действительно получаются близкие значения констант адсорбции.

Таблица 6

Район	Количество образцов	Возраст отложений	Константы адсорбции битумов			
			по эталонной коллекции		по результатам статистической обработки	
			a	$lg m$	a	$lg m$
Хараулахский	105	Пермь	0,31	6,90	0,30	7,14
Оленекский	51	Синий	0,33	7,20	0,33	7,08
Усть-Ленский	33	Триас	0,35	5,08	0,33	4,92
»	49	Пермь	0,27	5,40	0,30	5,40
»	120	Юра	0,30	7,65	0,31	5,38
Оленекский (Улахан-Юряхский участок)	109	Пермь	0,36	5,20	0,39	4,98
Оленекский (Тюмятинский участок)	25	»	Не определялись		0,35	5,40
Нордвикский	113	»	0,80	4,70	0,74	4,46
Усть-Енисейский	54	Синий	0,31	7,33	0,29	7,93

Таким образом, статистическая обработка данных и сопоставление констант адсорбции для определенной группы образцов могут одновременно служить методом проверки правильности выбора эталонной коллекции.

Из рассмотренных экспериментальных данных видно, что между изменениями констант a и $lg m$ существует обратная зависимость. Одновременно можно отметить, что для различных битумоидов и их фракций наблюдается тенденция к увеличению сил адсорбции с увеличением молекулярного веса и окисленности.

Рассмотрение взаимовлияния компонентов при смешении легких и тяжелых ароматических углеводородов, а также смол и асфальтенов подтверждает это наблюдение и показывает, что высокая сорбируемость асфальтенов приводит к изменению характера адсорбции смешанных с ними компонентов.

Сопоставление данных, характеризующих константы адсорбции битумоидов отложений отдельных районов, создает возможность выявления различий между ними. Так, наиболее высокие значения константы адсорбции a и низкие абсолютные значения $lg m$ наблю-

дались для отложений районов, в которых преобладают «маслянистые» битумоиды. Наоборот, для отложений районов с большим числом «осмоленных» битумоидов характерны низкие значения величины a и высокие абсолютные значения $\lg m$.

Линия эталонной коллекции может служить также для приближенной оценки состава единичных образцов. Расположение точек на графике выше линии эталонной коллекции свидетельствует о меньшей окисленности и более низком молекулярном весе битумоидов. Ниже линии эталонной коллекции будут располагаться более окисленные битумоиды с более высоким молекулярным весом.

Условной характеристикой отклонения от среднего значения является величина Δh со знаком плюс или минус.

Проведенные исследования показали, что значения адсорбционных констант отражают характер битумоидов и дают численную характеристику, использование которой позволяет проводить более точные и объективные сопоставления.

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БИТУМОИДОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

С целью выявления количественных определений предлагается метод [Спиро, Даюшевская, 1961], основанный на измерениях электропроводности растворов битумоидов в хлороформе.

Зависимость электропроводности от концентрации может быть различной [Клочко, 1941]. Для количественных определений наиболее удобна область, в которой изменение электропроводности выражается линейной функцией вида:

$$\lambda = K C^n \text{ или } \lambda = K \frac{C}{M},$$

где λ — электропроводность; C — концентрация, г/мл; K и n — константы; M — молекулярный вес.

Измерение электропроводности битумоидов, нефтей при концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ г/мл позволили определить вид связи между электропроводностью и концентрацией этих веществ и показать интервал, в котором рассматриваемая функция сохраняет линейный характер (рис. 18). Линейная зависимость охватывает содержания, с которыми практически приходится иметь дело при исследованиях осадочных пород.

Метод определения содержаний битумоидов основан на сопоставлении электропроводности (λ) или сопротивления ($\rho = \frac{1}{\lambda}$) хлороформенных экстрактов битумоидов с электропроводностью одинаковой по цвету люминесценции эталонной коллекции, приготовленной для того же месторождения.

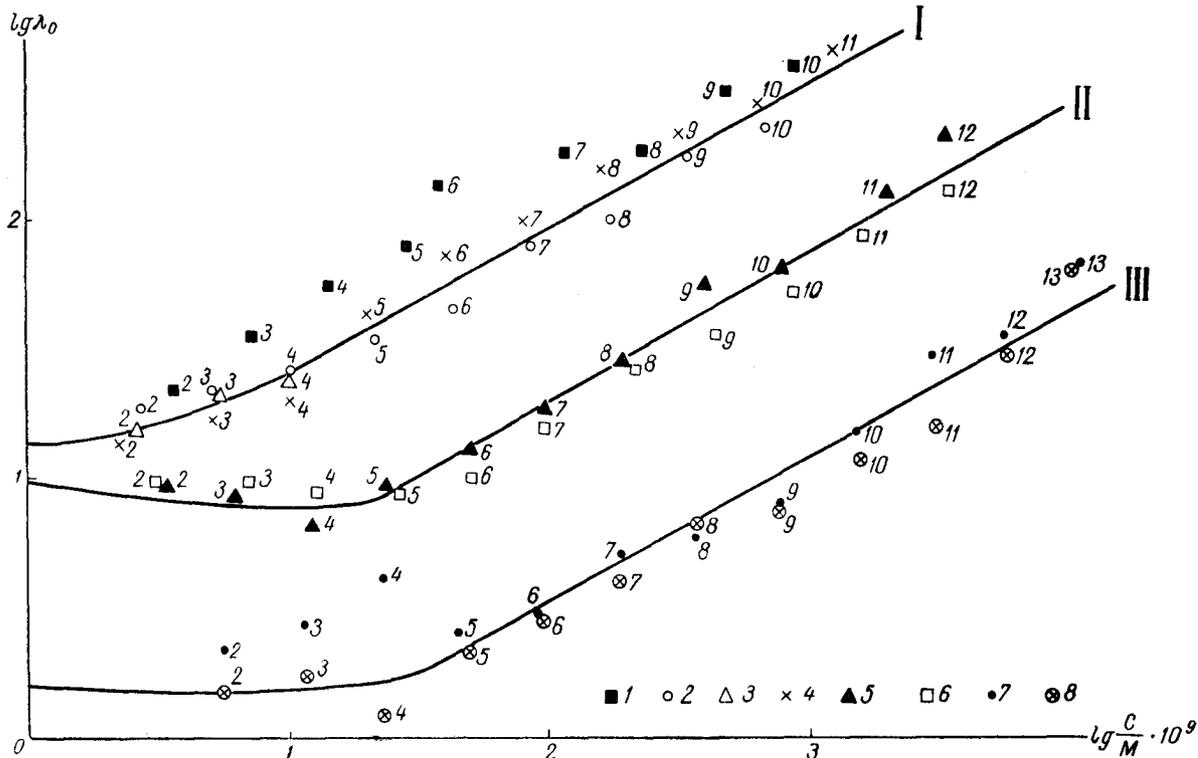


Рис. 18. Зависимость между относительной электропроводностью и молярной концентрацией.

