

A. GAWEŁ

CHARAKTERYSTYKA DWÓCH ASFALTYTÓW PRZY POMOCY ANALIZY TERMICZNEJ RÓŻNICOWEJ

(3 rys.)

Характеристика двоих асфальтитов при помощи
дифференциального термического анализа

(3 рис.)

Thermal differential analysis of two asphaltites

(3 fig.)

Streszczenie. Dwa asfaltyty różnowiekowe (mioceński i oligoceński) zostały poddane analizie chemicznej, ekstrakcji benzenem i benzyną lekką, oraz różnicowej analizie termicznej. Z załamań na krzywej analizy termicznej wyprowadzono istnienie sześciu składników w asfaltycie mioceńskim. W asfaltycie natomiast oligoceńskim z fliszu karpackiego wykazano przy pomocy analizy termicznej istnienie w przeważającej ilości składnika nierozpuszczalnego w benzenie i benzynie obok małych ilości dwóch innych, rozpuszczalnych składników. Rozdział badanych termicznie asfaltytów na sześć wzgl. trzy składniki potwierdziła również jakościowa analiza chromatograficzna. Dla porównania wykonano analizę termiczną haczetynu z Bonarki.

Dokładne określenie związków chemicznych biorących udział w budowie asfaltytów wymaga żmudnych oznaczeń opartych o gruntowną znajomość chemii organicznej. W pracy niniejszej zostały podane jedynie takie cechy i takie proste oznaczenia, przy pomocy których można by łatwo scharakteryzować i porównać między sobą asfaltyty oraz ustalić dla nich związki z warunkami ich genezy. Ograniczenie to było celowe także i z powodu szczupłości materiału, gdyż badane asfaltyty nie stanowią samodzielnych złóż, które by mogły dostarczyć dostatecznej ilości próbek, lecz jedynie sporadyczne i skąpe wypełnienia szczelin w skałach. Ponadto wydaje się być celowe podanie do wiadomości wyników próby zastosowania różnicowej analizy do bituminów.

Opracowaniu zostały poddane:

- 1) asfaltyty, wypełniające szczeliny w zwęglonym drewnie mioceńskim z Łagiewnik koło Krakowa,
- 2) asfaltyty wypełniające próżnię w odstających od siebie piaskowcach krośnieńskich (oligocen) w Karpatach w okolicach Sanoka.

Nadto dla porównania krzywych termicznych została wykonana analiza termiczna różnicowa

- 3) haczetynu z warstw kredowych Bonarki koło Krakowa.

Asfaltyt mioceniński

W niesfałdowanych tortońskich utworach miocenijskich okolic Krakowa znane były od dawna nieliczne zresztą szczątki roślinne. Skupiają się one głównie w górnej części tej serii, wykształconej w postaci tłustych, nieco humusowych iłów lignitowych. Seria ta spoczywa na gipsonośnych szarych iłach w Łagiewnikach, oddzielona od nich serią przejściową z cienkimi wkładkami białych słabo łupkowatych skał. Owe wkładki zostały określone jako tufity analogiczne do opracowanych przez M. Kamińskiego tufitów miocenijskich z okolicy Bochni.

W tych skałach miocenijskich występujących koło Krakowa opisał M. Raciborski (7) w r. 1889 „cienkie pokłady węgla w kopalniach gipsu z Woli Duchackiej“, dalej „liście nie dające się oznaczyć sosny we wcięciu kolejowym na południowy zachód od Bonarki oraz w białych, jak papier łupliwych warstewkach z Łagiewnik, podobnych do warstw sarmackich z Radoboju“ itd.

W r. 1943 znalazłem na terenie cegielni w Łagiewnikach zwęgloną kłodę drewna szpilkowego, długości około 4 m. Leżała ona zupełnie poziomo w iłach lignitowych. W warunkach wynikłych z sytuacji wojennej i okupacji kraju nie było możliwe wydobywanie okazów tych rozmiarów ani zabezpieczenie znaleziska. Zwęglony materiał drewna został prawie w całości zużyty na opał przez więźniów Julagu, zatrudnionych w cegielni. Z zebranych przeze mnie próbek część została oddana botanikom dla określenia przynależności rodzajowej. Z obserwacji dokonanych wtedy na miejscu zanotowałem, iż okaz obejmował część zewnętrzną pnia odłupaną wzdłuż niego, pozbawioną kory, z zachowanymi słojami przyrostu, rozluźniającymi się jednak ku środkowi pnia. Ten stan zachowania słojów wskazywał na to, że pień wewnątrz był spróchniały. Na zewnętrznej jego powierzchni można było zaobserwować sęki, jako ślady odłamanych bocznych rozgałęzień.

Zwęglone drewno było pocięte licznymi spękaniem poprzecznymi i podłużnymi, powstałymi niewątpliwie już po zwęgleniu, na miejscu sedimentacji. Szczeliny, których rozwartość dochodziła do 1,5 cm były wypełnione substancją kruchą, o przełamie muszlowym, koloru czarnego, błyszcząca, w cienkich odłamkach lekko przeświecająca w kolorze brązowym. Ta sama substancja wypełniała również szczelinki w iłach, występujące w bezpośrednim sąsiedztwie pnia. Substancja ta łatwo pali się, kopiąc silnie i wydzielając zapach smoły szewskiej. Przy silniejszym ogrzaniu kipi i wzdyma się z wydzieleniem obfitych białych dymów, przechodząc w pozostałość przypominającą koks. Substancja ta przepaja również zwęglone drewno tak, że z próbki jego ogrzewanej w próbówce wytapia się, przy czym na skutek kipienia i wzdymania niszczy się ustrój tkanki drzewnej. Na miejscu odkrywki zostały zebrane okruchy starannie wydobyte ze szczelinek, tak by substancja nie była zanieczyszczona domieszkami drewna lub iłu. Materiał został nadto dokładnie przepłukany i po wysuszeniu na wolnym powietrzu przesiany w celu uzyskania większych jednorodnych grudek. Na tak przygotowanym materiale dokonano oznaczenia ciężaru właściwego. Wynosi on 1,1688.

Substancja ogrzewana mięknie w temperaturze powyżej 100°, topi się całkowicie przy 146° (około).

W świetle lampy kwarcowej przy użyciu filtra U.A.G. Schotta grubości 2 mm, przepuszczającego fale długości 366 m μ , substancja daje wzbudzoną barwę luminiscencyjną brunatną. Barwa ta przechodzi na brzegach i narożach niektórych odłamków w barwę intensywnie czerwoną. Wyciągi benzenowe i benzynowe wykazują luminiscencję barwy brunatnej.

Rozpuszczalność substancji zbadano stosując jako rozpuszczalnik czysty benzen i lekką benzynę. W benzynie lekkiej rozpuszcza się zaledwie około 13% składników. Benzen roztwarza około 59% substancji. Określiwszy substancję jako asfaltyt, należy przyjąć, że składa się on prawie w połowie z części trudno rozpuszczalnych w węglowodorach lekkich. Wśród składników łatwo rozpuszczalnych należy przewidywać przewagę związków aromatycznych nad związkami alifatycznymi.

Według podziału asfaltytów, zamieszczonego u B. D a m m e r a i O. T i e t z e g o [1] w II t. „Die nutzbaren Mineralien“, głównymi składnikami asfaltytów są malteny, asfalteny, karbeny, karboidy, odróżniane na podstawie rozpuszczalności w benzynie, benzenie, czterochlorku węgla i w dwusiarczku węgla według następującej tablicy

rozpuszczalnik:	benzyna	benzen	CCl ₄	CS ₂
malteny	+	+	+	+
asfalteny	—	+	+	+
karbeny	—	—	—	+
karboidy	—	—	—	—

Zgodnie z powyższą tablicą części nierozpuszczalne w węglowodorach lekkich badanego asfaltytu można określić jako karbeny i karboidy; stanowią one 41% substancji. Frakcje łatwo rozpuszczalne liczą 13% maltenów i około 46% asfaltenów. Oczywiście bardziej szczegółowe frakcjonowanie substancji powinno doprowadzić do większej ilości składników zawartych w badanym asfaltycie. O ich obecności pozwala wnioskować analiza różnicowa termiczna i analiza chromatograficzna.

Analizy asfaltytu mioczeńskiego z Łagiewnik

a) Elementarna analiza chemiczna

Analizie chemicznej poddano materiał wybrany w postaci jednorodnie wyglądających grudek i utarty następnie na jasnobrunatny proszek. Wykonania jej podjął się współpracownik Zakładu Mineralogii i Petrografii U. J., mgr. Jan Ziółkowski. Średnia z kilku oznaczeń dała następujące wyniki:

	% wag.		% drobinowe	
C	70,52	(70,15 i 70,90)	39,15 lub	38,28
H	8,65	(8,76 i 8,55)	57,59	56,32
S	8,34		—	1,69
N	1,12		—	0,52
H ₂ O-	1,25		—	—
popiół	2,40		—	—
(O	7,82)		3,26	3,19
	100,00		100,00	100,00

Analizowany asfaltyt przypomina swym składem chemicznym asfalt z Morza Martwego. Dla porównania przytaczam za B. Dammerem i O. Tietzem analizę tego asfaltu wykonaną przez Jakunskiego: 77,18% C, 9,07% H, 9,40% S, 2,10% N, 0,50% popiół, razem 98,25%.

