

Е. А. ЮРКЕВИЧ, З. К. ЛУКЪЯНОВА, Г. П. МАКЕЕВА,
С. В. ДРОЗДОВСКАЯ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ БИТУМОИДОВ ПОГРЕБЕННЫХ И СОВРЕМЕННЫХ САПРОПЕЛЕЙ БЕЛОРУССКОЙ ССР

Задача настоящей работы — изучение химической структуры хлороформенных и спиртобензольных битумоидов современных и погребенных сапропелей методом ИК-спектрального анализа с целью установить особенности структурных превращений сапропелей в процессе литогенеза и описать генетическую связь сапропелей и сланцев БССР.

Пробы погребенных сапропелей взяты с глубины от 18,0 до 60,6 м по керну скважин, пробуренных на Червонослободской площади Минской области, пробы современных сапропелей — из озер Вечер и Червоное той же области. Битумоид А выделен из проб последовательной экстракцией хлороформом — хлороформенный битумоид (ХБА) — и спиртобензольной смесью 1 : 2 — спиртобензольный битумоид (СББА) [1].

Установлено, что сапропели различаются зольностью, содержанием карбонатов (по $(\text{CO}_2)_M^d$), условного органического вещества (ОВ) и битумоида А (табл. 1). Содержание битумоида А в целом, а также ХБА и СББА по отдельности колеблется в широких пределах, причем с увеличением глубины отбора проб погребенных сапропелей снижается выход битумоида А в целом и хлороформенной его части (исключение — проба 2).

Таблица 1

Характеристика сапропелей. %

Проба (скважина; глубина отбора, м)	Золь- ность A^d	$(\text{CO}_2)_M^d$	Услов- ное ОВ (УОВ)	Содержание битумоида А, на УОВ		
				ХБА	СББА	Σ
Погребенный сапропель						
1 (4550;18,0—22,0)	72,7	2,8	24,5	4,9	3,1	8,0
2 (4906;31,0—33,0)	59,5	28,2	12,3	2,4	1,8	4,2
3 (4903;41,8—43,8)	72,1	16,4	11,5	4,3	3,3	7,6
4 (4903;45,8—47,8)	76,6	5,6	17,8	2,8	2,8	5,6
5 (4903;55,8—56,8)	70,0	14,5	15,5	2,1	1,7	3,8
6 (4727;58,8—60,6)	59,6	31,9	8,5	1,5	1,4	2,9
Современный сапропель						
7 (оз. Вечер)	64,9	14,8	20,3	4,6	2,2	6,8
8 »	55,0	19,5	25,5	4,1	2,1	6,2
9 (оз. Червоное)	14,0	3,7	82,3	7,2	2,9	10,1

Изучены ИК-, видимые и УФ-спектры восемнадцати образцов битумоидов, приготовленных в виде пленок и растворов в CCl_4 (концентрация 3—1 г/л) и идентифицированных по методике [2—6]. В ИК-области спектра ($700—4000 \text{ см}^{-1}$) ХБА погребенных сапропелей наблю-

даются полосы поглощения, которые можно соотнести со следующими структурными элементами: $\text{OH}\dots\text{O}$ спиртов (3440—3380 средняя широкая (ср.ш.) для твердой пленки ХБА), OH мономеров спиртов (3625 узкая слабая (узк.сл.) в растворе 3 г/л), OH димеров кислот (2500—2700 очень слабая (оч.сл.), 970 слабая (сл.)), OH мономеров кислот (3535 узк.сл. в растворе 3 г/л), $=\text{CH}$ связи (3090 сл.), CH_2 , CH_3 (2960, 2925 очень сильная (оч.с.), 2850 оч.с., 1468—1470 сильная (с.), 1380 средняя (ср.)), COO сложных эфиров (1735 с., 1190, 1175 ср.), CO кетонов и COO кислот (1715 с., 1420 оч.сл., 1300—1200 ср.ш.), $\text{C}=\text{C}$ (1650 перегиб), $\text{C}-\text{O}$ спиртов (1120, 1060 ср.), $\text{R}'\text{NC}=\text{CHR}''$ (970 сл.), $(\text{CH}_2)_{n>4}$ (730—720 ср., дублет).