I — битумынды: 1 — обр. 257 мол. вес 700; 2 — обр. 26 мол. вес 464; 3 — обр. 80 мол. вес 462; 4 — обр. 576 мол. вес 504.

II — углеводородные смеси: 5 — обр. 80 мол. вес 376; 6 — обр. 576 мол. вес 367.

III — нефти: 7 — мол. вес 218 (Сахалин); 8 — мол. вес 211 (II Баку).

Сопротивление измерялось многопредельным тераомметром МОМ-4* с непосредственным отсчетом измеряемых величин от $1 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^{13}$ ом. Схема измерений (рис. 19) построена на принципе сравнения токов, протекающих через известное и измеряемое сопротивление при постоянном напряжении. Измерительная ячейка представляет собой стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой (для предотвращения испарения растворителя). Ячейка снабжена платиновыми электродами, размером 5×5 мм, закрепленными неподвижно, с расстоянием между ними 10 мм; емкость ячейки 15 мл. Определение сопротивления сводится к следующим операциям. Образцы горных пород обрабатываются свежеперегнанным хлоро-

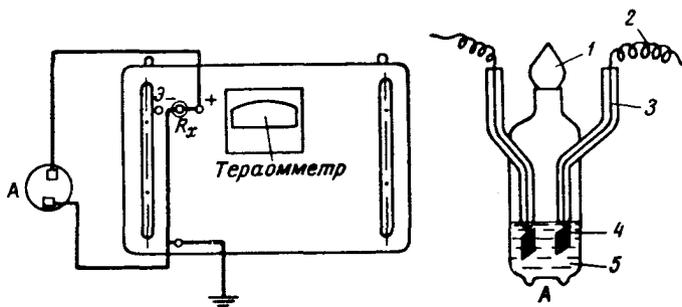


Рис. 19. Схема измерения электропроводности с тераомметром и измерительной ячейкой (А).

1 — пришлифованная стеклянная пробка; 2 — медная проволока для присоединения к тераомметру; 3 — впаянная платиновая проволока (соединяется с медной); 4 — неподвижно впаянные в стекло платиновые электроды; 5 — измеряемый образец горной породы в растворе хлороформа.

формом по обычной методике люминесцентного анализа [Флоровская, 1951]. Хлороформенные вытяжки просматриваются под люминесцентной лампой с горелкой ПРК-4 для определения по цвету свечения вытяжек количества необходимых для сравнения эталонных коллекций.

После того как установится (в течение суток) электролитическое равновесие, в ячейке замеряется сопротивление. Сравнив сопротивление хлороформенных экстрактов битумов с сопротивлением эталонных коллекций, непосредственно определяют битуминозность пород.

Помимо количественных определений метод электропроводности позволяет дать приближенную оценку степени окисленности изучаемых битумов. С этой целью необходимо сопоставлять величины электропроводности для битумоидов, взятых в равных концентрациях (например 12-й эталон по шкале люминесцентного анализа).

* Выпускается заводом «Пунане РЭТ» (Таллин) и широко применяется при геофизических исследованиях.

Полученные данные показывают, что значения электропроводности пропорциональны степени окисленности битумоидов.

Предложенный метод был опробован на 1800 образцах осадочных пород из различных районов центрального сектора Советской Арктики и дал вполне удовлетворительные результаты.

Анализ полученных результатов дает основание предполагать, что метод применим для большинства широко распространенных типов битумоидов. Он обладает существенным преимуществом, так как дает возможность проводить объективную массовую оценку исследуемых образцов. Исключения составляют битумоиды, близкие по составу к смеси метаново-нафthenовых и легких ароматических углеводородов. Для подобных образцов метод электропроводности не дает удовлетворительных результатов.

Быстрота и точность измерений позволяют считать, что определение содержания битумоидов с помощью измерения электропроводности может быть широко использовано в практике нефтепоисковых работ в полевых и стационарных условиях, а также в лабораториях научно-исследовательских институтов и заводов, занятых изучением битумоидов, нефтей и продуктов их переработки.

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РЕАКТИВОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Х л о р о ф о р м для люминесцентного анализа применяется химически чистый. Этот хлороформ сушится прокаленным хлористым кальцием в течение суток *. Затем перегоняется на водяной бане в колбе с дефлегматором при температуре $t = 61,2^{\circ}\text{C}$. Первая фракция, перегоняющаяся при более низкой температуре (влажный хлороформ), отбирается в отдельную колбу. Вторая фракция, перегоняющаяся при $t = 61,2^{\circ}\text{C}$, проверяется под люминесцентной лампой на отсутствие люминесценции и только после этого пускается в работу.

С п и р т. Для люминесцентного анализа употребляется этиловый спирт-ректификат, который сушится прокаленным медным купоросом, затем перегоняется на водяной бане в колбе с дефлегматором при $t = 78,3^{\circ}\text{C}$. Проверяется под люминесцентной лампой на отсутствие люминесценции и после этого применяется для анализа.

В последнее время вместо спирта-ректификата начали употреблять для анализа гидролизный спирт. Способ его очистки от люминесцирующих примесей более сложный.

I способ (применяемый во ВНИГРИ). Очистка гидролизного спирта производится путем пропускания его через колонку с прокаленным активированным углем марки БАУ. Длина колонки 1,2 м, диаметр $d = 40$ см. После того как спирт очищен на колонке с активированным углем, он переводится в колбу с дефлегматором и перегоняется на водяной бане обычным способом и проверяется на отсутствие люминесценции. Иногда перегонку приходится производить неоднократно. При перегонке необходимо строго следить за температурой кипения — допустимые колебания температуры 78,3—79° С.

II способ (применяемый в НИИГА). Гидролизный спирт подвергается двукратной отгонке. При каждой отгонке отбрасываются первые и последние погоны (по 100 мл каждый). Таким образом, выход при отгонке составляет около 60%. Отогнанный спирт засыпается силикагелем АСК и оставляется на 24 ч. После этого спирт можно использовать для приготовления спиртобензола.