Zawartość siarki w asfaltycie z Łagiewnik, równie wysoka, jak w asfalcie z Morza Martwego, jest związana w nim chemicznie, jak to wynika z przebiegu krzywej polarograficznej

b) Analiza chromatograficzna, jakościowa

Wieloskładnikowy charakter asfaltytu z Łagiewnik, wykazany przy pomocy różnych rozpuszczalników potwierdza również analiza wykonana według zasad chromatografii. Dla jej przeprowadzenia zastosowano rozpuszczalnik będący mieszaniną eteru naftowego, benzenu i chloroformu. Mieszanina ta jest w użyciu w Zakładzie Geoanalityki Instytutu Naftowego (dr J. J. Głogoczowski) w celu chromatograficznego rozdzielania bituminów wydzielanych ze skał. Kropla roztworu, przygotowanego z asfaltytu, puszczone na bibułę, w krótkim czasie rozplywa się w postaci plamy kolistej o promieniu 16 mm, składającej się z siedmiu koncentrycznych pierścieni, odróżniających się wyraźnie barwą i inensywnością, nawet dla oka nieuzbrojonego. Jeszcze wyraźniej odróżniają się one w świetle lampy kwarcowej przepuszczonym przez filtr. Idąc od pierścienia najbardziej zewnętrznego ku środkowi plamki, obserwuje się następujące zestawienie barw:

barwa w świetle odbitym
zwykłym:

- 1) żółto brunatna
- 2) kremowa
- 3) popielato-szara z odcieniem żółtawym
- 4) jasnokremowa
- 5) blada popielata z odcieniem kremowym
- 6) biała (bezbarwna)
- 7) szara

barwa luminiscencyjna
w świetle lampy kwarc.:

- brunatnożółta
- jaśniejsza brunatnawożółta
- ciemno brunatna
- żółtawo-popielata
- brunatna z odcieniem fioletowym
- brunatna z niebieskawym odcieniem
- ciemno brunatna z odcieniem fioletowym.

Pierścieniowe rozmieszczenie substancji w plamce, widoczne wskutek wymienionych barw, jest następstwem różnic w dyfuzji składników tejże substancji, względnie różnic w dyfuzji roztworów, wytworzonych przy użyciu mieszaniny rozpuszczalników. W pierwszym przypadku należy się spodziewać obecności siedmiu składników w badanym asfaltycie. Potwierdzeniem tego przypuszczenia może być wynik różnicowej analizy termicznej asfaltytu z Łagiewnik.

c) Różnicowa analiza termiczna.

Wobec coraz częstszego stosowania w badaniach minerałów i skał różnicowej analizy termicznej zwłaszcza w odniesieniu do minerałów uwodnionych i do węglanów itp., wypróbowano możliwości takiej analizy w Zakładzie Mineralogicznym U.J. również na minerałach bitumicznych. Wyniki tej próby przedstawiono wraz z wnioskami w odczycie wygłoszonym

w r. 1950 na jednym z posiedzeń Polskiego Tow. Geol. w Krakowie. Ostatnio pojawiła się w Anal. Chemistry praca, ilustrująca zastosowanie analizy termicznej do badania stearynianów i parafiny (C. J. P a n t h e r, S. T. A b r a m s, F. H. S t r a s s : „Semiautomatic apparatus for thermoanalysis, Anal. Chem. 1951. Nr 10. pp. 1459—66). Widać stąd, że i w zakresie substancji organicznych badania termooanalityczne rokują nadzieje na rozwiązanie zagadnień ilościowego i jakościowego składu mieszanin, trudnych do rozdzielania.

W tym czasie, gdy w Zakładzie Min. Uniw. Jagiel. przystępowano do badań termooanalitycznych, trzeba było, w oczekiwaniu na odpowiednią aparaturę posłużyć się sposobem uproszczonym. Sposób ten został pomyślnie wypróbowany przez J. J. G ł o g o c z o w s k i e g o (34) do szybkiego oznaczania składnika montmorillonitowego w skałach ilastych. Polegał on na porównywaniu temperatur na dwóch termometrach rtęciowych, pozwalających na badanie zmian termicznych w granicach do 500°C: obecność montmorillonitu w skale można było łatwo stwierdzić po zachowaniu się krzywej termicznej w zakresie temperatur od 140° do 200°C.

Analizę termiczną asfaltytu wykonano w analogiczny sposób, jak przy uproszczonej analizie iłów. W bloku metalowym, ogrzewanym w tyglowym piecu elektrycznym, umieszczono w otworach dwie krótkie, ściśle dopasowane próbki szklane, z których jedna była wypełniona badaną substancją, druga zaś substancją obojętną (sproszkowany kwarc, tlenek glinu lub magnezja palona). Wewnątrz tych substancyj, dobrze sproszkowanych, tkwiły termometry, pozwalające mierzyć temperatury do 500°C. W pomiarach nie uwzględniano zależności wzrostu temperatury pieca od czasu, ponieważ ogrzewanie pieca odbywało się prawie równomiernie w okresie od 1¹/₄ do 1¹/₂ godz. na każde doświadczenie. Odczytywania temperatur dokonywano na obu termometrach w odstępach 5 stopniowych, mierzonych na termometrze, zanurzonej w substancji badanej. Różnice pomiarów korygowano jeszcze, odnosząc je do wyników ślepej próby podczas której obydwie termometry umieszczano w próbkach z tą samą substancją obojętną.

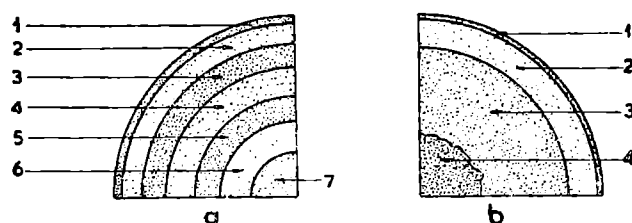
Doświadczenia były wykonywane w odstępach co najmniej jednej doby a to w celu uzyskania możliwie najdokładniejszego wyrównania zmian objętościowych, zachodzących w obu termometrach podczas ich ochładzania się.

Przedstawiona w rysunku 2 krzywa różnicowa oznaczona liczbą 1 została otrzymana dla asfaltytu z Łagiewnik. Wykazuje ona kilka wyraźnych załamań oddzielających leżące między nimi łagodne kulminacje. Załamania krzywej odpowiadają zmianom endotermicznym, wywołanym przez ogrzewanie. Są one związane z punktami topnienia względnie parowania poszczególnych składników asfaltytu, albo też z temperaturami reakcyj chemicznych zachodzących między owymi składnikami. Przypadają one na interwały temperatur w granicach: 123°—143°, 168°—185°, 209°—213°, 278°—288°, 348—380°. Kulminacje pomiędzy wymienionymi obniżeniami krzywej odpowiadają składnikom istniejącym w asfaltycie, względnie wytworzonym podczas ogrzewania. Składników tych na podstawie rozważanej krzywej można wyróżnić co najmniej sześć: pierwszym z nich byłby ten, którego punkt topnienia leży pomiędzy 123° a 143°, ostatni zaś byłby składnikiem, którego endotermicznych zmian, związanych

z temperaturą topnienia lub wrzenia nie można było oznaczyć z powodu rozkładu, jaki następował na skutek krakowania. Stałe wznoszenie się krzywej termicznej świadczy poza tym, że w ogrzewanej substancji zachodzą egzotermiczne procesy utleniania, nie tak jednak intensywne, by spowodować zamaskowanie okresów zmian endotermicznych, wyrażających się odpowiednimi załamaniem krzywej w dół.

Zasługuje na uwagę, że ilość składników sygnalizowanych w asfalcie przy pomocy analizy chromatograficznej jest prawie zgodna z ilością wynikającą z interpretacji krzywej termicznej. Na zasadzie tej zgodności można by wnioskować, że składniki w ten sposób sygnalizowane istnieją realnie w asfalcie a nie wytwarzają się dopiero podczas ogrzewania.

Rzeczą interesującą byłoby wykreślenie krzywych termicznych dla każdego ze składników asfaltytu z osobna. Z powodu jednakowoż małych ilości substancji nie można było rozdzielić jej na tyle frakcyj, ile ich należało się spodziewać na podstawie analizy termicznej. Wykonano natomiast rozdział asfaltytu na dwie frakcje przy pomocy benzenu jako roz-



Rys. 1. Schemat dyfuzji w analizie chromatograficznej a) asfaltytu miocenińskiego, b) asfaltytu oligocenińskiego z Karpat

Рис. 1. Хроматографическая схема диффузивного пятна на фильтрационной бумаге: а) асфальтита из Лагевник б) асфальтита из Дудынец

Fig. 1. Diffusion schema in chromatographical analysis of a) asphaltite from Miocene clays b) asphaltite from the Carpathian Flysch

puszczalnika. Próbkę asfaltytu rozтворя się w nim stosunkowo dość łatwo, dając roztwór zrazu przejrzysty z odcieniem jasnobrunatnym. Części nierozpuszczone unoszą się w roztworze jako kłaczki szarobrunatne, odpowiadające napęczniałym okruciom sproszkowanej substancji. Po pewnym jednak czasie kłaczki te opadają na dno naczynia, zlepiając się na ciemnobrunatną masę smolistą, równocześnie zaś roztwór nieco ciemnieje. Odsączony roztwór, odparowany do sucha w temp. około 50° dawał pozostałość szczelnie przylegającą na kształt lakieru do dna i ścian naczynia. Zeskrobana i utarta próbka frakcji rozpuszczalnej w benzenie, a więc zawierającej malteny i asfalteny, została poddana analizie termicznej w analogicznych warunkach, jak poprzednio opisane.

