

岩石中瀝青組份的抽提方法

С. И. 哥罗索娃 Л. Е. 柯兹洛夫

В. И. 莫尔卡諾夫

有机物质瀝青組份的定性和定量特征，广泛应用于油气普查及其成因的确定。目前瀝青組份的抽提是在索克斯列特器中依序用有机溶剂氯仿和酒精苯来进行的。整个抽提过程常达5—6个月或更多一些时间^[1]。

在索克斯列特器中为了使抽提的过程加剧采用装入套筒的攪拌器使样品混合的方法对大量分析来说是不大适用的^[2]。瀝青組份抽提时间过长，与现今石油普查工作速度是相矛盾的；为了加速这一过程本作者建议采用由哥罗索娃(С. И. Голосова)工程师设计的行星式研磨机抽提瀝青組份的方法(創作証明 No. 101874 1954年)。

行星式研磨机与球磨机的区别是：它的轉筒内部的东西，处于环绕自身軸和行星式机械主軸同时轉动时，所产生的慣性力作用下。由于旋轉速度的关系，研磨的物体得到比重力加速度大很多倍的加速度。物质的研磨是在鋼球—瓷珠。和鋼砂冲击下进行的。在单位体积内冲击数和达到所需大小的破碎时间依赖于珠粒的大小。

实验室研磨机的技术规格是：

轉筒的数量 2；
各个轉筒的内部体积(升) 0.6；

在轉筒中研磨小珠重量(公斤) 1.1；
小珠直径(毫米) 2—10；
在每个轉筒中每份被研磨物质最大的重量(公斤) 0.2；
把石英由0.5毫米研磨到3—5微米(按照商品,表面比率为10千厘米/克), 时间(分) 3；
行星式系統的旋轉数(次/分) 385；
轉筒旋轉数(对整个系統的旋轉中心而言) 925；
电动机的功率(仟瓦) 2.8

它与索克斯列特器中仅在紙筒表面进行非活性抽提是有区别的；在行星式研磨机中，瀝青抽提过程与岩石被磨細过程结合在一起，其特点是溶剂与全部岩石細粒在加热和强烈攪拌下积极作用的。

根据行星式研磨机抽提方法，对米努新拗陷的碳酸岩样品作了研究，其特征列于表1。

为了检查，样品的抽提是預先在索克斯列特器中用一般方法^[4]研究过的。因此在抽提中所用的滤紙預先用乙醇苯(1:1)抽提到它在紫外光下螢光消失为止^①。

所研究的碳酸岩的去鈣作用，是将研細的样品逐渐地放入在盛有浓盐酸的器皿中进行，这可以使去鈣过程大大加速。去鈣的干燥样品装入已脱脂的直径为

表 1

样品号	岩石和取样品的地方	样品的特征 %				有机物质的特征			
		不溶 在HCl 中的殘渣	氯仿 抽提物	酒精苯 抽提物	有机物质	氯仿 抽提物	酒精苯 抽提物	腐植酸	不溶的 有机殘渣
1	頁岩, 薩亞西部寒武紀	82.50	0.0099*	0.0089*	0.2088	4.7	4.3	0	91.0
2	石灰質岩石, 勃金涅木暗申寒武紀	53.70	0.0462*	0.0404*	0.9366	4.9	4.3	0	90.8
3	石炭岩, 托尔欠河边的米奴新拗陷, 寒武紀	1.86	0.0018*	0.0004*	0.0422	4.2	1.0	0	94.8
4	石炭質岩石, 薩亞西部寒武紀	76.52	0.0205	0.0088*	1.0800	1.9	0.8	0	97.3