Б е н з о л. Для люминесцентного анализа применяется криоскопический бензол без тиофена. Бензол сушится прокаленным медным купоросом, затем перегоняется на водяной бане в колбе с дефлегматором при $t = 80,2^{\circ}\text{C}$, проверяется на отсутствие люминесценции и после этого применяется для анализа.

С п и р т о б е н з о л. Для люминесцентного анализа употребляется спиртобензол 1 : 1. Для приготовления спиртобензола отдельно перегоняют и чистят спирт и бензол, затем в равных объемах смешивают. Спиртобензол, бывший в работе, можно вновь употребить для анализа, но для этого требуется его высушить прокаленным медным купоросом и перегнать в колбе с дефлегматором на водяной бане. Отогнанный спиртобензол проверяют на отсутствие люминесценции и затем измеряют показатель преломления на рефрактометре. После измерения добавляют недостающее количество спирта. Если нет

* Прокаленный хлористый кальций хранится в эксикаторе.

рефрактометра, то для измерения берут 2 мл полученного спиртобензола, добавляют 2 мл воды и взбалтывают. Получается расслоение бензола и водного раствора спирта. Если спиртобензол годен к употреблению, то должно получиться 1 мл бензола (вверху) и 3 мл водного спирта (внизу). Для быстрого расслоения цилиндр с водным раствором спирта и бензола после встряхивания опустить в сосуд с горячей водой. Если окажется, что бензола больше чем 1 мл, то надо рассчитать, сколько следует добавить спирта. Например, получили бензола 1,5 мл, а водного раствора спирта 2,5 мл. Значит, в 2 мл спиртобензола содержится 0,5 мл спирта (2,5 мл спирта с водой — 2 мл воды = 0,5 мл спирта). Следовательно, на каждые 2 мл полученного спиртобензола надо прибавить 0,5 мл спирта.

Петролейный эфир (выкипающий до 60° С) не должен содержать ароматических углеводородов, что проверяется по формолитовой реакции. Эта реакция проводится следующим образом: к равнообъемной смеси петролейного эфира (1 мл) и серной кислоты (1 мл) добавляется капля формалина. Если на линии раздела жидкости нет коричневого кольца и петролейный эфир не люминесцирует, значит, его можно использовать для анализа. Если есть коричневое кольцо, то петролейный эфир надо чистить от ароматических углеводородов. Очистка производится в колонке с силикагелем марки МСМ и снова проверяется по формолитовой реакции.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭТАЛОННЫХ КОЛЛЕКЦИЙ ДЛЯ ОБЩЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Эталонные коллекции для общего люминесцентного анализа готовятся из битумоидов горных пород изучаемых разрезов.

Выбор образцов, используемых для приготовления эталонов, следует начать с выполнения капельного люминесцентного анализа, затем наиболее характерные образцы подвергнуть люминесцентно-капиллярному анализу*. Количество эталонных коллекций должно быть не менее 3—5 в зависимости от разнообразия качественного состава битумоидов. Эталонные коллекции готовятся жидкостные (в хлороформе и спиртобензоле) и капиллярные (на полосках фильтровальной бумаги размерами 7×200 мм). Количество эталонов в одной коллекции зависит от содержания битумоидов в тех образцах, из которых выделяются битумоиды для приготовления эталонных коллекций, но обычно должно быть не менее 9—10 эталонов, что соответствует $6,0 \cdot 10^{-7}$ — $3,0 \cdot 10^{-4}$ г битумоида в 1 мл раствора. При больших концентрациях часто наблюдается концентрационное тушение и определение количественного содержания дает заведомо неверные результаты.

Эталонные коллекции для общего люминесцентного анализа готовятся следующим образом.

Хлороформенные жидкостные коллекции. Навеску горной породы 20—200 г (в зависимости от ориентировочного содержания битумоидов), растертую до состояния тонкого порошка, обрабатывают на холоде в сосуде с притертой пробкой двумя или трехкратным количеством хлороформа. Порошок горной породы с хлороформом взбалтывают в течение 30 мин на вибрационном аппарате и затем оставляют на сутки.

На другой день хлороформенный раствор переводится в мерный цилиндр с притертой пробкой. Порода промывается хлороформом до отсутствия люминесценции. Промывной раствор присоединяется к основному и на водяной бане доводится до 40 мл, из которых 20 мл оставляется для приготовления жидкостной и капиллярной хлороформенных коллекций. Другие 20 мл переводятся в маленькую (30—50 мл) колбу Вюрца, и на водяной бане хлороформ отгоняется из этой колбы до 2—3 мл, а раствор переводится в доведенный до постоянного веса стаканчик. Стаканчик с битумоидом ставится в вакуум-экссикатор и доводится до постоянного веса при температуре 50—55° С. Исходя из полученного веса битумоида и количества раствора, взятого на испарение, можно подсчитать концентрацию раствора битумоида, оставленного на приготовление

* При выборе образцов для эталонов следует обратить особое внимание на присутствие (элементарной) серы, которая на капиллярных вытяжках при дневном свете выявляется в виде утолщений и хорошо заметных отдельных кристаллов желтого цвета. При ультрафиолетовом освещении присутствие серы обнаруживается по наличию черной нелюминесцирующей зоны в нижней части люминесцирующей зоны на капиллярной вытяжке.

хлороформенной коллекции и путем дальнейшего разбавления приготовить коллекцию из ряда эталонных растворов.

Ниже приводим пример пересчета.

Объем раствора, взятый на испарение, 20 мл; вес битумоида 0,0122 г; концентрация битумоида $0,0122 \text{ г} : 20 \text{ мл} = 0,00061 \text{ г/мл}$.

В графе 4 приведенной ниже таблицы находим, что ближайшей меньшей цифрой будет концентрация 10-го эталона — 0,00031 г/мл. Так как у нас кон-

центрация битумоида равна 0,00061 г/мл, то, для того чтобы получить концентрацию 10-го эталона, нам 0,00061 г битумоида надо растворить в $x \text{ мл}$ хлороформа.

10-й эталон:

$$\begin{aligned} 1 \text{ мл} &- 0,00031 \text{ г} \\ x &- 0,00061 \text{ г} \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,00061}{0,00031} = 1,9 \text{ мл}$$

Чтобы получить раствор, равный концентрации 10-го эталона, нам на каждый мл раствора надо добавить чистого хлороформа 1,9 мл — 1,0 мл = 0,9 мл.