Судя по параметрам структурных элементов битумоидов погребенных сапропелей, ХБА всех проб сходны (табл. 2). В их состав входят в основном алифатические соединения нормального и изостроения; кислородсодержащие вещества представлены сложными эфирами, кислотами, кетонами и спиртами. По данным ИК-спектрального анализа, содержание спиртов в ХБА не превышает 20%. Соединения ненасыщенного характера составляют небольшой процент, согласно данным ИК- и УФ-спектров. В видимых спектрах растворов (концентрация 2 г/л) наблюдаются полосы поглощения каротиноидов и хлорофилла (420 и 680 нм соответственно), содержание которых значительно меньше, чем 0,5 и 0,1% (в расчете на среднюю молекулярную массу компонентов ХБА, равную 400).

Битумоиды СББА существенно отличаются от ХБА по своим спектральным характеристикам. В ИК-спектре СББА наблюдается следующее распределение интенсивности (на примере пробы 1): 3440—3420 выступ, 3360—3330 с., 3240—3210 выступ (пленка и раствор) — полоса поглощения (ПП) групп $\text{OH}\dots$, NH ; 3620—3590 сл., 3530—3500 сл. (в растворе 3 г/л) — PP_{OH} мономеров спиртов и кислот; 3110—3080 сл. — $\text{PP}_{=\text{CH}}$; 2930 оч.с., 2855 оч.с., 1470 с., 1380 ср. — ПП и $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$; 1670 с. — $\text{PP}_{=\text{C}-\text{C}, -\text{C}=\text{C}}$; 1650—1640 выступ — $\text{PP}_{\text{C}=\text{O}}$ амиды; 1560 — δ_{NH} амиды; 1260—1200 ср., 1175 ср., 1130—1050 ср.ш. — $\text{PP}_{\text{C}-\text{O}}$ кислот, сложных эфиров, спиртов и $\text{PP}_{\text{C}-\text{C}}$ кетонов; 1000—970 выступ — δ_{OH} димеров кислот, 780 оч.сл. — $\delta_{=\text{CH}}$ 725 сл. одиночная — $\nu_{(\text{CH}_2)_{n>4}}$

СББА анализируемых проб также представлены в основном алифатическими соединениями, однако соотношение веществ изостроения и прямоцепочечных в них значительно больше, чем в ХБА. Распределение интенсивности в областях поглощения 3500—3000 и 1750—1500 см^{-1} свидетельствует о том, что помимо сложных эфиров, кислот и кетонов в образцах СББА идентифицируются соединения с амидными группировками (3300—3200, 1650—1640, 1560 см^{-1}). Широкая полоса поглощения в области 1300—1000 см^{-1} указывает на разнообразие кислородсодержащих веществ. Спектры СББА всех анализируемых проб примерно одинаковы и различаются только относительным содержанием соединений с карбонильными и амидными группировками в структуре. По положению полосы поглощения, спирты ХБА в основном прямоцепочечные, а СББА имеют или изостроение или циклическое. По характеру ИК-спектров видно, что в составе СББА не происходит каких-либо существенных изменений в зависимости от глубины отбора пробы (образцы 3—5, табл. 1, 2). Относительное содержание пигментов, судя по их поглощению в видимой области спектра, здесь несколько выше, чем в образцах ХБА. Присутствие подобного рода соединений в ископаемых органических веществах отмечено в [7].

Распределение интенсивности в спектрах битумоидов ХБА и СББА трех образцов современных сапропелей в общих чертах такое же, как в спектрах битумоидов погребенных сапропелей (табл. 3).