Krzywa 1 a w diagramie różnicowych analiz termicznych odpowiada analizie frakcji rozpuszczonej w benzenie. I na niej obserwuje się kilka załamień endotermicznych. Pierwsze z nich, którego największe odchylenie przypada na temp. 40° jest spowodowane ostatecznym ulatnianiem się benzenu zatrzymanego mimo wszystko w wysuszonej i zestalonej próbce frakcji. Następne dopiero załamanie przy 94°—114° odpowiada temperaturze topnienia się pierwszego składnika zawartego w badanej frakcji. Dalsze załamania krzywej, w temp. 164°—168°; 174°—178°; 260°—263°, 330°—333°, co prawda łagodniejsze, odpowiadają załamaniom widocznym także na krzywej 1. Oznacza to, że frakcja benzenowa stano-

wiąca około 60% asfaltytu, zawiera wszystkie te składniki, które wyraźnie decydują o charakterze termicznym asfaltytu z Łagiewnik.

Należy zaznaczyć, że odchylenie krzywej 1 a od osi odciętych jest mniejsze w porównaniu z krzywą 1, a to z powodu mniejszej ilości substancji użytej do analizy.

Z porównania obu krzywych 1 i 1a jest widoczne, że obniżenia wskutek endotermicznych zmian są w nich nieco przesunięte względem siebie. Okresy obniżenia endotermicznych na krzywej 1a są przesunięte ku wyższym temperaturom, niż na krzywej asfaltytu. Znaczy to, że składniki zawarte we frakcji rozpuszczalnej w benzenie są rozpuszczalnikiem dla pozostałych składników asfaltytu. One to obniżają punkty względnie interwały topliwości rozpuszczalników, jakimi dla nich są składniki znajdujące się we frakcji benzenowej.

Analiza termiczna frakcji nierozpuszczalnej w benzenie wyraża się krzywą 1b. Kształt tej krzywej wyznacza trzy następujące okresy temperatur, odpowiadające endotermicznym odchyleniom: 94° — 144° , 270° — 273° , 324 — 337° . Wyraźnie zaznacza się zwłaszcza okres temperatur 270° — 273° , którego nie posiada krzywa 1a. Odpowiada on głównemu składnikowi asfaltytu, nierozpuszczalnemu w benzenie.

Dla porównania została wykreślona krzywa różnicowej analizy termicznej dla frakcji asfaltytu, nierozpuszczalnej w benzynie lekkiej. Na krzywej 1b' po okresie w granicach temperatur 98° — 113° występuje wyraźne obniżenie endotermiczne pomiędzy 247° — 249° . Zdaje się ono odpowiadać substancji zawartej także we frakcji pobenzenowej, a cechującej się temperaturą topliwości 270° — 273° . Obniżenie jej punktu topliwości do 247° — 249° w pobenzynowej frakcji może pochodzić od obecności składnika powodującego słabe załamanie krzywej 1b w granicach temperatur 180° — 200° .

Podczas różnicowej analizy termicznej obserwuje się wydzielanie białych dymów począwszy od 140° ; szczególnie obficie pojawiają się one pomiędzy 230° a 250° oraz pomiędzy 340° a 370° . Ponadto substancja po stopieniu wrze, kipi i wzdyma się, co powoduje, że ogrzewanie termometru, tkwiącego w niej odbywa się nierównomiernie. W tym fakcie leży przyczyna drobnych wahań w przebiegu krzywych. Podkreślić też należy, że podczas ogrzewania substancji wydziela się zapach kauczuku, począwszy od temperatury 240° . W temperaturze ponad 350° rozpoczyna się tworzenie koksu.

d) Analiza popiołu

Asfaltyt z Łagiewnik odznacza się obecnością znacznej ilości popiołu. Popiół ten nie może być obcą i przypadkową domieszką mechaniczną. Jego pochodzenie musi pozostawać w związku z genezą samego asfaltytu, który powstał jako produkt suchej destylacji drewna i w nim się osadził, wypełniając szczeliny i spękania. Należałoby więc przypuszczać, że sole mineralne drewna znajdują się jako domieszki w asfalcie względnie w jego popiele. Tymczasem analiza wykazała w popiele 62% MgO, 38% CaO, brak natomiast alkaliów, krzemionki i glinki. Selektywna koncentracja magnezu w popiele asfaltytu może być tłumaczona rolą soli magnezowych przy syntezach substancji organicznych. Brak glinki w popiele dowodzi, że przy powstawaniu asfaltytu nie współdziałały substancje ilaste, których rolę w tworzeniu się bituminów podnosi A. V. Frost (2).

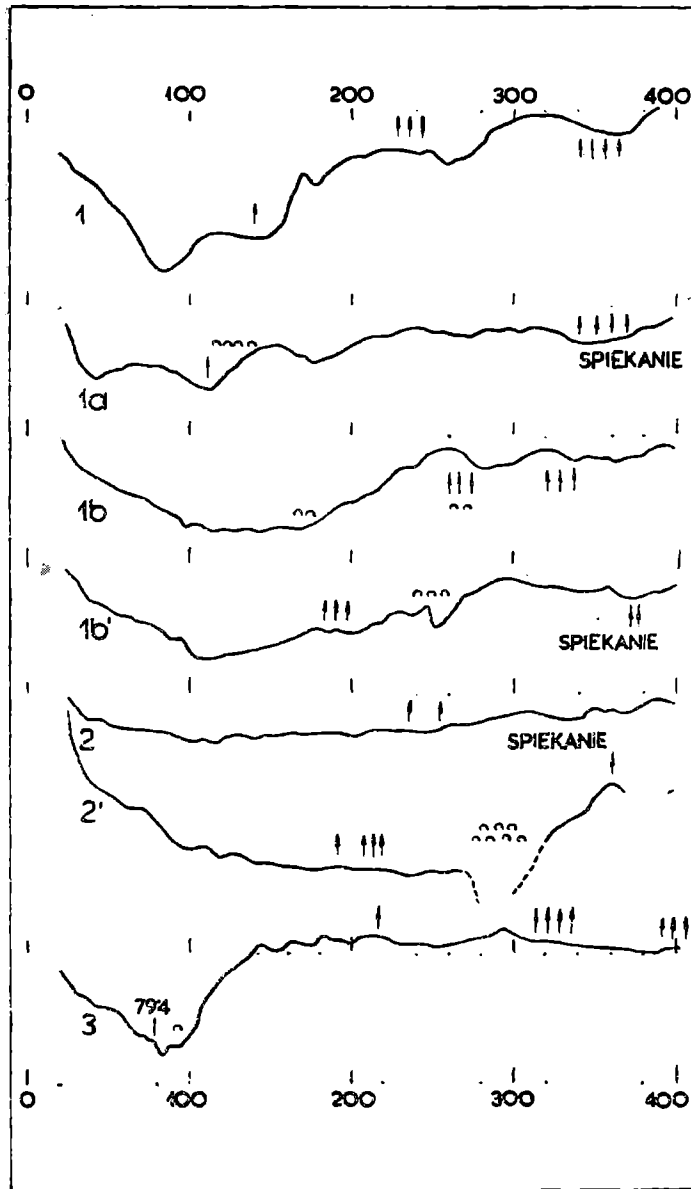


Рис. 2. Krzywa różnicowej analizy termicznej asfaltytów i ich frakcji oraz haczetynu. Objasnienia w tekście

Рис. 2. Диаграмма кривых дифференциального термического анализа

- 1 асфальтит из Лагевник
- 1a растворимая фракция в бензене асфальтита из Лагевник
- 1b нерастворимая в бензене фракция асфальтита из Лагевник
- 1b' нерастворимая в легком бензине фракция асфальтита из Лагевник
- 2 асфальтит из Дудынец образец весом 2 гр
- 2' асфальтит из Дудынец, образец весом 5 гр
- 3 хачетын из Бонарки

стрелки: уход дыма и паров; полуокружности: субстанция кипит и пучится; в температур. 350 — 400° спекаемость-cracking.

Fig. 2. Differential thermal analysis curves of asphaltites and its fractions and of hatchetine. Explanations in text

Asfaltyt oligoceński z Karpat

Podczas zdjęć terenowych w r. 1929 [3] w okolicy Sanoka zebrałem większą próbkę asfaltytu wypełniającego szczeliny w warstwach krośnieńskich dolnych. Odkrywka zawierająca asfaltyt znajdowała się we wschodnim brzegu rzeczki Sanoczka (Dudyńce).