Таким образом, на 20 мл раствора битумоида надо добавить чистого хлороформа $20 \text{ мл} \times 0,9 = 18 \text{ мл}$ и приготовить эталонную хлороформенную коллекцию начиная с 10-го эталона.

Из цилиндра с притертой пробкой, куда переведен раствор битумоида ($20 \text{ мл} + 18 \text{ мл} = 38 \text{ мл}$) с концентрацией, равной 10-му эталону, отливаем 5 мл раствора в пробирку с отводом — это будет 10-й эталон. Затем наливаем в пробирку с притертой пробкой еще 5 мл раствора и добавляем 5 мл чистого хлороформа, тщательно

взбалтываем и отливаем 5 мл в следующую пробирку с отводом (эталон № 9).

Все остальные эталоны до № 1 получают путем дальнейшего разведения вдвое каждого последующего эталона. Битумоидные (жидкостные) эталонные коллекции следует тотчас же после приготовления запаять и тщательно предохранять от действия тепла и света. При длительном воздействии на эталонные растворы ультрафиолетовых лучей они изменяют свой цвет и интенсивность люминесценции. Поэтому время от времени в зависимости от частоты пользования эталонами старые эталонные коллекции надо заменять новыми.

Капиллярные (хлороформенные) эталонные коллекции. Так же, как для жидкостных коллекций, прежде всегоготавливаются эталонные растворы (в нашем примере от 10-го эталона до 1-го). При этом

Характеристика эталонных растворов
(по В. Н. Флоровской)

Номера эталона	Вес битумоида (нефти), г в 5 мл эталона	Содержание битумоида (нефти) а, мг/мл	Содержание битумоида (нефти) а, г/мл	Содержание битумоида в породе $\frac{ab}{d} \cdot 100 = 250 \frac{a}{d}$, %
1	0,000003	0,0006	0,0000006	0,0001
2	0,000006	0,0012	0,0000012	0,0003
3	0,000012	0,0025	0,0000025	0,0006
4	0,000025	0,005	0,000005	0,0012
5	0,00005	0,01	0,00001	0,0025
6	0,0001	0,02	0,00002	0,005
7	0,0002	0,04	0,00004	0,01
8	0,0004	0,08	0,00008	0,02
9	0,0008	0,16	0,00016	0,04
10	0,0016	0,31	0,00031	0,08
11	0,0031	0,62	0,00062	0,16
12	0,0062	1,25	0,00125	0,31
13	0,012	2,5	0,0025	0,62
14	0,025	5,0	0,005	1,25
15	0,05	10,0	0,01	2,5

Примечания: 1. Содержание битумоида в анализируемой пробе дано для веса пробы $d = 4 \text{ г}$ и количества хлороформа $b = 10 \text{ мл}$.

2. Удельный вес хлороформа при приготовлении эталонной коллекции принят для удобства расчетов условно за единицу, что на точности анализа не сказывается, так как окончательный пересчет производится на содержание битумоида в породе, а не в растворе.

каждые 5 мл эталонного хлороформенного раствора выливаются в простые пробирки ($d = 15$ мм, $h = 16$ см) или стаканчики ($d = 4$ см, $h = 5$ см), куда опускаются на 20—30 ч предварительно очищенные от посторонних примесей (в аппарате Сокслета) полоски фильтровальной бумаги длиной 20 см, шириной 7 мм. При приготовлении эталонных капиллярных коллекций необходимо соблюдать стандартные условия анализа (постоянная влажность и температура воздуха, предохранение раствора от действия солнечных лучей). После испарения хлороформа производится подклейка капиллярных вытяжек в журналы, на листы из плотной бумаги или между двумя стеклами. Приготовленные эталонные капиллярные вытяжки описываются в специальном журнале, где отмечается дата приготовления вытяжек, ширина люминесцирующих зон каждого эталона, их цвет и интенсивность люминесценции.

Спиртобензолные жидкостные коллекции. Навеска горной породы (20—200 г в зависимости от количественного содержания битумоида, извлеченного хлороформом) отмывается до отсутствия люминесценции в хлороформенном растворе, после чего доводится до воздушно-сухого состояния, заливается трехкратным количеством чистого спиртобензола (1 : 1), тщательно взбалтывается в сосуде с притертой пробкой в течение 30 мин на вибрационном аппарате и оставляется на сутки. Затем спиртобензольный раствор сливают в мерный цилиндр и замеряют объем. Половину раствора (20 мл) оставляют для приготовления эталонов. Из другой половины на водяной бане отгоняют растворитель и переводят битумоид из колбы Вюрца во взвешенный (2—3 раза) стаканчик и определяют содержание спиртобензольного битумоида весовым способом. Зная вес битумоида и количество раствора, взятого на испарение, определяют концентрацию битумоида. Затем производят расчет, аналогичный расчету при приготовлении хлороформенных эталонных коллекций. Последующим разбавлением вдвое спиртобензолом готовят эталонную спиртобензольную коллекцию.

Спиртобензолные капиллярные коллекции. В отличие от приготовления хлороформенных капиллярных эталонов непосредственно из хлороформенных эталонных растворов, здесь проводятся дополнительные операции в связи с тем, что капиллярные вытяжки, полученные непосредственно из спиртобензольных растворов, получаются очень растянутыми, имеют несколько обычно нечетких зон. Эти дополнительные операции заключаются в следующем. Из каждого эталонного спиртобензольного раствора на водяной бане отгоняется (в маленькой колбе Вюрца) спиртобензол (до капли), и битумоид растворяется в 5 мл хлороформа. Эти растворы (спиртобензольные битумоиды, растворенные в хлороформе) выливаются в простые пробирки или стаканчики, куда опускаются полоски (экстрагированной) фильтровальной бумаги, шириной 7 мм, высотой 20 см, до испарения хлороформа (20—30 ч).

Спиртобензольные капиллярные вытяжки, как и хлороформенные, наклеиваются на специальные листы плотной бумаги (или в журнал), замеряется ширина их люминесцирующей зоны, отмечается цвет люминесценции и ее интенсивность.

При определении количественного содержания битумоидов в исследованных образцах производится подбор эталонных коллекций по цвету и ширине люминесценции капиллярных вытяжек, а затем уже по интенсивности и цвету люминесценции жидкостных эталонных растворов.