Про- ба	Битумоид	Оптическая плотность полос поглощения* относительно D ₁₄₆₇ ; положение полос в см ⁻¹											
		δ											
		q											
		Валентные колебания											
		C=O C=C-C=O C=C, C=O амид NH... OH... O**OH (ε ^{1%,1 см}) NH амид CH ₃ =CH CH ₂ , CH ₃ (CH ₂) _n >											
		(абсолютное значение)											
1	ХБА	1740	1720	1670	1640	3500—3100	3625	3535	1560	1380	900—760	1467	725
	СВБА	0,85	1,0	—	0,25	0,3	0,24	0,27	—	0,45	—	0,4	0,4
	СВБА	—	1,3	1,4	1,1	1,0***	—	—	0,5	0,7	0,04	0,4	0,15
2	ХБА	0,8	0,9	—	0,25	0,25	0,23	0,20	—	0,5	—	0,6	0,35
	СВБА	—	1,3	1,0	выступ	0,75	0,15	0,20	0,45	0,7	0,025	0,45	дублет 0,2
3	ХБА	0,85	0,9	—	0,2	0,25	0,25	0,25	—	0,35	—	0,5	0,5
	СВБА	—	1,2	0,65	0,5	0,55	0,15	0,25	0,25	0,65	—	0,65	дублет 0,25
4	ХБА	0,8	0,95	—	0,2	0,2	0,27	0,27	—	0,45	—	0,4	0,45
	СВБА	—	1,25	0,65	выступ	0,5	0,15	0,20	0,25	0,65	—	0,55	дублет 0,25
5	ХБА	0,85	0,95	—	0,25	0,25	0,27	0,27	—	0,5	—	0,3	0,5
	СВБА	—	1,3	0,95	0,75	0,75	0,15	0,25	0,45	0,65	оч.сл.	0,45	дублет 0,2
6	ХБА	0,85	0,95	—	0,25	0,2	0,25	0,27	—	0,5	—	0,45	0,35
	СВБА	—	1,4	0,75	0,55	0,55	0,2	0,3	0,3	0,65	0,02	0,45	дублет 0,25

* При расчете линии фонового поглощения проводили в областях 3700—2400, 1900—800, 800—700 см⁻¹; ε_{1%,1 см} — D₁₁₁₁ однопроцентного раствора толщиной 1 см.

** Максимум очень широкой полосы поглощения групп OH... NH в спектрах ХБА наблюдается при 3440—3380 см⁻¹, а в спектрах СВБА — при 3350—3300 см⁻¹.

*** Наблюдается три четких максимума на фоне широкой полосы поглощения: 3440, 3350 (самая интенсивная полоса) и 3220 см⁻¹.

**** В спектре 0,2-процентного раствора образцов СВБА не исчезает широкая полоса поглощения групп OH..., NH..., имеющие водородные связи; в образцах 2—6 на высокочастотном спаде этой полосы наблюдаются выступы при 3535 и 3620—3600 см⁻¹.

Спектральные параметры структурных элементов битумидов современных сапропелей

Про- ба	Битумид	Оптическая плотность полос поглощения относительно D_{1467} , положение полос в см^{-1}						δ	NH	CH_3 =CH	CH_2 , CH_3 (абсолютное значение)	$(\text{CH}_2)_n > 4$
		C=O	C=C—C=O	C=C*	NH..., OH...O**OH (ν_{OH} , см^{-1})	спир- тов	кис- лот***					
Валентные колебания												
		1740	1720	1670	1640	3500—3300	3630— —3610	1560	1380	900— —760	1467	725
7	ХБА	0,65 выступ	0,85	—	0,2	0,2	0,21	0,32	—	0,45	0,6	0,35 дублет 0,3
	СВБА	Нет данных перегиб	1,25	0,60	0,5 перегиб	0,45	~0,4	~0,3	0,25	0,6	0,45	
8	ХБА	0,8	0,8	0,3 выступ	0,25	0,3	0,25	0,28	оч.сл.	0,5	0,5	0,35
	СВБА	Нет данных перегиб	1,0	0,85	0,7	0,65	—	—	0,4	0,8	оч.сл. полоса при 890 оч.сл. полоса при 890,840	0,2
9	ХБА	0,95 выступ	1,0	—	0,3	0,25	0,21	0,42	—	0,45	0,4	0,35
	СВБА***Нет данных выступ	1,4	0,85	0,85	0,85	0,9	0,45	—	—	0,75	0,3	0,15