Warstwy krosieńskie, pionowo w tym miejscu położone, składają się ze średnioławicowych piaskowców, przedzielanych wąskimi wkładkami szarych ilów. Podczas fałdowań powstawały między warstwami odkłucia i zluźnienia w postaci mniej lub więcej widocznych próżni lub ich późniejszych wypełnień. Jedno z tych zluźnień zostało wypełnione soczewką asfaltytu, miąższości do kilkunastu centymetrów. Odkrywka stanowiła zachętę dla miejscowej ludności do prymitywnych robót poszukiwawczych za węglem, a wydobyty asfaltyt został zużyty w miejscowej kuźni. Poza tą jedną odkrywką nie znalazłem asfaltytu w okolicach Sanoka. Zasługuje na uwagę, że asfaltyt ten nie pozostaje w związku z wyciekami ropnymi. Widoczne są natomiast w serii dolnych i średnich piaskowców krosnieńskich niektóre ławice usiane obfitą zwęgloną siewką roślinną. Nadto wśród ilów tej serii zdarzają się kilkucentymetrowe warstewki gagatu, czarnego i lśniącego, pozbawionego jednak struktur mikroskopowych. Nasuwa się przeto przypuszczenie, że i ten asfaltyt jest produktem suchej destylacji szczątków roślinnych. (Porówn.: St. Z u b e r [10]).

Asfaltyt Karpacki jest kruchy i silnie spękany. Jest on barwy czarnej, nieprzeświecający nawet w cienkich odłamkach. Po roztrąceniu daje proszek czarny z odcieniem brunatnym, który w świetle lampy kwarcowej wykazuje luminiscencję ciemno brunatną. Rozpuszcza się słabo w benzenie i benzynie lekkiej. Świadczy to o przewodze karbenów i karboidów w asfaltycie karpackim. Ciężar właściwy 1,169.

Analizy asfaltytu oligoceńskiego z Karpat

a) Analiza chemiczna elementarna

Oznaczeń węgla wodoru, siarki popiołu i wody dokonano w Zakładzie Mineralogii i Petrografii U. J. Analizy podjął się mgr. Jan Ziółkowski. Zawartości węgla i wodoru są średnią z czterech analiz. (C = 85,28%, 86,75%, 86,96%, 87,28%; H = 7,42%, 7,93%, 8,25%, 9,26%).

C	86,56% wag.	46,25% drob.	lub	46,81% drob.
H	8,21	52,66		52,73
S	0,61	0,13		—
H ₂ O-	0,60	—		—
popiół	1,48	—		—
(O	2,55)	0,96		0,96
	<u>100,00%</u>	<u>100,00%</u>		<u>100,00%</u>

W analizie zaznacza się wyższy stopień uwęglenia w porównaniu z asfaltytem z Łągiewnik. Nasuwa się od razu myśl, że ta cecha odróżniająca obydwa asfaltyty pozostaje w związku z ich wiekiem. Asfaltyt oligoceński mianowicie przedstawia stadium silniejszego uwęglenia niż asfaltyt mioceński. W konsekwencji również i zawartość karbenów i karbo-

idów w obu asfaltytach musi zależeć w stosunku prostym od wieku tych substancji.

b) Analiza chromatograficzna jakościowa

Większa ilość karbenów i karboidów uwidoczni się w zachowaniu się asfaltytu oligoceńskiego podczas próby jakościowego oddzielenia chromatograficznego. Potraktowany mianowicie rozpuszczalnikiem, złożonym z eteru naftowego, benzenu i chloroformu daje na sączku płamę intensywnie ciemno brunatną, obwiedzioną wąziutką obwódką barwy jasno-żółtej. Na podstawie analizy chromatograficznej można wyróżnić obok głównej masy brunatnego składnika niewielkie ilości składników łatwiej dyfundujących; występują one w następującym porządku, licząc od zewnątrz do środka plamy:

barwa w świetle odbitym zwykłym:	barwa luminiscencyjna w świetle lampy kwarcowej:
1) linia konturu: żółta	żłocisto-żółta
2) obwódka 2 mm: jasno-kremowa	mleczno-popielata
3) plama główna: brunatna	} intensywnie czarna
4) środek: czarniawo-brunatny	

Zasięgi dyfuzyjne oznaczone liczbami 3 i 4 należą do jednego składnika, nader trudno rozpuszczalnego. Z powodu jego trudnej rozpuszczalności zaledwie część z niego została uruchomiona w czasie dyfuzji, reszta zaś utworzyła nieregularną czarną i błyszczącą płamę w miejscu nałożenia kropli na bibułę.

c) Różnicowa analiza termiczna

Przewaga składnika ciemno-brunatnego w asfaltycie oligoceńskim nad składnikami jasnymi, łatwiej rozpuszczalnymi i łatwiej dyfundującymi musi znaleźć swój wyraz w przebiegu krzywej, otrzymanej z różnicowej analizy termicznej. Krzywa ta jest przedstawiona na wykresie pod liczbą 2.: po łagodnym obniżaniu się jej, trwającym aż do temp. 118⁰, wznosi się ona również łagodnie, zwłaszcza od 260⁰, nie wykazując żadnych załamań, poza drobnymi i krótkotrwałymi falowaniami powstającymi wtedy, gdy substancja wskutek wzdymań nie przyległa szczelnie do termometru. Taki przebieg krzywej świadczy o nikłym udziale w badanym asfaltycie składników topiących się względnie parujących w zakresie temperatur od 120⁰ do 260⁰. Główny składnik ulega skrakowaniu w temperaturze około 310⁰—336⁰.

Do doświadczenia użyto małej próbki wagi około 2 g, gdyż przy większej próbce wskutek intensywnego kipienia i wzdymania się substancji nie dochodzi do jej kontaktu z termometrem. Przypadek taki ilustruje krzywa 2' otrzymana z analizy termicznej przeprowadzonej na próbce wagi 5 g. Krzywa 2' jest bardziej wygięta; i na niej brak charakterystycznych załamań, które by świadczyły o punktach topliwości, parowania lub reakcji chemicznych. Temp. ok. 280⁰ przy zachodzącym wtedy kipieniu i wylewaniu się substancji obserwuje się gwałtowny spadek krzywej po-

nieważ termometr został odizolowany od substancji atmosferą par i gazów. Krzywa asfaltytu z Karpat przypomina nieco krzywą frakcji nierozpuszczalnej w benzenie, otrzymanej z asfaltytu z Łągiewnik.

Haczetyn z Bonarki koło Krakowa

Dla celów porównawczych wykonano różnicową analizę termiczną haczetynu z Bonarki, jako węglowodoru o składzie chemicznym ściśle określonym przez J. M o r o z e w i c z a. Węglowodór ten, barwy białej, fizycznie jednorodny, zawiera 85,25% C i 14,59% H, co odpowiada wzorowi empirycznemu $C_{38}H_{78}$. Topi się w temperaturze $79,4^{\circ}C$. Rzeczywiście przy tej temperaturze obserwuje się na krzywej termicznej haczetynu (na wykresie rys. 2. 3) załamanie osiągające największe obniżenie przy temp. 81° . Odtąd krzywa ciągle się wznosi. Stop łagodnie wrze, poczem od temperatury 140° zaczyna lekko brunatnieć i wydzielać coraz to obfitsze dymy. Brunatnienie substancji pochodzi od jej utleniania się, co w następstwie powoduje słabe egzotermiczne wznoszenie się krzywej, począwszy od temp. 140° . Jednorodności fizycznej i chemicznej haczetynu z Bonarki odpowiada w różnicowej analizie termicznej krzywa pozbawiona załamań poza tym, które rejestruje punkt topliwości.

Z porównania krzywej termicznej haczetynu z Bonarki z krzywymi asfaltytów nasuwa się przypuszczenie, że w asfalcie z Łągiewnik znajduje się jakiś zbliżony węglowodór o topliwości koło 80° .

Zależność składu chem. asfaltytów od wieku geol. i pochodzenia

Całkowite opracowanie mineralogiczne asfaltytów szwankuje, gdyż z braku dostatecznej ilości substancji nie można było wydzielić z nich składników, które by następnie dało się zidentyfikować na podstawie własności fizycznych i chemicznych oraz przy użyciu odpowiednich reakcji chromatograficznych i termicznych. Można natomiast przeprowadzić studium zależności składu chemicznego obu asfaltytów od wieku geologicznego i pochodzenia. Do tego celu zastosowano wykres użyty przez dr Jana Jurkiewicza[5] do klasyfikacji związków organicznych i surowców palnych na podstawie analizy elementarnej. Dla uzyskania wykresu wylicza się z ilości węgla, wodoru i tlenu związków organicznych ich procentowe udziały atomowe, następnie wnosi się je w układ współrzędnych, gdzie na odciętych są umieszczone wartości dla C, zaś na rzędnych wartości dla H. W wykresie takim zazwyczaj pomija się wnoszenie wartości dla tlenu, gdyż jego procenty atomowe dają się łatwo wyliczyć:

$$\% \text{ atom. O} = 100 - (\% \text{ atom. C} + \% \text{ atom. H}).$$

W rys. 33 przeciwprostokątna wykresu przedstawia węglowodory alifatyczne (w górnej części) i pierścieniowe (w dolnej części). Prosta łącząca punkt odpowiadający zawartości 100% C z punktem odpowiadającym drobinie wody obejmuje węglowodany, między innymi celulozę i ligninę. Przez punkty celulozy i ligniny biegnie wąska strefa paliw stałych, łącząca torfy, węgle brunatne i kamienne oraz antracyty. Z prze-

biegu tej strefy jest widoczny związek między tymi paliwami a celulozą i ligniną, polegający na wzroście pierwiastka węgla i ubytku tlenu w miarę przeobrażania się substancji roślinnych w węgle kopalne.