Наибольшее распространение получил способ приготовления эталонов, по В. Н. Флоровской, из 15 эталонов (хлороформенные растворы и хлороформенные капиллярные вытяжки). Отдельные исследователи, например, Е. С. Лысенкова, увеличивают количество эталонов до 28. И. В. Шкляр пользуется промежуточными эталонами между 5 и 6, 6 и 7, 7 и 8 и т. д.

Нам представляется, что в зависимости от различных задач можно пользоваться тем или иным способом приготовления эталонов.

ФОРМА
ДЛЯ ОБЩЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-

№ п/п	Место взятия образца	№ скв. или обн.	№ обр.	Глубина отбора, м	Литологическое описание	Геологич. возраст	Реакция HCl (10%-ный)	Свечение образца горной породы	Реакция с хлороформом		
									в момент нанесения капли	при испарении	после испарения
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

ТАБ
РЕЗУЛЬТАТОВ ОБЩЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО

№ п/п	Место взятия образца	№ скв. или обн.	№ обр.	Глубина, м	Литология	Геологический возраст	Распределение битумоида в породе по данным капельного анализа
1	2	3	4	5	6	7	8

ЖУРНАЛ

БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

Реакция со спиртобензолом (1 : 1)			Хлороформенный битумоид			Спиртобензольный битумоид			Общее содержание битумоида	Отношение хлороформенного битумоида к спиртобензольному	Тип битумоида
В момент нанесения капли	при испарении	после испарения	№ эталона	Содержание, %	Ширина и цвет люминесценции капиллярных вытяжек	№ эталона	Содержание, %	Ширина и цвет люминесценции капиллярных вытяжек			
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Таблица

АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД ИЗ КОЛЛЕКЦИИ ГЕОЛОГА

Хлороформенный битумоид		Спиртобензольный битумоид		Общее содержание битумоида в породе, %	Отношение хлороформенного битумоида к спиртобензольному
Содержание, %	Ширина (мм) и цвет люминесценции капиллярных вытяжек	Содержание, %	Ширина (мм) и цвет люминесценции капиллярных вытяжек		
9	10	11	12	13	14

ФОРМА ЖУРНАЛА ДЛЯ КАПИЛЛЯРНЫХ ВЫТЯЖЕК БИТУМОИДОВ

№ скв. или обн.	
Геолог. возраст	
Глубина отбора, м	
№ обр.	
Капиллярная вытяжка	
Ширина вытяжки, мм	
Цвет люми- несценции	
№ эталона	
Содержа- ние битумо- ида, %	
Литология	

**ФОРМА ЖУРНАЛА
ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕР ОПИСАНИЯ ОБРАЗЦА**

1	2	3	4	Описание шлифа при помощи микроскопа		Люминесцентно-битуминологический анализ в трех растворителях (хлороформ, спиртбензол, петролейный эфир) и щелочи (2%-ный КОН). [Параллельная экстракция]					
				5	6	7	8	9	10	11	12
Район, № скважины и № образца	Глубина, м	Возраст	Макроскопическое описание образца	поляризационного	люминесцентного	растворители	Содержание битумоида в породах, %	Цвет люминесценции капиллярной вытяжки	Ширина люминесцирующей зоны, мм	Качественная характеристика битумоида по хлороформной вытяжке	Общая характеристика битумоида
Мирная балка, скв. 14, обр. 329	1617—1621	Нижний мел	Глина темно-серая известковистая алевритистая	Глина тонкоалевритистая с большим количеством чешуек слюд, с остатками мелкой, часто перекристаллизованной, фауны. Порода сильно пиритизирована. Пирит встречается в тонко рассеянном состоянии и в виде более крупных сростков. В породе	<i>Проходящий свет.</i> Очень много крупных плотных сгустков органического вещества, в центре которых часто наблюдается пирит. Сгустки красновато-темно-коричневые, почти черные. Вокруг них узкая темно-коричневая кайма (битумоид смолисто-асфальтенового состава). Кое-где видны светло-коричневые зоны (смолистый битумоид). В тонких песчаных прослоях наблюдается только однородное неяркое желтовато - светло - коричневое свечение (маслянисто-смоли-	Хлороформ	0,01	Оранжево-светло-коричневая	6	Смолистый битумоид (III тип)	«Кислый» тип битумоида с небольшим количеством масел. Гуминовых веществ нет (Голубой цвет щелочной капиллярной вытяжки говорит о наличии асфальтогенных кислот).
						Спиртбензол	0,04	коричневая	40		
						Петрол. эфир	0,0006	голубая (не очень яркая)	3		

1	2	3	4	5		6					
				поляриза- ционного	люминесцентного	растворители	Содержание би- тумоида в поро- дке, %	Цвет люминес- ценции капил- лярной вытяжки	Ширина люми- несцирующей зоны, мм	Качественная характеристика битумоида по хлороформной вытяжке	Общая характе- ристика битумо- ида
Мирная балка, скв. 14, обр. 329	1617—1621	Нижний мел	Глина темно-серая известковистая алевролитстая	наблюдается много неравномерно распределенных крупных и мелких сгустков органического вещества. Наблюдаются тонкие прослойки песчаника кварцевого разнозернистого. Зерна кластического материала не отсортированы и слабо окатаны.	стый битумоид). Как в глинистых, так и в песчаных участках встречаются ярко-желтые включения — остатки перекристаллизованной фауны (насыщенные, по-видимому, «связанным» битумоидом).	2%-ный КОН	0,00125	голубо- ватая	Раз- ма- зан- ная		
					<i>Отраженный свет.</i> Наблюдаются мелкие диффузно рассеянные беловато-желтые и голубые точки (маслянистого битумоида?). Встречаются ярко-желтые пятна связанного битумоида «С» в перекристаллизованной фауне. Сделать фото сгустка органического вещества и битумоида, координаты участка на нониусах препаратопроводителя — 91,7 × 8,2.						