* 经过18小时，溶剂更換以后，抽提一直进行到在紫外光下溶剂螢光消失为止。

注 ① 所建议的在索克斯列特器中滤紙的抽提提純仅用氯仿不能得到滿意的結果。

15 m/m 的濾紙袋中，如初步研究表明，若在容積為 200 毫升的索克斯列特器中裝入不多於兩個的紙袋，可以得到最完全的抽提。

從去鈣樣品中依序用氯仿和乙醇—苯進行瀝青組份的抽提是在溶劑更換後停放 18 小時，抽提直到溶液螢光消失為止。樣品 No. 1 和 2 的抽提進行得比較完全並在若干階段選擇溜份：顏色消失為止；溶劑更換後停放 18 小時萃取物在紫外光下螢光消失為止；經過六個工作日（1800 分鐘）螢光消失後；樣品在紙袋中攪拌後螢光消失為止和選擇上述溜份之後，停放六個工作日。在除去大量溶劑後採用由氯化銅和鋁新製取的銅除去萃取物中的元素硫^[2]。瀝青組份在真空烘箱內在 40—60℃ 根據它的稠度烘至恒重為止。在去瀝青的樣品中用古斯塔夫松——里皮赫的方法測定腐植酸量（2% KOH）和有机碳，由有机碳計算有机物質的含量是按照與煤炭變質階段相應的係數 100/75 來進行的，這些分析結果列於表（2）中。

從所引的分析中可見，抽提到溶劑顏色消失為止是不夠的，抽提到螢光消失同樣是不夠的。再一次攪拌可促使萃取物萃取增加。

在行星式磨研機中的抽提試驗是用未預先處理樣品，預先經鹽酸處理過的樣品以及在索克斯列特器中萃取後的樣品殘渣。因為抽提是取很少的樣品，樣品不裝在轉筒中，而裝的體積為 200 毫升帶有由氟塑料做成墊板與完全啮合的蓋子器皿中。

將稱樣 20 克研磨至 0.25 mm，裝入大致與研磨的物體（金屬球）量相等體積（100 克）的器皿中，並注入同樣量的氯仿，使器皿剩下的空間不小於四分之一（50 毫升），在轉筒中的玻璃器皿用墊圈使其固定或填以砂，轉筒用蓋擰緊並放入磨研機中。抽提持續 4 分鐘，研磨的物質加熱到 38—45℃。當長期抽提時磨研機需停止若干分鐘為了避免過熱。

所得的混合物移入 IIIOTT 3 號和 4 號的漏斗中。在 IIIOTT 漏斗中樣品洗滌到洗滌液在紫外光下螢光消

表 2

樣品號	樣品性質	溶 劑	抽 提 的 時 間 (分)	在岩石中瀝青 組份量(%)	萃 取 物 選 擇 檢 查
1	研磨過的并用 10% HCl 去 鈣後的樣品	氯 仿	1800	0.0083	到顏色消失為止
		”	5100	0.0099	在紫外光下螢光消失為止
		”	6900	0.0122	停放一星期
		”	10200	0.0270	攪拌後在紫外光下螢光消失為止
		乙 醇 苯	15600	0.0305	到顏色消失為止
		”	18000	0.0359	在紫外光下螢光消失為止
		”	20400	0.0384	停放一星期
		”	40200	0.0467	攪拌後在紫外光下螢光消失為止
2	研磨過的并用 10% HCl 去 鈣後的樣品	氯 仿	5400	0.0387	到顏色消失為止
		”	10200	0.0462	到螢光消失為止
		”	12000	0.0539	停放一星期
		”	18900	0.0953	攪拌後在紫外光下螢光消失為止
		”	20700	0.1034	停放一星期
3	研磨過的并用 10% HCl 去 鈣後的樣品	氯仿和乙醇苯 1:1	23760	0.0018	到螢光消失為止
			35240	0.0022	
4	研磨過的并去 鈣後的樣品	氯仿和乙醇苯 1:1	—	0.0205	到螢光消失為止
			—	0.0293	

失为止。为了加速抽提过程在漏斗下装一个喷水泵抽气。但因用橡皮管代替唧接管而它在工作过程中会膨胀并部分溶解在氯仿蒸气中，所以在连接器皿和收集器（布索烧瓶）间放一个装满 MCM 牌硅酸的玻璃圈套。在这种情况下进行过滤往往要持续5—6工作日，因为所得的沉淀很细而且容易聚集起来。元素硫的除去和萃取物的干燥的进行用以上所述的方法。