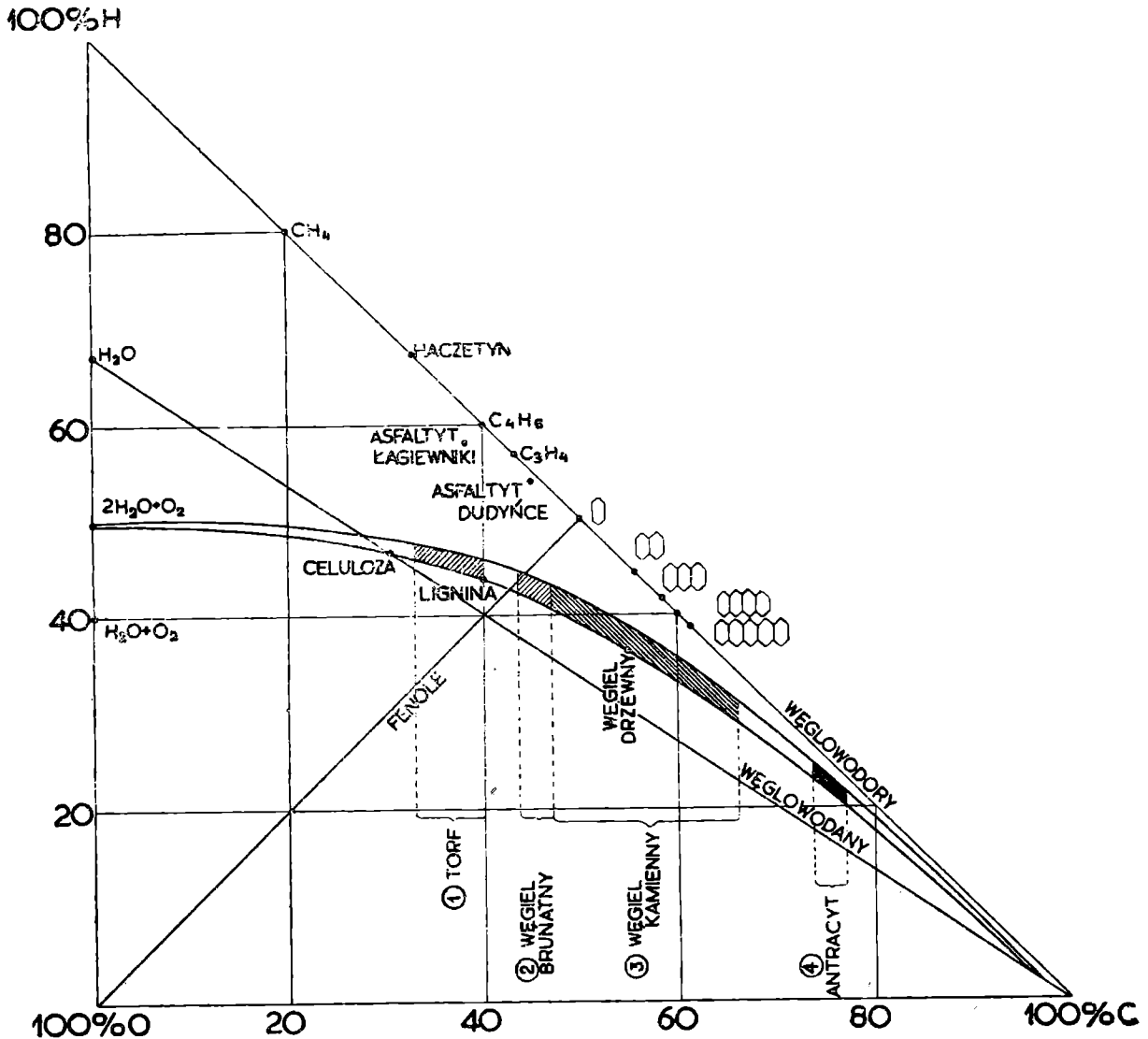


Diagram atomowych udziałów C, H, O substancji organicznych według dr J. Jurkiewicza: 1) torf, 2) węgiel brunatny, 3) kamienny, 4) antracyt i ich stosunek do asfaltów i haczetynu

Рис. 3. Диаграмма атомовых частей С, Н, О органических веществ по др И. Юркевичу. Линия соединяющая 100% С и Н: углеводороды, нпр. хачетын из Бонарки. Заштрихованная зона горячего сырья: торф (1), бурый уголь (2), каменный уголь (3) с углем древесным, антрацит (4)

Atom proportion of C, H, O in organic substances by dr J. Jurkiewicz: 1) peats, 2) brown coals, 3) coals, 4) anthracites and its relation to the asphaltites and hatchetine

Substancje roślinne w warunkach mórz fliszowych ulegają bitumizacji, reprezentowanej przez oleje skalne i gazy ziemne, ozokeryt, haczetyn, asfalty i asfaltyty. W wykresie znajdują się ich punkty w górnej części powyżej linii fenoli.

Wytworzenie się asfaltytu z Łagiewnik doszło do skutku niewątpliwie w wyniku procesu hydrokarburacji zwęglonego drewna, odbywającej się jednakowoż w obecności soli pochodzących z wody morskiej, zgodnie z hipotezami B. Radziszewskiego, R. Zuber[8] i St. Zuber[9] oraz z praktyką laboratoryjną syntez organicznych, posługującą się solami Mg i Zn. Osadzanie się asfaltytu w spękaniach drewna musiało się odbywać za pośrednictwem powstających równocześnie ciekłych rozpuszczalników organicznych.

Z położenia obydwóch badanych asfaltytów w wykresie J. Jurkiewicza jasno wynika, że ich stopień uwęglenia idzie w parze ze stopniem uwęglenia szczątków roślinnych. Asfaltyt z Łagiewnik znajduje się bliżej celulozy a więc stosunkowo słabo zmienionego drewna. Asfaltyt z Dudyniec natomiast jest przesunięty w kierunku ligniny, tzn. tego składnika substancji drzewnej, który wzbogaca się podczas przeobrażania się drewna czy torfu w lignit. To zaś przeobrażenie niewątpliwie pozostaje w związku z wiekiem geologicznym. Oczywiście można by przyjąć, iż asfaltyt utworzony z bardziej zwęglonych a więc starszych utworów będzie się różnił chemicznie od asfaltytu pochodzącego z mniej przeobrażonych szczątków roślinnych. W tym przypadku dwa takie asfaltyty pomimo różnic w chemizmie mogłyby być równowiekowe. Jednakowoż oddestylowanie substancji asfaltowych z bardziej uwęglonych utworów jest procesem pirogenicznym, przebiegającym w granicach temperatur od 250⁰ do 500⁰. Nie wydaje się, by karpaccie skały fliszowe mogły znaleźć się w warunkach takich temperatur. Pozostaje więc jedynie słuszny wniosek, że uwęglenie zarówno substancji roślinnych, jak i ich organicznych produktów wtórnych zależy od wieku geologicznego. Utworzone asfaltyty, przeobrażając się z wiekiem stają się bogatsze w pierwiastek węgla. Można przeto pokusić się o stwierdzenie, że asfaltyt z krośnieńskich warstw karpaccich jest prawie syngenetyczny z nimi, tzn. że powstał w oligocen i jest starszy od miocenijskiej tektoniki Karpat. Przemawia za tym także i to, iż asfaltyt karpaccy tworzy soczewki wśródwarstwowe.

Z Zakładu Mineralogii i Petrografii U J.

LITERATURA

1. B. Dammer, O. Tietze: Die nutzbaren Mineralien. — 2. A. V. Frost: The role of clays in the formation of Petroleum in the earth's crust. *Uspechy Chimii* 14/6. 1945. — A. Gaweł: Sprawozdanie ze zdjęć geol., wykonanych w lecie 1929 r. na arkuszu Sanok. — (C. R. der recherches géologiques, exécutées en 1929 dans la partie S. E. de la feuille Sanok). *Posiedz Nauk. P. Inst. Geol.* Nr 27. Warszawa 1930.
4. J. J. Głogoczowski: Uproszczona analiza termiczna różnicowa iłw. „Nafta”, Nr 10. Kraków 1951. — 5. J. Jurkiewicz: Nowe ujęcie systematyki paliw stałych na podstawie analizy elementarnej. *Prace Badawcze Głównego Instytutu Górnicztwa*. Komunikat nr 73. Katowice 1950. — 6. F. Kreutz: O tworzeniu i przeobrażeniu się wosku i oleju ziemnego. *Kosmos*, Lwów 1881. — 7. M. Raciborski: Flora miocenijska z okolicy Podgórze. „Kosmos“ t. XVII. Lwów 1892. — 8. R. Zuber: Flisz i nafta. *Prace Naukowe Towarzystwa dla popierania nauki polskiej*. Lwów 1918. — 9. St. Zuber: Powierzchniowe ruchy tektoniczne, geneza wulkanów błotnych oraz geologiczne warunki powstawania złóż naftowych. — (Sur les mouvements tectoniques superficiels, la genèse des volcans de boue et sur les conditions géologiques de la formation des gisements pétrolifères). *Rocznik Polsk. Tow. Geol.* t. V., Kraków 1928. — 10. St. Zuber: Asfaltyty we fliszu karpaccim oraz ich znaczenie dla regionalnej ekspertyzy naftowej. — (Note sur les asphaltés dans le flysch carpatique et leur importance pour la prospection pétrolière régionale). *Rocznik P. Tow. Geol.* t. VI., Kraków 1930.