Район, № скважины и
№ образца

Глубина, м

Возраст

Макроскопическое описа-
ние образца

Описание шлифа при помощи микроскопа

Люминесцентно-битуминологический анализ в трех
растворителях (хлороформ, спиртобензол,
петролейный эфир) и щелочи (2%-ный КОН).
[Параллельная экстракция]

растворители

Содержание би-
тумоида в поро-
дке, %Цвет люминес-
ценции капил-
лярной вытяжкиШирина люми-
несцирующей
зоны, ммКачественная
характеристика
битумоида по
хлороформной
вытяжкеОбщая характе-
ристика битумо-
ида

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭТАЛОННЫХ КОЛЛЕКЦИЙ
С ЛИНЕЙНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ ДЛЯ РАБОТЫ НА ПРИБОРЕ ФАС-1**

Для эталонных коллекций с линейным разбавлением так же, как для приготовления обычных коллекций в зависимости от содержания битумоида берется навеска горной породы от 20 до 100 г и экстрагируется холодным хлороформом (см. приложение 2). Часть раствора переводится в стаканчик и доводится в вакуум-эксикаторе или сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 55—57° С. При приготовлении эталонных коллекций из образцов, содержащих элементарную серу, последнюю надо удалить встряхиванием с металлической ртутью или губчатой медью. В тех случаях, когда при анализе горных пород, хлороформенный раствор не собирается, его также не надо собирать и отгонять при приготовлении эталонных коллекций.

Затем делается расчет количества битумоида в оставленном растворе. Например, вес битумоида в 10 мл раствора, взятого на испарение, равен 0,0120 г. Объем оставленного раствора — 100 мл. Значит, вес битумоида в 100 мл равен $0,0120 \cdot 10 = 0,120$ г. Концентрация раствора $C = \frac{0,120}{100} = 0,0012$ г/мл = $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

Полученный раствор, с концентрацией $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл надо разбавить до концентрации 20-го линейного эталона, т. е. до $20 \cdot 10^{-5}$ г/мл. При этом надо рассчитать, чтобы исходного раствора для коллекции было не меньше 120 мл.

Расчет производится следующим образом: 1 мл 20-го эталона содержит $0,2 \cdot 10^{-3}$ г битумоида, а x мл содержат $1,2 \cdot 10^{-3}$ г, отсюда $x = \frac{1,20 \cdot 10^{-3}}{0,2 \cdot 10^{-3}} = 6,0$ мл, т. е. на каждый миллилитр полученного раствора надо добавить 5 мл хлороформа, чтобы получить концентрацию 20-го эталона. Далее рассчитывают, какой объем исходного раствора надо взять, чтобы получить 120 мл раствора с концентрацией $0,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл (20-й эталон). Если 1 мл исходного раствора доводится до 6 мл, то $x = \frac{120}{6} = 20$ мл, т. е. надо взять 20 мл исходного раствора и добавить 100 мл хлороформа, чтобы получить 120 мл раствора с концентрацией $0,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл (20-й эталон). Из этого раствора приготавливаются все остальные эталоны вплоть до 1-го.

Наиболее удобным оказалось приготовление эталонных линейных коллекций следующим образом. Из полученного раствора (120 мл) с концентрацией $20,0 \cdot 10^{-5}$ г/мл отливают 10 мл (20-й эталон). Чтобы получить 19-й эталон, надо взять 9,5 мл данного раствора и добавить 0,5 мл хлороформа. 18-й эталон получается путем добавления к 9,0 мл раствора 20-го эталона 1 мл хлороформа и т. д. (см. таблицу).

Приготавливать эталонные коллекции надо с помощью микробюретки на 5 мл. Весь расчет проводится на получение 10 мл раствора каждого эталона, так как 5 мл идет на приготовление капиллярных вытяжек битумоидов обычным способом, а 5 мл идет на приготовление жидкостных эталонов. Каждый из эталонов измеряется на приборе ФАС-1.

В тех случаях, когда наблюдаются очень незначительные содержания битумоидов, рекомендуется делать дополнительные эталоны с половинным разбавлением. Достаточно сделать два эталона 1а и 1б. Эталон 1а соответствует 4-му эталону обычной коллекции, а 1б — 3-му эталону той же коллекции.

**Определение количественного содержания битумоидов
по эталонным коллекциям с линейным разбавлением
на приборе ФАС-1**

Номера эталонов	Содержание битумоида в растворе, г/мл	Номера эталонов при логарифмическом разбавлении	Приготовление коллекций		Содержание битумоида в породе $\left(\frac{ab}{d} \cdot 100\right)$, %		
			Количество исходного раствора, мл	Количество хлороформа, мл	при на-веске 4 г	при на-веске 2 г	при на-веске 1 г
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$1 \cdot 10^{-5}$	5	0,5	9,5	0,0025	0,005	0,01
2	$2 \cdot 10^{-5}$	6	1,0	9,0	0,005	0,01	0,02
3	$3 \cdot 10^{-5}$	—	1,5	8,5	0,0075	0,015	0,03
4	$4 \cdot 10^{-5}$	7	2,0	8,0	0,01	0,02	0,04
5	$5 \cdot 10^{-5}$	—	2,5	7,5	0,0125	0,025	0,05
6	$6 \cdot 10^{-5}$	—	3,0	7,0	0,015	0,03	0,06
7	$7 \cdot 10^{-5}$	—	3,5	6,5	0,0175	0,035	0,07
8	$8 \cdot 10^{-5}$	8	4,0	6,0	0,02	0,04	0,08
9	$9 \cdot 10^{-5}$	—	4,5	5,5	0,0225	0,045	0,09
10	$10 \cdot 10^{-5}$	—	5,0	5,0	0,025	0,05	0,10
11	$11 \cdot 10^{-5}$	—	5,5	4,5	0,0275	0,055	0,11
12	$12 \cdot 10^{-5}$	—	6,0	4,0	0,03	0,06	0,12
13	$13 \cdot 10^{-5}$	—	6,5	3,5	0,0325	0,065	0,13
14	$14 \cdot 10^{-5}$	—	7,0	3,0	0,035	0,07	0,14
15	$15 \cdot 10^{-5}$	—	7,5	2,5	0,0375	0,075	0,15
16	$16 \cdot 10^{-5}$	9	8,0	2,0	0,04	0,08	0,16
17	$17 \cdot 10^{-5}$	—	8,5	1,5	0,0425	0,085	0,17
18	$18 \cdot 10^{-5}$	—	9,0	1,0	0,045	0,09	0,18
19	$19 \cdot 10^{-5}$	—	9,5	0,5	0,0475	0,095	0,19
20	$20 \cdot 10^{-5}$	—	10,0	—	0,05	0,10	0,20