* В спектрах образцов СВБА наблюдаются очень слабая полоса при 1520 см^{-1} и перегиб при 1600 см^{-1} , их можно связать с присутствием соединений ароматического характера.

** В спектрах твердых пленок СВБА образцов 7 и 8 максимум широкой полосой поглощения группы OH...O находится в области $3350—3300 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах ХБА — в области $3440—3380 \text{ см}^{-1}$.

*** В спектрах растворов СВБА широкая полоса поглощения группы OH...O с максимумом при $3320—3280 \text{ см}^{-1}$ не исчезает, полосы поглощения группы OH мономеров спиртов и кислот наблюдаются на высокочастотном спаде этой полосы с максимумами при 3615 и 3530 см^{-1} соответственно. Так как образцы СВБА в CS_2 растворяются примерно на 50%, значения ν_{OH} в 1_{OH} и ν_{OH} в 1_{OH} см приближительные.

**** Образец СВБА 9 снят в затрессовке с КВг (концентрация 0,4%), так как его температура плавления больше 100°C . В CS_2 образец растворился примерно на 50%. В спектре раствора полоса мономеров кислот не наблюдалась.

В спектрах СББА современных сапропелей более четко выражена $\text{ПП}_{\text{C}=0}$ сложных эфиров (1740 см^{-1}), а полоса поглощения гидроксильных групп в мономерах кислот (3535 см^{-1}) не наблюдается (пробы 8 и 9). Остальные спектральные параметры структурных элементов близки между собой даже по численному значению. В ИК-спектрах полосы поглощения сопряженных структур 1600 и 1500 см^{-1} более явны, а содержание пигментов, исходя из спектров в видимой области, несколько выше, чем в погребенных сапропелях. Прямоцепочечные углеводородные радикалы компонентов битумоидов современных сапропелей менее упорядочены, что определяется отсутствием в спектрах ХБА характерного дублета полосы $\nu_{(\text{CH}_2)_{n>4}}$ (725 см^{-1}). В образцах СББА погребенных сапропелей содержится мало веществ с амидными группами.

Сравнение ХБА современных и погребенных сапропелей и ХБА сланцев [8] проводили по спектральным параметрам структурных элементов.

1. Параметр D_{1720}/D_{1470} приблизительно равен единице для ХБА современных и погребенных сапропелей, а для некоторых образцов ХБА сланцев составляет $0,6$; параметр сложноэфирных группировок D_{1740}/D_{1470} в образцах ХБА сланцев существенно ниже, поскольку в спектрах эта полоса проявляется в виде слабого выступа.

2. В спектрах ХБА сланцев четко наблюдается поглощение в области конденсированных структур (1600 см^{-1}), в то время как для ХБА погребенных сапропелей в этой области спектра никакого поглощения нет. Спектры ХБА современных сапропелей позволяют идентифицировать в структуре компонентов незначительное количество неконденсированных замещенных ароматических веществ ($1520, 1600 \text{ см}^{-1}$).