РЕЗЮМЕ

С большим преимуществом в исследовании субстанции составляющей смесь очень мелкозернистых и трудно поддающихся механическому разделению применяется дифференциальный термический анализ. Этот анализ и применен в данной заметке для сравнения двух, разного геолог. возраста и различного химического состава асфальтитов, для лучшей их характеристики.

Исследовано:

1. асфальтит заполняющий трещины обугленной древесной колоды, найденной в верхнетортонских глинах в Лагевниках около Кракова.

2. асфальтит из олигоценых слоев из Дудынец около Санока.

В обоих случаях асфальтит является продуктом натуральной сухой дистилляции древесины. Связь миоценового асфальтита с древесиной непосредственно очевидна. В другом случае наблюдаем выступление асфальтидов в серии песчаных и глинистых пород богатых в сечку обугленных растительных остатков; в этой серии случаются тоже узенькие вкладки черного агата.

Миоценовый асфальтит из Лагевник

На месте обнажения были старательно извлечены древесины крошки асфальтида, которые затем были тщательно прополосканы, чтобы устранить загрязнения илом или древесиной и просеяны. Удельный вес так приготовленного материала составляет 1,1688. Согреваемая субстанция смягчается при температуре свыше 100° , а совсем расплавляется при 146° .

В свете кварцевой лампы с фильтром У. А. Г. Шотт 2 мм толщины, пропускающим волны длиной 366 мμ субстанция дает возбужденный люминисцентный коричневый цвет. По краям и углам некоторых обломков этот цвет переходит в интенсивно-красный. Бензеновые и бензиновые экстракты проявляют коричневую люминисценцию. В легком бензине растворяется только около 13% составных частей. Бензен растворяет около 59% субстанции. Легко растворимые фракции содержат около 13% мальтенов и около 46% асфальтенов. Крабены и карбоиды составляют около 40% субстанции. Химический анализ был исполнен в Институте Мин. и Петр. Яг. У. mgr Яном Зюлковским, см. польский текст стр. 377

Анализируемый асфальтит напоминает своим химическим составом асфальт из Мертвого Моря, которого анализ выполненный Якунским подает Б. Даммер и О. Титзе (77, 18% С, 9,07% Н, 9,40% S, 2,10% N, 0,50% пепел, всего 98,25%). Количество серы в асфальтите из Лагевник также высокое, как в асфальте из Мертвого Моря. Сера связана с ним химически, что следует из хода полярографической кривой.

В пепеле асфальтита из Лагевник установлено отсутствие щелочей, кремнезёма и глинки, вместо того значительное количество MgO рядом незначительного CaO. Таким образом пепел не является чисто механической примесью в асфальтите и не происходит из минеральных солей древесины. Селективная концентрация магния в пепеле асфальтида может быть объяснена ролей магниевых солей при синтезах органических субстанций в природе.

Многоэлементный характер асфальтида из Лагевник подтверждает анализ исполненный согласно принципам хроматографии. Для проведения анализа применен растворитель, состоящий из смеси нефтяного эфира, бензена и хлоро-

форма, употребляемый в Геохимическом Заведении Нефтяного Института (др И.И. Глогочовски) целью хроматографического разделения битуминов выделенных из пород. Изготовлена из асфальтита капли раствора расплывается на промокательной бумаге в виде круглого пятна радиусом 16мм, состоящего из семи concentрических колец, отличающихся цветом. Разницы появляются еще отчетливее при употреблении кварцевой лампы: наблюдается от окружности пятна к ее середине следующие сопоставления цветов:

в отраженном обыкновенном свете:	в свете кварцевой лампы:
1) желто коричневый	коричнево желтый
2) кремовый	более ясный коричнево желтый
3) пепельно серый с желтым оттенком	темно коричневый
4) ясно кремовый	желто пепельный
5) бледно пепельный с кремовым оттенком	коричневый с фиолетовым оттенком
6) белый (бесцветный)	коричневый с голубоватым оттенком
7) серый	темнокоричневый с фиолетовым оттенком

Размещение цветов в пятне является последствием разниц в диффузии составных частей субстанции, а также разниц диффузии растворов, какие обнаружались вследствие употребления смеси растворителей. В первом случае субстанция должна содержать 7 составных частей сигнализированная при помощи хроматографического анализа почти соответствует количеству исходящему у из интерпретации термической кривой. Дифференциальный термический анализ исполнен упрощенным способом испробованный др Глогочовским при употреблении при этом двух ртутных термометров, позволяющих измерение до 500° С.

Представленная на табл. I дифференциальная кривая, обозначенная числом 1, относится к асфальтиту из Лагевник. Она проявляет несколько отчетливых изгибов, отделяющих лежащие между ними слабые кульминации. Изгибы кривой вниз соответствуют эндотермическим переменам, связанным с пунктами плавления или-же испарения одиночных составных частей асфальтита или также с температурами жимических реакций, возникающими между этими составными частями. Соосветствуют оне интервалам температур в пределах 123—143°, 168—185°, 209—213°, 278—288°, 348—380°. Кульминации между обнижениями кривой соответствуют составным частям, существующим в асфальтите или-же образовавшимся во время согревания. На основании рассматриваемой кривой можно различить самое меньше шесть составных частей. Первая из них была бы та, которой пункт расплавления лежит между 123 и 143°, а последняя из них былабы той составной частью, которой эндотермических перемен не возможно былобы определить по поводу разложения, какое наступало вследствие крекирования (cracking). Постоянный подъем кривой свидетельствует о том, что в согреваемой субстанции происходят экзо-термические процессы окисления, но однако не так интенсивные, чтобы быть причиной замаскирования периодов эндотермических перемен.

По поводу недостатка материалов не удалось для термических исследований отделить составные части, сигнализированные при помощи хромато-

графического анализа. Выделено за то в бензене растворимую фракцию. Проба асфальтита растворяется в нем довольно легко, давая раствор в начале прозрачный с ясно коричневым оттенком. Не растворенные части поднимаются в растворе как набухшие серокоричневые клочки, которые однако после некоторого времени опадают на дно, слепляясь в темнокоричневую смолистую массу, притом раствор несколько темнеет.

Отцеженный и отгаренный раствор давал остаток плотно прилегающий к стенкам сосуда в роде лака. Это есть фракция содержащая мальтены и асфальтены. Кривая 1а в диаграмме дифференциальных термических анализов (Табл. 1.) соответствует этой фракции. И на ней видны многие эндотермические изгибы. Первые из них соответствующие температуре 40° являются вызванными конечным испарением бензена, оставшегося вопреки всему в высушенной пробе приготовленной фракции. Следующий изгиб при $94-114^{\circ}$ соответствует температуре плавления первой составной части фракции. Дальнейшие изгибы кривой при темп. $164-168^{\circ}$, $174-178^{\circ}$, $260-263^{\circ}$, $330-333^{\circ}$, в правде более нежные, соответствуют изгибам видимым на кривой „L“. Это означает, что бензеновая фракция содержит в себе все те составные части, которые ясно решают о термическом характере асфальтита из Лагевник. Следует заметить, что амплитуда кривой 1а меньше по сравнению с кривой 1. Это является последствием меньшего количества субстанции употребленной к анализу.

Из сравнения обеих кривых 1 и 1а видно, что эндотермические обнижения несколько перемещены по отношению к себе. Периоды эндотермических обнижений на кривой 1а перемещены к высшим температурам, чем на кривой асфальтита. Это значит, что составные части заключенные во фракции растворимой в бензене являются растворителем для остальных составных частей асфальтита. Нерастворимые составные части обнижают пункты или интервалы плавления растворителей, какими для них являются составные части находящиеся в бензеновой фракции.

Термический анализ нерастворимой фракции в бензене выражается кривой 1b. Форма её определяет три следующие периоды эндотермических уклонов: $94-144^{\circ}$, $270-273^{\circ}$, $324-337^{\circ}$. Отчетливо проявляется период температур $270-273^{\circ}$, которого не имеет кривая 1а. Соответствует он главной составной части асфальтита нерастворимого в бензене.

К сравнению была вычерчена кривая для нерастворимой в легком бензине фракции асфальтита. На ней появляется отчетливое эндотермическое обнижение между $247-249^{\circ}$. Кажется оно соответствующим субстанции заключенной тоже в побензеновой фракции, а характерной для температуры плавления $270-273^{\circ}$. Обнижение её пункта плавления до температуры $247-249^{\circ}$ в послебензиновой фракции может происходить от наличия составной части, причиняющей слабый изгиб кривой 1b в пределах температур $180-200^{\circ}$.

Мелкие колебания в развитии термических кривых зависят от появления паров и газов, которые вызывают то, что субстанция кипит и раздувается, не прилегая хорошо к термометру. Следует тоже подчеркнуть выделение каучуковой вони во время подогревания свыше 240° . В температуре сверх 350° наступает крекирование.

Олигоценовый асфальт из Карпат

Хрупкий и сильно потресканный. Цвет черный не просвечивающий даже в тонких обломках. При растирании дает черный с коричневым оттенком

порошок, который в свете кварцевой лампы проявляет темнокоричневую люминисценцию. Растворяется слабо в бензене и легком бензине. Это свидетельствует о перевесе карбенов и карбоидов.