ЛИТЕРАТУРА

- Абсорбционная спектроскопия. Сб. статей. Пер. с англ. ИЛ, 1953.
- Баранова Т. Э. К вопросу о интерпретации данных люминесцентно-битуминологических исследований. Геохим. сб. № 9, 1964. (Тр. ВНИГРИ).
- Баранова Т. Э., Успенский В. А. Люминесцентно-битуминологические исследования. Спутник полев. геол. нефт., т. 2. Гостоптехиздат, 1954.
- Баранова Т. Э., Билалова Б. Н. Применение полибутилметакрилатного клея для изготовления шлифов из битуминозных пород. Геохим. сб. № 7, 1961. (Тр. ВНИГРИ, вып. 174).
- Билалова Б. Н. Применение фотоэлектрической флуориметрии для исследования битумов и нефтей. Геол. сб. № 6, 1961. (Тр. ВНИГРИ).
- Болотникова Т. Н., Гобов Г. В. Спектроскопия замороженных кристаллических растворов дифенилполиенов и полифенилов. В сб. Люминесценция, т. 1. Изд-во АН СССР, 1963. (Оптика и спектроскопия).
- Ботнева Т. А. Люминесцентный анализ нефтей. Полевая и промысл. геохимия, вып. 2. Гостоптехиздат, 1953.
- Ботнева Т. А., Максимов С. П. О методике геохимических исследований нефтей и газов при изучении закономерностей пространственного распределения их месторождений. Тр. ВНИГНИ, вып. 40, 1964.
- Ботнева Т. А., Расницина А. Е. Рассеянная битуминозность третичных отложений Ставрополя. Тр. ВНИГНИ, вып. 11, 1958.
- Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. Я. Критерии для опознавания аллохтонных битумоидов в осадочных горных породах. В сб. Геол. исслед. на нефть и газ в Волго-Уральской обл. Изд. ЦНИИЭнефтегаз, 1964.
- Галактионова Н. М., Ильинская В. В. Методика люминесцентно-битуминологического анализа с использованием пяти растворителей. Тр. ВНИГНИ, вып. 11, 1958.
- Гаррисон Д., Лорд Р. и Луфбуров Д. Практическая спектроскопия. Пер. с англ. ИЛ, 1950.
- Гейро С. С. Новые приемы люминесцентно-битуминологического анализа. Геохим. сб. № 8, 1963. (Тр. ВНИГРИ).
- Гуревич М. М. Цвет и его измерение. Изд-во АН СССР, 1950.
- Елизарова Е. Н., Колпенский Г. П., Карманов А. Ф. О методике приготовления шлифов для люминесцентного микроскопа. Новости нефт. техн., геология, № 2, 1962.
- Ильина А. А. Применение фотометра ФМ-1 в люминесцентно-битуминологическом анализе. Тр. ВНИГНИ, вып. 27, 1960.
- Ильина А. А. Применение люминесцентной спектроскопии для исследования фракций битумов и нефтей. Зав. лаб., т. 29, № 5, 1963, стр. 565.
- Ильина А. А., Персонов Р. И. Определение перилена в нефтях и битумах. Тр. ВНИГНИ, вып. 27, 1960.
- Ильина А. А., Персонов Р. И. Линейчатые эмиссионные

спектры 1, 12 — бензперилена и обнаружение его в некоторых естественных продуктах. Геохимия, № 11, 1962, стр. 963—971.

Карцев А. А. Экстракционные характеристики каустобиолитов и органического вещества пород. ДАН, т. 15, № 2, 3, 1949.

Клевев М. В. О методике и результатах изучения пород под ультрафиолетовым микроскопом. Новости нефт. техн., № 2, 1960.

Клейман М. Х. Применение люминесцентного анализа в нефтеразведке. Разведка недр, № 6, 1941.

Клочко М. А. Электролитическая проводимость жидких систем. В сб. Введение в физ.-хим. анализ (под ред. Н. С. Курнакова). ОНТИ, 1941.

Колпенский Г. П. Метод люминесцентной микроскопии при изучении битуминозности горных пород. Геология нефти, № 6, 1958а.

Колпенский Г. П. Опыт применения ультрафиолетового микроскопа для изучения битумов горных пород. Тр. ВНИГНИ, вып. 11, 1958б.

Константинова-Шлезенгер М. А. Люминесцентный анализ. Изв. АН СССР, сер. физ.-мат., 1961.

Лысенкова Е. С. Опыт применения люминесцентного анализа для исследования образцов пород и нефтей. Изд. ГрозНИИ, 1953.

Нурмухамедов Р. Н., Попова Е. Г., Докунихин Н. С. Люминесценция хризена при 77° К. Оптика и спектроскопия, 9, 593, 1960.

Ожгихина О. Г., Овчинникова Л. И. Цветное фотографирование люминесцентных объектов под микроскопом. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., т. 3, № 4, 1958.

Поставский И. Я., Полякова И. М., Гецен В. Б. Геохимия нефтей и битумов Волго-Уральской области. Химия тв. топл. т. 6, 1935.

Родионова К. Ф. Изучение органического вещества, рассеянного в осадочных породах. Методы изуч. осад. пород, т. 2. Госгеолтехиздат, 1957.

Родионова К. Ф., Вагнер О. Б. К характеристике битумов методом люминесцентного анализа. Тр. Всесоюз. ин-та природн. газов. Гостоптехиздат, 1951.

Родионова К. Ф., Филимонова А. Н. Сравнительные данные битуминологического исследования осадочных пород химическим и люминесцентным методом. Тр. Всесоюз. нефтегаз. ин-та, 1953.

Сахновская Н. Д., Флоровская В. Н. Люминесцентный компонентный анализ. Нефт. х-во, № 5, 6, 1950.

Свердлов З. М. Аппаратура для исследования люминесценции кристаллофосфоров. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 21, № 4, 1957.

Свердлов З. М. Фотоэлектрический флуориметр-абсорбциометр ФАС-1. Пром. хим. реактивов. Информ. бюлл., № 4, 1964.

Спиро Н. С., Даяншевская А. И. Способ определения битуминозности горных пород. Бюлл. изобретений, № 21, 1961.

Уорсинг А. и Геффнер Д. Методы обработки экспериментальных данных. ИЛ, 1953.

Флоровская В. Н. Люминесцентный метод обнаружения битуминозности горных пород. ДАН, т. 31, № 4, 1941.

Флоровская В. Н. Краткое руководство по люминесцентно-битуминологическому анализу. Гостоптехиздат, 1949.