在索克斯列特器中的萃取结果（见表2）和（表3）资料对比表明，所建议的方法具有很高效率。4分钟所抽提的氯仿萃取物的量相当于在索克斯列特器中依序用氯仿和酒精苯抽提5—6个月的萃提物的量。

表 3

样品号码	样品的性质	在岩石中萃取物量 (%)
1	研磨过的样品	0.0418
	研磨过的并用10% HCl 去钙后的样品	0.0365
2	研磨过的样品	0.0420
	研磨过的并用10% HCl 去钙后的样品	0.0456
3	研磨过的样品	0.0175
	在索克斯列特器中依序用氯仿和乙醇苯抽提后的样品	0.0170
4	研磨过并用10% HCl 去钙后的样品	0.0494
	在索克斯列特器中依序用氯仿和乙醇苯抽提后的样品	0.0233

注：抽提时间——四分钟，溶剂（氯仿）50毫升；样品称样20克；研磨的物体（铁球）100克，抽提所进行的器皿体积为200毫升。

预先在索克斯列特器中已抽提过的样品，用行星式研磨机所分出的瀝青组份的量相当大（见表3中样品3和4）。索克斯列特器中所得的和在行星式研磨机中由残渣所抽提的萃取物的总量与由最初的样品中萃取物的结果相符。

用盐酸预先处理可促使有机物质酸性组份的分离，但氯仿萃取物的萃出量增加不多。看来，以后样品可不用预先去钙。

简单的高效分析法——薄层色谱

自从1958年以后，薄层色谱就以极其迅速的速度发展起来，目前，这一方法已成为许多实验室的标准方法。这种新技术的优点如下：

1. 简单——所用的设备简单便宜、重复性好，非常适合于新手使用。

在行星式研磨机中所萃取的萃取物的量通常超过在索克斯列特器中氯仿萃取物的萃出量。

在一系列实验中所采用的4分钟抽提时间不一定足够，但最长抽提时间不超过20分钟。

基于所作的工作可作以下一些结论：

1. 抽提瀝青组份采用离心行星式研磨机可以大大缩减，抽提操作所消耗的时间，并可显著提高萃取物的萃出量。

2. 行星式研磨机抽提，可以消除挥发的瀝青组份的损失。

3. 用行星式研磨机能从经盐酸处理或未经处理的岩石中萃取瀝青组份。

4. 抽提能在惰性气体中进行，这就可以避免有机物质的氧化和聚合作用。

5. 在行星式研磨机的基础上能够建立有机物质依序用各种溶剂的快速分馏的实验室的抽提器。

文 献

- [1] Жестков Д. К. Опыт исследования битумов в Малых навесках, АН СССР Сибирское отделение, Южно-Сахалинск, 1959.
- [2] Козлова Л. Е. Кметодике удаления элементарной серы из экстрактов битуминозных веществ, Геохимический сб. 7, тр. ВНИГРИ, Вып. 174, Гостоптехиздат, Л 1961.
- [3] Родионова К. Ф. Изучение органического вещества, рассеянного в Осадочных породах. Сб. «Методы изучения осадочных пород» Т. 2, Госгеолтехиздат, 1957.
- [4] Успенский В. А. Радченко, О. А. Описание основных методов битуминологического исследования при обработке материалов опорного оурения, Гостоптехиздат, 1955.

（楊学权译自 Нефтегазовая геология и геофизика 1963 № 1. 卢书鐸校）

2. 迅速——复杂的混合物可以在30分钟以内分离，在某些情况下，分离速度为任何其他方法所不及。因此，这种技术可以用来控制正在进行的反应，并使反应过程停止我们认为最佳的阶段。

3. 效率高、灵敏度高——应用薄层色谱的分离，