Химический анализ исполнен мгр И. Зюлковским (смотри польский текст стр. 383.) Предполагается, что степень обугливания по сравнению с верхне-тортонским асфальтитом из Лагевник есть приметой имеющей связь с возрастом. В последствии также и содержание карбенов и карбоидов зависит в асфальтитах в простом отношении от возраста этих субстанций. В хроматографическом анализе выделено рядом с главной массой коричневой составной части небольшое количество легко диффундирующих составных частей и различающихся цветом:

в отраженном обыкновенном свете: в свете кварцевой лампы:

- | | |
|--------------------------------|-------------------|
| 1) линия контура: желтая | золотисто желтая |
| 2) кайма 2 мм: светло-кремовая | молочно пепельная |
| 3) главное пятно коричневое | |
| 4) середина: чернокоричневая | интенсивно черное |

Кривая дифференциального термического анализа асфальтита из Дудынец представлена на табл. 1 под числом 2, свидетельствует о малом содержании составных частей, легче растворимых и легче диффундирующих. После легкого обнижения, продолжающегося даже до температуры 118° , кривая начинает подниматься, но тоже легко, а именно от 260° не проявляя каких нибудь изгибов кроме мелких кратковременных волн, появляющихся тогда, когда субстанция по поводу вздутий не прилегает плотно к термометру. Главная составная часть подвергается крекированию в температуре около $310-336^{\circ}$.

Для опыта употреблено малый образец весом около 2 гр, так как при большем образце получается контакт субстанции с термометром. Этот случай иллюстрирует кривая 2', составляющая анализ на образце весом 5 гр. Кривая 2' более выгнутая, но и тут отсутствуют характеристические изгибы, которые свидетельствовали бы о пунктах плавления, испарения и химических реакции. Только в температуре при происходящем тогда кипении и вылипании субстанции отмечается внезапное обнижение кривой, так как термометр становится изолированным от субстанции атмосферой пара и газов.

Для сравнения помещено тоже в табл. 1 кривую дифференциального термического анализа хачетына из Бонарки ($85,25^{\circ}\text{C}$ и $14,59\%$ Н; $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$ по М. Морозевичу). Хачетын плавится при температуре $79,4^{\circ}$ и действительно при этой температуре замечается изгиб на кривой термической обозначенной числом 3. Оттуда кривая поднимается без изгибов. Сплав легко кипит, от температуры 140° начинает принимать легко коричневый цвет и выделять более обильно дым. Это является причиной слабого эзотермического подъема кривой. Физической и химической однородности хачетына из Бонарки соответствует в термическом анализе кривая без изгибов и кроме того регистрирует пункт плавления.

Зависимость химического состава асфальтитов от их геологического возраста доказана при помощи диаграммы, которой Др Я. Юркевич пользовался при классификации органических соединений и горячего сырья на основании элементарного анализа. В этой диаграмме основанной на процентном атомном участии угля, водорода и кислорода, диагональ треугольника в верхней своей части представляет алифатические, а в нижней кольцевые углеводы. Простая соединяющая пункт содержания 100% С с пунктом соответ-

ствуюющим частичке воды заключает в себе углеводы, между прочим, целлюлозу и лигнин. Через пункты целлюлозы и лигнина пробегает узкая полоса твердого топлива, соединяющая торфы, бурые и каменные угли и антрациты. Из развития этой полосы видна связь между этими топливами и целлюлозой, а также лигнитом, опирающаяся на возрастания элемента угля и уменьшением кислорода по мере преобразования растительных субстанций в ископаемые угли.

Растительные вещества в условиях флишевого моря подвергаются битуминизации, представляемые минеральными маслами и земными газами, озокеритом, хачетином, асфальтами, асфальтитами. В диаграмме их пункты находятся в верхней части выше линии фенелов.

Образование асфальтита из Лагевник получилось в последствии процесса обугления древесины, происходящего однако в присутствии солей морской воды, согласно гипотезам Радзишевского, Р. Зубера и Ст. Зубера, а также согласно лабораторной практике органических синтез при пользовании солями Mg и Zn. Отсутствие глины в пепеле асфальтита доказывает, что при его образовании не взаимодействовали глинистые вещества, роль которых при образовании битуминов подчеркивает *Форт*.

Из положения пунктов обоих асфальтитов в диаграмме Юрковского следует, что степень их обугливания идет в пару со степенью обугления растительных остатков. Разумеется, возможно было бы принять, что асфальтит, образовавшийся из более обугленных т. е. старых образований, будет отличаться химически от асфальтита образовавшегося из менее преобразованных растительных остатков. В этом случае два таких асфальтита могли бы быть разновозрастными, несмотря на разницы химические. Однако же отдистиллирование асфальтовых веществ от более обугленных образований является пирогеническим процессом, заходящим в пределах температур от 250 до 500°. Кажется не вероятным, чтобы карпатские глины и флишевые песчаники могли найтись в условиях таких температур. Таким образом остается единственное правильное заключение, что обугление так растительных веществ, как и их вторичных продуктов зависит от геологического возраста. Образовавшиеся асфальтиты, преобразаясь со временем, становятся богаче в уголь. Поэтому асфальтит из олигоценских кросненских слоев образовался в олигоцене и есть старший от миоценовой тектоники Карпат. Подтверждается это еще и тем, что асфальтит в Дудынцах создает межеловые линзы.

SUMMARY

Differential thermal analysis is employed at present with great advantage for the purpose of investigating substances that are highly fine-grained and difficult to separate mechanically when they form mixtures. In the present report the author describes his application of the above-mentioned analysis for comparing and characterizing in detail two asphaltites of various age and differing from one another as to their chemical composition. Examined were the following:

1. an asphaltite filling the chinks of a carbonized tree-trunk found in the Upper Tortonian clays at Łagiewniki near Cracow;
2. an asphaltite from the Oligocene Krosno strata at Dudyńce near Sanok.

In both cases the asphaltite is the product of natural dry distillation of wood. The association of the Miocene asphaltite with wood is directly noticeable. In the second case there is observable the occurrence of asphaltite in a series of alternating clayey and arenaceous rocks, abounding in a detritus of carbonized plant remains; very narrow intercalations of black ject also occur in this series.

Miocene asphaltite from Łagiewniki

Carefully extracted at the outcrop, from chinks in the wood, were fragments of the asphaltite, subsequently washed well to remove impurities (clay or wood), and then sifted. The specific gravity of the material that was thus prepared amounted to 1.1688. When heated the substance becomes soft at a temperature exceeding 100°C. and it melts completely at 146°C.

In the light of a quartz lamp with a U. A. G. Schott filter 2 mm. thick and permeable to waves with a length of 366 m μ , the substance displays an induced brown luminescence colour. On the edges and corners of some fragments the above-mentioned colour passes into an intensively red one. Benzene and benzine extracts display a brown luminescence.

In light benzine only about 13% of the constituents is dissolved. Benzene dissolves approximately 59% of the substance. Consequently, the easily soluble fractions contain c. 13% of maltenes and c. 46% of asphaltenes. Carbenes and carboides make up about 40% of the substance.

The chemical analysis was carried out in the Mineralogy and Petrography Department of the Cracow University by Jan Ziółkowski (see page 377 of the Polish text).

The analyzed asphaltite is similar in its chemical composition to the asphalt from the Dead Sea, the analysis of which, executed by Jakunski, is quoted by B. Dammer and O. Tietze (77,18% C, 9,07% H, 9,40% S, 2,10% N, 0,50% ash, total 98,25%). The sulphur content in the asphaltite from Łagiewniki, as high as in the asphalt from the Dead Sea, is combined with it chemically, as is demonstrated by the character of the polarographic curve.

In the ash of the asphaltite from Łagiewniki there was discovered the absence of alkalies, silica, and aluminium, and the presence of considerable quantities of MgO and small ones of CaO. The ash, therefore, is neither a purely mechanical admixture in the asphaltite, nor is it derived from the mineral salts of the wood. The selective concentration of magnesium in asphaltite ash is explainable by the role of magnesium salts in the synthesis of organic substances in nature.

The multiconstituent character of the asphaltite from Łagiewniki is also confirmed by an analysis carried out according to the principles of chromatography. Employed for this purpose was a solvent composed of a mixture of petroleum ether, benzene, and chloroform; this solvent is used in the Geochemical Department of the Oil Institute (J. J. G ł o g o c z o w s k i) for the chromatographic separation of bitumes isolated from rocks. A drop of a solution, prepared from the asphaltite, spreads on blotting-paper in the form of a circular spot with a radius of 16 mm., consisting of seven concentric rings of different colours. The differences

become still more distinct when a quartz lamp is used. From the periphery of the spot towards its centre, the following colours are observed:

In ordinary reflected light:	In quartz-lamp light:
1. yellow-brown	brown-yellow
2. cream-coloured	brighter brown-yellow
3. ash-grey with a yellowish shade	dark-brown
4. bright cream-coloured	yellowish-ashy
5. pale ashy with a creamy shade	brown with a violet shade
6. white (colourless)	brown with a bluish shade
7. grey	dark-brown with a violet shade

The colour distribution in the spot is the result either of differences in the diffusion of the constituents of the substance, or of differences in the diffusion of solutions produced in consequence of employing the mixture of solvents. In the first case the substance ought to contain seven constituents.

Noteworthy is the fact that the number of these constituents signalled by means of chromatographic analysis almost agrees with the number resulting from an interpretation of the thermal curve. The differential thermal analysis was carried out by a simplified method, tested by J. J. Głogoczowski (4); employed were two mercurial thermometres, by means of which it was possible to take measurements up to 500°C.

The differential curve No. 1 in Table I pertains to the asphaltite from Łagiewniki. It displays several distinct drops, separating the gentle culminations that lie between them. The drops of the curve correspond to endothermic alterations associated with the melting- or evaporation-points of the various constituents of the asphaltite, or else with the temperatures of chemical reactions that take place between those constituents. They occur at temperature intervals within the limits: 123—143°, 168—185°, 209—213°, 278—288°, 348—380°C. The culminations between the drops of the curve correspond to constituents existing in the asphaltite or produced during the heating. On the basis of the discussed curve, at least six such constituents are distinguishable; the first would be the one that has a melting-point between 123 and 143°C., while the last one would be the constituent whose endothermic alterations could not be determined on account of the decomposition that took place as the result of cracking. Moreover, a steady rise of the curve is proof that exothermic processes of oxidation occur within the heated substance; however, they are not sufficiently intensive to disguise the periods of endothermic alterations.

For lack of material it was not possible, for the thermal investigations, to separate the various constituents, the presence of which was signalled by the chromatographic analysis. Separated, however, was the fraction that is soluble in benzene. A sample of the asphaltite dissolves in the latter quite easily, giving a solution that is at first transparent with a bright-brown shade. The undissolved particles float in the solution as swollen grey-brown floccules which, however, after a certain time sink to the bottom and become glued together into a dark-brown pitchy mass, while the solution turns somewhat darker. The filtered and evaporated solution gives a residue adhering closely, in the form of a lac-

quer, to the bottom and walls of the container. It is a fraction that contains maltenes and asphaltens. Curve 1 a in the diagram of differential thermal analyses (Table I) corresponds to this fraction. On this curve, too, one can see numerous endothermic deflections. The first deflection, occurring at a temperature of 40°C., is caused by the final volatilization of benzene, retained, in spite of all, in the dried sample of the prepared fraction. The next deflection does not occur until a temperature of 94—114°C. is reached; this corresponds to the melting-temperature of the first constituent of the fraction. Further deflections of the curve occur at temperatures of 164—168°, 174—178°, 260—263° and 330—333°C.; these deflections, in fact more gentle than the previous ones, correspond to the deflection that are also visible in curve 1. This denotes that the benzene fraction contains all the constituents that are distinctly decisive with regard to the thermic character of the asphaltite from Łagiewniki. It must be pointed out that the amplitude of curve 1a is smaller than that of curve 1; this is the result of using a smaller amount of the substance for its analysis.

From a comparison of curves 1 and 1a it is observable that the endothermic drops of these curves are slightly shifted in respect to one another. The periods of endothermic drops in curve 1a are shifted towards higher temperatures than in the curve for the asphaltite. This means that the constituents contained in the benzene-soluble fraction are a solvent for the remaining constituents of the asphaltite. The insoluble constituents lower the melting-points or melting-intervals of their solvents, contained in the benzene fraction as the latter's constituents.

The thermal analysis of the benzene-insoluble fraction is represented by curve 1b. Its shape determines the following three temperature periods of endothermic deflections: 94—144°, 270—273°, and 324—337°C. Distinctly marked is the temperature period of 270—273°C., absent in curve 1a. It corresponds to the principal constituent of the asphaltite, insoluble in benzene.

Prepared for the purpose of comparison is the curve for the asphaltite fraction that is insoluble in light benzene. Observable in this curve is a distinct endothermic drop between 247 and 249°C. It seems to correspond to a substance also contained in the postbenzene fraction, and characterized by a melting-temperature of 270—273°C. The lowering of its melting-point to a temperature of 247—249°C. in the postbenzene fraction may be caused by the presence of a constituent producing a weak deflection of curve 1b within the limits of 180—200°C.

Slight oscillation in the course of the thermal curves are dependent upon the formation of vapours and gases which cause the substance to boil and puff up; this prevents its proper adherence to the thermometer. It must be also emphasized that an odour of caoutchouc is emitted during heating above 240°C. At a temperature exceeding 350°C., cracking takes place.

Oligocene asphaltite from Dudyńce

This asphaltite is brittle and strongly fissured, of a black colour, and it is not transparent even in thin fragments. When triturated it gives a black powder with a brown shade; in the light of a quartz lamp this

powder displays a dark-brown luminescence. It is slightly soluble in benzene and light benzine. This proves that carbenes and carboïdes predominate in its composition.

The chemical analysis carried out by J. Ziółkowski is quoted on page 383 of the Polish text.

A higher degree of carbonization in comparison with the Upper Toronian asphaltite from Łagiewniki suggests that it is a property associated with age. Consequently, the carbene and carboïde content is also dependent in asphaltites, in a direct ratio, upon the age of these substances. Distinguished in the chromatographic analysis, apart from the main mass of the brown constituent, were also small quantities of constituents that diffused more easily and differed by their colour.

In ordinary reflected light:	In quartz-lamp light:
1. contour-line: yellow	gold-yellow
2. 2 mm. rim: bright cream-coloured	milk-ashy
3. chief spot: brown	} intensively black
4. centre: blackish-brown	

The curve of the differential thermal analysis of the asphaltite from Dudyńce, shown in Table I as No. 2, is proof of the low content as regards constituents that are easily soluble and easily diffusible. After the gentle drop persisting up to a temperature of 118°C., the curve rises just as gently especially from 260°C., without displaying any deflections apart from small undulations of short duration, arising when the substance, due to puffing up, does not adhere closely to the thermometer. The principal constituent undergoes cracking at a temperature of c. 310—336°C.

Employed in the experiment was a small sample weighing c. 2 grammes, because in larger samples the intensive boiling and puffing-up prevents a contact between the substance and the thermometer. Such a case is illustrated by curve 2', corresponding to an analysis carried out on a sample weighing 5 grammes. Curve 2' is bent more strongly, but here also there is an absence of characteristic deflections which would represented melting-points, evaporation-points, or chemical reactions. Only as regards the temperatures, when there occurs a seething and boiling-over of the substance, does the curve display a violent drop due to isolation of the thermometer from the substance, by an atmosphere of vapours and gases.

Also shown in Table I, for the purpose of comparison, is the curve of the differential thermal analysis carried out on hatchettine from Bonarka (85.25% C and 14.59% H; C₃₈H₇₈, according to J. Morozewicz). Hatchettine melts at a temperature of 79.4°C. and, indeed, at the latter temperature there is observable a deflection of the thermal curve, designated by the number 3. From this point the curve rises without any deflections. The melted mass boils gently, and from a temperature of 140°C. it begins to turn slightly brown and emits smoke more and more abundantly. This produces a feeble exothermic rising of the curve. To the physical and chemical unity of the hatchettine from Bonarka, there corresponds in the

thermal analysis a curve deprived of deflections with the exception of the one at which is recorded the melting-point.

The dependence of the chemical composition of asphaltites upon their geological age was manifested by means of graph employed by Jan Jurkiewicz for the classification of organic compounds and combustible raw materials on the basis of elementary analysis. This graph is based on the percental atomic proportion of carbon, hydrogen, and oxygen. The hypotenuse of the triangle in the graph represents aliphatic hydrocarbons in its upper part, and cyclic hydrocarbons in its lower part. The straight line connecting the point denoting 100% carbon content with the point corresponding to one water molecule, comprises the carbohydrates; among the latter are cellulose and lignine. Through the points pertaining to cellulose and lignine there runs a narrow zone of solid fuels, connecting peats, brown coals, bituminous coals, and anthracite. Observable from the course of this none is the association between these fuels on the one hand, and cellulose and lignine in the other; this consists in an increase of carbon and a decrease of oxygen, occurring parallel to the transformation of plant substances into fossil coals.

Plant substances, under the condition existing in Flysch seas, are bituminized; they are represented by rock-oils and natural gases, ozokerite, hatchettine, asphalts and asphaltites. Their points in the graph are in its upper part, above the line of phenols.

The asphaltite from Łagiewniki was formed in consequence of a process of wood carbonization; this, however, occurred in the presence of salts derived from sea-water, in accordance with the hypothesis propounded by Radziszewski, R. Zuber, and S. Zuber, and also in accordance with the laboratory practice of organic syntheses in which salts of Mg and Zn are used. The absence of aluminium in the ash of the asphaltite is proof that in the latter's formation no part was played by clayey substances, the role of which in the production of bitumes is stressed by Frost.

It follows from the location of the points pertaining to the two asphaltites in Jurkiewicz's graph that the degree of their carbonization is in keeping with the degree of carbonization of the plant remains. It may be assumed, of course, that asphaltite formed in the more highly carbonized formations (i. e., in the older ones) differs chemically from asphaltite produced from plant remains which are less altered. In this case, two such asphaltites could be of equal age, regardless of chemical differences. However, the removal, by distillation, of asphalt substances from more strongly carbonized formations is a pyrogenetic process, taking place within temperature limits of 250—500°C. It does not seem possible that the Carpathian Flysch clays and sandstones could have found themselves under such temperature conditions. Consequently, the only correct conclusion that remains is the one that the carbonization of both plant remains and their secondary products is dependent upon the geological age. The produced asphaltites, subjected to alterations as they grow older, become richer in carbon. Therefore, the asphaltite derived from the Oligocene Krosno strata was formed in the Oligocene and it is older than the Miocene tectonics of the Carpathians. This is also supported by the fact that the asphaltite at Dudyńce forms intrastratal lenticles.