Флоровская В. Н. Наставление по люминесцентно-битуминологическому анализу. Гостоптехиздат, 1951а.

Флоровская В. Н. Результаты люминесцентного анализа нефтей. В сб. статей памяти М. М. Губкина. Изд-во АН СССР, 1951б.

Флоровская В. Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. Изд-во МГУ, 1957.

Флоровская В. Н., Мелков В. Г. Введение в люминесцентную битуминологию. Госгеолиздат, 1946.

Флоровская В. Н., Мелков В. Г. О научных основах люминесцентно-битуминологического анализа. Нефт. х-во, № 3, 1953.

Флоровская В. Н., Овчинникова Л. И. О необходимости изучения рассеянных битуминозных веществ с помощью люминесцентного микроскопа. Науч. докл. высш. школы, № 4, 1958.

Ф л о р о в с к а я В. Н., О в ч и н н и к о в а Л. И. Люминесцентная микроскопия как метод диагностики качественно различного битуминозного вещества горных пород. Геол. и Геохим. сб. № 3, 1960. (Тр. ВНИГРИ).

Ш к л я р И. В. К вопросу разработки унифицированной схемы метода люминесцентно-битуминологического анализа. Геохим. сб., № 6, 1960. (Тр. ВНИГРИ).

Ш к л я р И. В., К а п л а н Э. Г. Люминесцентно-капиллярные свойства фракций нефтей. Тр. ВНИГРИ, вып. 105, № 4, 1957.

Ш л е з и н г е р М. А., Н о в о ж е н о в а А. В. Флюоресцентный метод открытия нефти при геологоразведочных работах. Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 4, 1941.

Ш п о л ь с к и й Э. В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применение. Усп. физ. наук, т. 7, 1960, стр. 215.

Ш п о л ь с к и й Э. В., К л и м о в а Л. А., П е р с о н о в Р. И. Линейные спектры полициклических ароматических углеводородов в замороженных кристаллических растворах. Оптика и спектроскопия, т. 13, вып. 3, 1962.

Ш п о л ь с к и й Э. В., П е р с о н о в Р. И. Эмиссионный спектральный анализ органических соединений по линейчатым спектрам при низких температурах. Зав. лаб., т. 28, № 4, 428, 1962.

Ш у с т о в В. А. О современной модели люминесцентно-петрографического микроскопа. Новости нефт. техн., геология, № 2, 1962.

Э ф е н д и е в Ф. М. Люминесцентный метод исследования нефтей и битумов. Азнефтеиздат, 1953.

R. V. Fisher, S. Parsons, R. Holmes. Nature, 164, 183, 1949.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	7
Методика общего люминесцентно-битуминологического анализа (<i>Т. Э. Баранова, В. Н. Флоровская</i>)	12
Общие положения	—
Первый этап анализа — просмотр образцов под люминесцентной лампой и капельно-люминесцентный анализ	16
Второй этап анализа — люминесцентно-битуминологический ана- лиз в одном растворителе (хлороформе)	20
Третий этап анализа — люминесцентно-битуминологический ана- лиз в двух растворителях (последовательная экстракция хло- роформом и спиртобензолом)	24
Некоторые замечания по составлению заключений на основе ре- зультатов люминесцентно-битуминологических анализов	28
Методы люминесцентно-битуминологического исследования характера и распределения битуминозных веществ	38
Общие замечания	—
Методика применения фотоэлектрического флуориметра-абсорб- циометра ФАС-1 в люминесцентно-битуминологическом ана- лизе (<i>Т. Э. Баранова, Б. Н. Бидалова, Э. М. Свердлов</i>)	39
Методика люминесцентно-микроскопического изучения битуми- нозных веществ горных пород (<i>Е. Н. Елизарова, Л. И. Овчинни- кова, А. Р. Соболева, В. Н. Флоровская</i>)	53
Методика тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии неф- тей, битумоидов и их фракций (<i>Т. А. Алексеева, А. А. Ильина</i>)	62
Методика люминесцентного анализа нефтей (<i>Т. А. Ботнева и В. Н. Флоровская</i>)	70
Методика экстрагирования битумоидов в струе растворителя (<i>С. С. Гейро</i>)	76
Методика компонентного люминесцентно-битуминологического анализа (<i>И. В. Шкляр</i>)	78
Методика люминесцентно-хроматографического компонентного анализа (<i>Т. А. Ботнева, А. Е. Раснищина</i>)	82

Методика параллельной экстракции битумоидов тремя селективными растворителями и водной щелочью (Н. М. Галактинова, В. В. Ильинская, Е. Н. Елизарова)	84
Сопоставление люминесцентно-капиллярных характеристик нефтей и битумоидов с помощью констант адсорбции (А. И. Данишевская, Н. С. Спиро)	87
Методика количественного определения содержания битумоидов в горных породах с помощью электропроводности (А. И. Данишевская, Н. С. Спиро)	91
Приложение 1. Способ приготовления реактивов для люминесцентно-битуминологического анализа	95
Приложение 2. Приготовление эталонных коллекций для общего люминесцентного анализа	97
Приложение 3. Форма журнала для общего люминесцентно-битуминологического анализа горных пород	101
Приложение 4. Форма таблиц для общего люминесцентно-битуминологического анализа	—
Приложение 5. Форма журнала для капиллярных вытяжек битумоидов	102
Приложение 6. Форма журнала для люминесцентно-микроскопических исследований и пример описания образца	103
Приложение 7. Форма таблиц для люминесцентно-компонентного анализа образцов	105
Приложение 8. Приготовление эталонных коллекций с линейным разбавлением для работы на приборе ФАС-1	106
Литература	108

Руководство по методике люминесцентно-битуминологических исследований

Ведущий редактор А. Н. Павлов

Технический редактор В. И. Демьяненко

Корректор В. Н. Чистякова

Сдано в набор 19/X 1965 г.

Подписано к печати 16/XII 1965 г.

Формат 60×90¹/₁₆. Печ. л. 7. Усл. л. 7. Уч.-изд. л. 7,56.

Тираж 1000 экз. Индекс 3—4—1—Л. М-60204. Заказ 1229/892. Цена 53 коп.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение.

Ленинград, Ф-2, ул. Ломоносова, 22.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник»

Главполиграфпрома Государственного комитета

Совета Министров СССР по печати.

Московский проспект, 91.