3. Содержание спиртов, рассчитываемое по интенсивности ПП_{OH} мономеров спиртов (3625 см^{-1}), в ХБА современных и погребенных сапропелей примерно одинаковое, а в ХБА сланцев ниже. Параметры содержания веществ с длинными цепочками (D_{725}/D_{1470}) для современных и погребенных сапропелей примерно одинаковы (около $0,4-0,5$), но выше, чем для сланцев ($0,1-0,2$), а параметр содержания веществ изостроения и циклических (D_{1380}/D_{1470}) несколько ниже для погребенных сапропелей ($0,4-0,5$), чем для сланцев ($0,6-0,7$). Все это также свидетельствует о возможных конденсационных процессах, обусловленных литогенезом осадка.

4. В отличие от спектров ХБА сапропелей, в спектрах ХБА сланцев появляются слабые полосы поглощения в области $\delta_{=\text{CH}}$ ($900-700 \text{ см}^{-1}$), наряду с поглощением при 1600 см^{-1} , что, вероятно, связано с сопряженными структурами.

5. В спектрах ХБА сланцев видны четкие полосы поглощения при 1120 и 1030 см^{-1} , указывающие, предположительно, на соединения с простой эфирной связью; для погребенных сапропелей наблюдается заметная полоса при 1120 см^{-1} , а для современных — четких полос в этих областях нет, но достаточно интенсивна $\text{ПП}_{\text{C}=0}$ сложных алифатических эфиров (1180 см^{-1}).

Полученные результаты хорошо согласуются с данными настоящей работы о групповом составе битумоидов современных и погребенных сапропелей и сланцев и данными работы [9].

Итак, можно предположить, что в процессе литогенеза осадочных пород сапропелевого типа разрушаются спиртовые, сложноэфирные и некоторые другие карбонилсодержащие группировки. При этом образуются устойчивые простые эфирные связи в компонентах битумоидов, а также протекают реакции конденсации и полимеризации фрагментов разрушенных молекул ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корчагина Ю. И., Четверикова О. П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. — М., 1976.
2. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М., 1971, с. 9—95.
3. Шакс И. А., Файзулина Е. М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. — Л., 1974, с. 47—97.
4. Юркевич Е. А., Белькевич П. И., Кадач М. В. ИК-спектроскопическое исследование этерифицированных торфяных восков. — Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1972, № 6, с. 67—71.
5. Евдокимова Г. А., Яночкина Л. П., Колоскова Я. В., Юркевич Е. А., Прузан В. В., Касперович Л. К. Характеристика битумов сапропелевых отложений Белоруссии. — Химия тв. топлива, 1984, № 1, с. 79—86.
6. Торфяной воск и сопутствующие продукты. — Минск, 1977.
7. Органическая геохимия. — Л., 1974, с. 317—329, 356—388.
8. Юркевич Е. А., Макеева Г. П., Дроздовская С. В. Инфракрасные спектры битумоидов сланцев Туровского месторождения. — Химия тв. топлива, 1985, № 4, с. 32—37.
9. Изосимова А. Н., Зуева Н. Н. Состав хлороформенных битумов гумусовых углей различных стадий метаморфизма. — Там же, 1982, № 1, с. 3—8.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
2.07.1985

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Ye. A. YURKEVICH, Z. K. LUKYANOVA, G. P. MAKEEVA,
S. V. DROZDOVSKAYA

IR SPECTRA OF BITUMENS OF BURIED AND MODERN SAPROPELS OF BYELORUSSIAN SSR

IR spectroscopy was used to investigate bitumens of buried and modern sapropels of Byelorussia. It was determined that chloroform bitumens A of buried sapropels are similar and contain mainly aliphatic compounds of a normal and isostructure. Oxygen-containing substances are represented by esters, acids, ketones and alcohols. Compounds with amido groups were identified in alcoholbenzene bitumens A. The IR spectra of bitumens of modern and buried sapropels are similar. Comparison of the IR spectra of Byelorussian sapropels and oil shales showed that during lithogenesis of organogenetic sapropelic rocks ester and other carbonyl-containing groups undergo destruction and compounds with steady ether and conjugated bonds accumulate in bitumen components.

Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk