

УДК 665.775; 543.42; 543.862

Сильвия КИВИРЯХК, И. КЛЕСМЕНТ

НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫЕ ПЕСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУНАЙЛЫ-МОЛА КАЗАХСКОЙ ССР

1. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА БИТУМА

Ограниченность запасов нефти побуждает активизировать поиски других источников углеводородного сырья. Весьма перспективны в качестве дополнительных энергетических ресурсов нефтебитуминозные породы, в частности их разновидность — нефтебитуминозные пески, известные в СССР под названием «киры» и нашедшие некоторое применение в дорожном строительстве [1]. О месторождениях битуминозных пород и их запасах нам известно из обзоров [1–5]. Из отечественных нефтебитуминозных пород наиболее изучены битуминозные пески Западного Казахстана, в том числе месторождение Мунайлы-Мола в Гурьевской области Казахской ССР [6–9]. Из нефтебитуминозных пород зарубежных стран наиболее известны нефтяные пески месторождения Атабаска в провинции Альберта в Канаде [10–19], из которых производят жидкое топливо уже в промышленных масштабах.

Настоящая серия работ предпринята с целью охарактеризовать битум месторождения Мунайлы-Мола, используя деструктивные методы (окисление, термическую деструкцию и деструктивную гидрогенизацию) по схеме, разработанной для исследования структуры твердых топлив [20]. В этой части работы представлены данные о групповом составе битума, частично проанализированном спектральными методами, и результаты расчетов структурных параметров.

Экспериментальная часть

Образец исходного битума, экстрагированный бензолом из битуминозного песка Мунайлы-Мола, был представлен нам для изучения Институтом химии нефти и природных солей АН Казахской ССР. Выход битума из битуминозного песка составляет 14–32%. Элементный состав битума, вес. %: С 82,2; Н 10,6; N 0,2; S 1,3; O 5,7. Содержание асфальтенов — 9,4%. Средняя молекулярная масса — 915, плотность d^{042} — 1,032. Содержание ванадия — 84,5 мкг/г, никеля — 97,7 мкг/г.

По нефтехимической методике битумы разделяют на группы (масла, смолы) адсорбционной колоночной хроматографией, элюируя последовательно несколькими растворителями [7, 12]. Мы проводили разделение неэлюиционными методами адсорбционной хроматографии: препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ) — 0,5 г вещества на пластинках 20×20 см [21] и хроматографией в сухой колонке [22] — 5 г вещества в колонке высотой 63 см и диаметром 2,5 см восходящим элюентом. Адсорбентом служил силикагель Л 100–160 мкм, элюент — *n*-гексан или *n*-гексан + *n*-пентан (1:1). В сухой колонке разделяли суммарный битум, ТСХ — освобожденный от асфальтенов.

Из-за наличия в битуме разных полярных соединений, в том числе трудноадсорбируемых подвижных соединений, имеющих, по-видимому, характер линейного полимера, пришлось видоизменить методику ТСХ. Адсорбент на пластинке насыщали парами элюента, и элюирование проводили многократно: вначале смесью *n*-гексана и диэтилового эфира

Таблица 1

Разделение битума месторождения Мунайлы-Мола методом препаративной тонкослойной хроматографии

Номер	Группа	R_f	Выход, вес. %	Элементный состав, вес. %				Н/С
				С	Н	N	O+S	
1	Парафино-нафтеновые	1,00	20,6	87,3	12,7	—	—	1,74
2	„	0,75	8,2	87,4	12,6	—	—	1,73
3	Нафтенароматические	0,60	6,5	87,9	12,1	—	—	1,65
4	„	0,52	9,6	88,7	10,7	—	0,6	1,44
5	Гетероатомные соединения	0,37	6,2	85,8	9,7	0,2	4,3	1,36
6	„	0,28	5,5	86,0	9,5	0,6	3,9	1,33
7	„	0,20	6,9	86,9	9,7	0,8	2,6	1,34
8	„	0,10	11,5	85,2	10,3	0,6	3,9	1,45
9	Эфирный экстракт старта	0,0	23,7	82,2	10,2	0,7	6,9	1,49
10	Ацетоновый экстракт старта	0,0	0,8					

Таблица 2

Разделение битума месторождения Мунайлы-Мола методом сухой колонки

Номер фракции	Тип соединения	R_f	Выход, %	Элементный состав, %				Н/С	Мол. масса
				С	Н	N	O+S		
1	Насыщенные углеводороды	1,0	10,5	87,2	12,8	—	—	1,76	438
2	„	0,90	5,8	87,5	12,5	—	—	1,72	397
3	„	0,81	3,2	87,6	12,4	—	—	1,69	292
4	Моноароматические углеводороды	0,69	3,4	88,0	12,0	—	—	1,64	651
5	„	0,63	4,3	88,1	11,9	—	—	1,63	454
6	„	0,55	2,7	88,3	11,7	—	—	1,59	509
7	Полиароматические углеводороды	0,48	3,9	87,0	11,4	—	1,6	1,57	507
8	„	0,37	4,4	87,9	11,0	—	1,1	1,50	574
9	Гетеросоединения + ароматические углеводороды	0,28	8,2	87,3	10,2	0,6	1,9	1,41	813
10	„	0,19	2,2	87,5	11,0	0,6	0,9	1,50	554
11*	Гетеросоединения	0,10	5,9	86,6	10,0	0,7	2,7	1,39	930
12**	„	0,10	1,1	81,4	8,8	1,0	8,8	1,30	2400

* Эфирный экстракт слоя Al_2O_3 , ** хлороформенный экстракт слоя Al_2O_3 .

(8:2) на расстоянии нескольких сантиметров от старта, потом четырежды *n*-гексаном с возрастающим пробегом фронта элюента. Общий групповой состав битума (освобожденного от асфальтенов) следующий: насыщенные (парафино-нафтеновые) углеводороды — 29%, нафено-ароматические — 16%, малополярные гетероатомные соединения — 30%, сильнополярные — 25% (табл. 1).

Более детальное разделение битума проводили методом сухой колонки в два этапа. Для предотвращения передвижения темных трудноадсорбируемых высокомолекулярных соединений в силикагелевую колонку над стартом насыпали слой окиси алюминия высотой 4,5 см. Поскольку выход продуктов при элюировании смесью *n*-гексана и *n*-пентана (1:1) из первой сухой колонки составлял лишь 55% (табл. 2), стартовую зону адсорбента с удержанными полярными соединениями переносили в другую колонку; элюируя более полярным растворителем — смесью *n*-гексана и диэтилового эфира (1:1), отобрали еще 8 групп. Эти группы имели близкие Н/С (1,38—1,48), содержание азота 0,7—0,9%. Разделение шло по количеству кислорода и серы (2—14%).

Более подробное исследование групп проводили спектральными методами — ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопией. ИК-спектры снимали на приборе «Spesord 75 IR» в виде микропленок или в таблетках KBr, а ¹H-ЯМР-спектры — на приборе «Tesla BS 487», большинство в растворе CCl₄, некоторые в растворе CCl₃ (рис. 1—5). Для дешифровки спектров использовали литературные источники [10, 23—37].

Обсуждение

Судя по данным табл. 1 и 2, хроматографическое разделение групп происходит по отношению Н/С; это относится и к подгруппам из сухой колонки, в последних разделение связано с изменением молекулярной массы в пределах одной группы (исключение составляет 9-я фракция, куда перешла часть темного подвижного полярного вещества, неполностью удержанная на старте, и повлияла на все показатели этой фракции).

В ¹H-ЯМР-спектрах (рис. 1, 2) сигнал $\delta=0,90$ м. д., относящийся к —CH₃-группам в насыщенных соединениях, практически тождествен сигналу $\delta=1,2—1,4$ м. д., соответствующему —CH₂-группам в этих соединениях. Это указывает на сильновыраженные изоструктуры. Наличие изоструктур подтверждают и ИК-спектры (рис. 3), где поглощение —CH₃-группы (1380 см⁻¹) тоже большое — «приведенная» интенсивность [29] $D_{1380}/D_{1460} \sim 0,75$, а длинные —CH₂-цепи (720 см⁻¹) практически отсутствуют. ГЖХ насыщенных фракций четких пиков парафинов тоже не показала. В насыщенных фракциях битума наибольшее отношение Н/С=1,76 (табл. 2) исключает преобладание открытоцепочечных изосоединений, но указывает, что доминируют циклические конденсированные насыщенные структуры типа тритерпанов и стеранов. Такого же мнения авторы [7]. Сходные ¹H-ЯМР-спектры для фракции битума из битуминозных песков Атабаски приведены в [12], где наличие гопанов и стеранов подтверждено масс-спектрометрически. Исчезновение длинных парафиновых цепей в подобных битумах приписывают бактериальному воздействию, что подтверждено экспериментально [17].

В нефтяной геохимии сигнал $\delta=1,3$ м. д. в спектрах ¹H-ЯМР принято считать соответствующим —CH₂-группам в полиметиленовой цепи парафинов, но в исследуемом битуме они отсутствуют. В молекулах типа тритерпанов и стеранов основными являются циклогексановые кольца, взаимно конденсированные в *цис*- или *транс*-положении (как

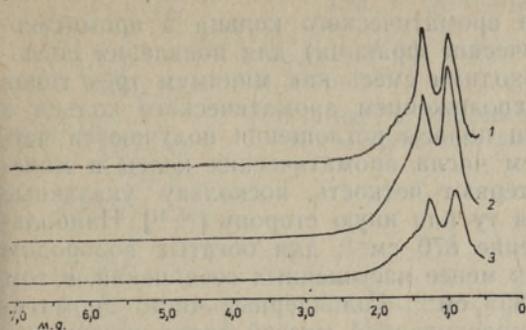


Рис. 1. ^1H -ЯМР-спектры фракций 1—3 из сухой колонки.

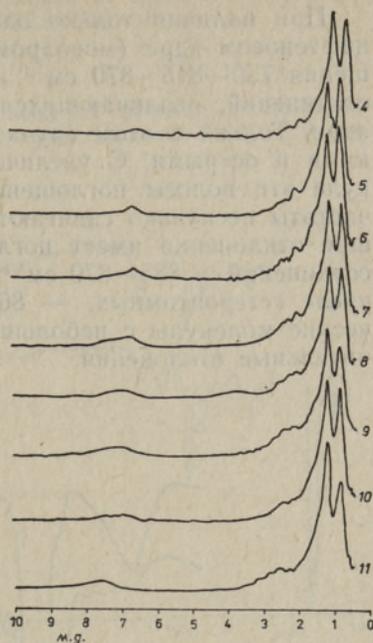


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектры фракций 4—11 из сухой колонки.

в *цис*- и *транс*-декалинах). В [10, 34—37] установлено, что *цис*-декалин, а также *цис*-(1,4 или 1,2)-дизамещенные циклогексаны дают узкий резонансный сигнал при $\delta \sim 1,35$ м.д. (Для *транс*-изомеров ^1H -ЯМР-сигнал размыт, максимумы при $\delta = 1,6$ и $1,7$ м.д.) Следовательно, ^1H -ЯМР-спектры указывают на некоторый перевес *цис*-конфигураций в насыщенных фракциях исследуемого битума.

Во всех ИК-спектрах (рис. 3, 5) самые интенсивные полосы поглощения при 2960, 2930, 2860, 1460, 1380 см^{-1} характеризуют циклоалкановые и алкановые составляющие в молекулах. Начиная с 4-й фракции появляются свойственные ароматике поглощения 3030—3070, 1600 и 680—890 см^{-1} , интенсивность которых увеличивается с ростом ароматичности фракций. В ароматических фракциях в регионе 680—890 см^{-1} (неплоские деформационные колебания ароматического СН) практически отсутствует поглощение 680—710 см^{-1} (рис. 4), свойственное изолированным замещениям ароматического кольца, т.е. здесь практически отсутствуют моно-, 1,3- и 1,3,5-замещения [23—27, 30, 31]. Зато доминируют все попарно-смежные замещения: 1,2- (~ 750 см^{-1}), 1,2,3,4- (~ 815 см^{-1}) и 1,2,4,5- (также 1,2,3,4,5)-замещения (870 см^{-1}). Преобладание таких попарно-смежных замещений с большой вероятностью указывает на конденсацию ароматического кольца с другими циклами — ароматическими, циклоалкановыми или гетероатомными. Конденсация ароматического кольца с алициклическими кольцами имеет без сомнения место в моноароматических фракциях 4—6, где отсутствуют гетероатомы. Доля гетероатомов мала и в последующих фракциях; поэтому поглощение 750—815—870 см^{-1} можно считать характеризующим ароматико-нафтенное ядро в молекуле.

Из попарных замещений 750—815—870 см^{-1} на ИК-спектрах малоароматических фракций с наибольшей интенсивностью выделяется полоса при 815 см^{-1} , определяющая ангулярное (типа фенантрена) строение ядра. Так как поглощение 870 см^{-1} в равной мере указывает и на линейное, и на ангулярное строение, то преобладающей является ангулярная конденсация полициклического нафтенно-ароматического ядра; это коррелируется со строением насыщенных соединений типа стеранов и гопанов.

При наличии только одного ароматического кольца в ароматико-нафтеновом ядре (моноароматические фракции) для появления поглощения $750\text{--}815\text{--}870\text{ см}^{-1}$ необходима смесь как минимум трех типов соединений, различающихся расположением ароматического кольца в ядре. Только в этом случае эти полосы поглощения получаются четкими и острыми. С увеличением числа ароматических колец в молекуле эти полосы поглощения теряют четкость, поскольку указанные частоты несколько сдвигаются в ту или иную сторону [30, 31]. Наибольшие отклонения имеет поглощение 870 см^{-1} : для богатых водородом соединений $\sim 885\text{--}870\text{ см}^{-1}$, для менее насыщенных соединений, в том числе гетероатомных, — $860\text{--}855\text{ см}^{-1}$. Голоядерные чисто ароматические молекулы с небольшой молекулярной массой часто имеют значительные отклонения.

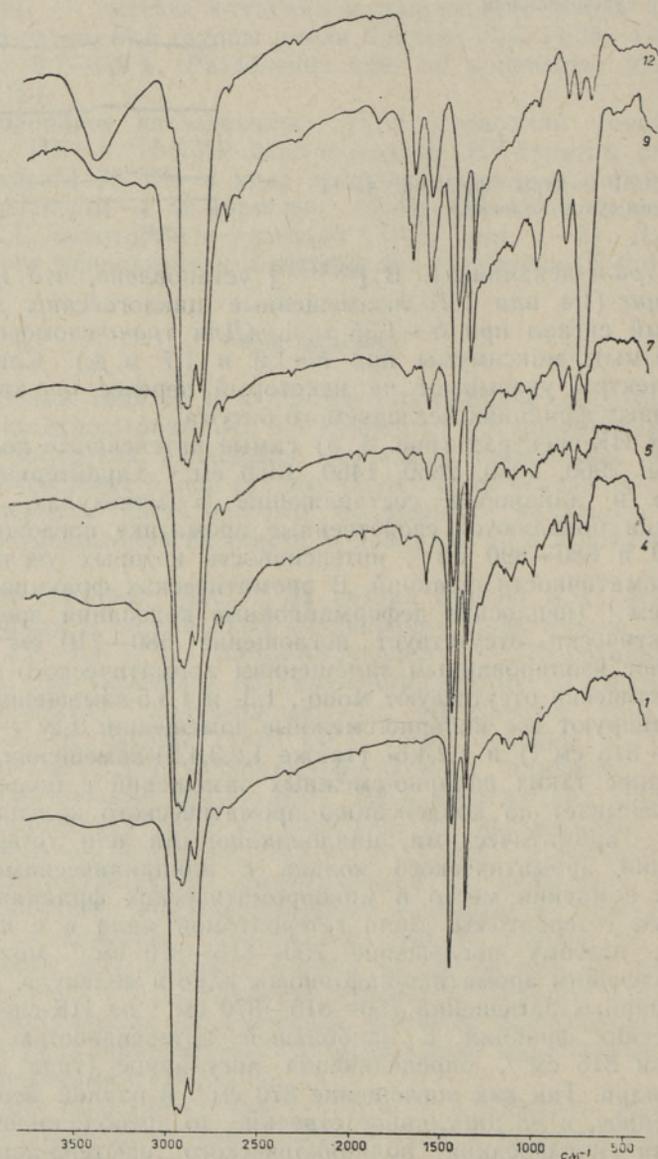


Рис. 3. ИК-спектры ряда фракций из сухой колонки.

Рис. 4. ИК-спектры фракций из сухой колонки в регионе 600—1000 см⁻¹.

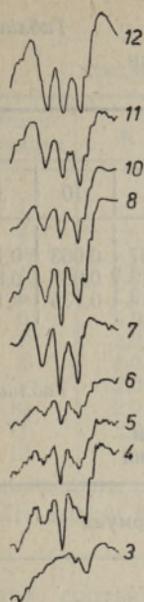
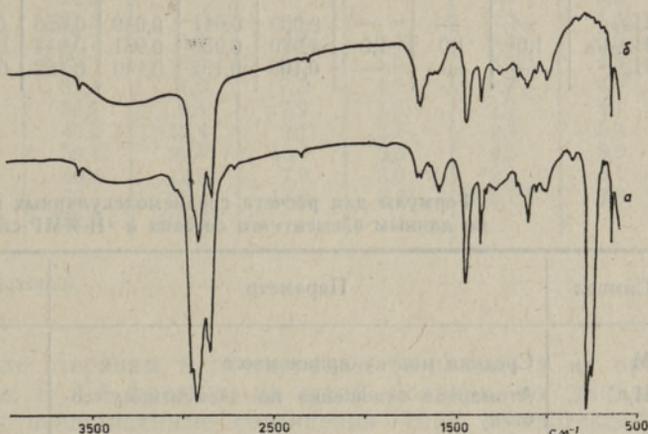


Рис. 5. ИК-спектры полярных фракций, разделенных тонкослойной хроматографией: фракции 8 (а) и 10 (б).



Поглощение 750—815—870 см⁻¹ весьма часто представлено в спектрах фоссильных органических веществ, содержащих ароматику, — в спектрах ароматических нефтей, каменных углей, ароматической части жидких продуктов термической переработки разных твердых топлив; в большинстве случаев это тройное поглощение служит характеристикой нафтенно-ароматического либо иного полициклического ядра.

В наиболее полярных фракциях битума вышеуказанное нафтенно-ароматическое ядро не доминирует. ИК-спектры некоторых из этих полярных фракций (рис. 5, а), а также части, попавшей в 9-ю фракцию (рис. 3), напоминают ИК-спектры полииндена-поликумарона [28], т. е. они являются линейным полимером с бициклическими элементами частично ароматического характера.

Расчет структурных параметров

Предположение о существовании в битуме нафтенно-ароматического ядра (весьма распространенного в тяжелых нефтях) можно уточнить с помощью расчетов, применяемых в нефтехимии, точнее в нефтегеохимии. В битуме практически нет олефинов, мало гетероатомов, поэтому по данным ¹³С-ЯМР- и ¹Н-ЯМР-спектров можно рассчитать ароматичность, а также количество как насыщенных, так и ароматических циклов в молекуле и определить тем самым величину нафтенно-ароматического ядра. Поскольку в нашем распоряжении не было ¹³С-ЯМР-спектров, мы воспользовались первым расчетным методом Брауна—Ладнера [38], несколько видоизменив его с привлечением данных из [39—42]. Расчетные данные приведены в табл. 3—5.

Нужная для расчетов величина $x = N_{\text{алиф}}/C_{\text{алиф}}$ в [38] принята равной 2, у других авторов, исходя из предполагаемой структуры, $x = 1,8—2,8$ (предельная величина $x = 3$). Мы применяли для расчетов переменную x , руководствуясь следующими соображениями. Во фрак-

Таблица 3

Распределение протонов во фракциях из сухой колонки
по данным ^1H -ЯМР-спектроскопии

	Фракции										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{H}_{\text{ар}}$	—	—	—	0,030	0,041	0,049	0,056	0,059	0,087	0,063	0,103
$\text{H}_{\text{алиф}}$	1,0	1,0	1,0	0,970	0,959	0,951	0,944	0,941	0,913	0,937	0,897
H_{α}	—	—	—	0,103	0,132	0,140	0,162	0,171	0,214	0,135	0,159

Таблица 4

Формулы для расчета среднемoleкулярных параметров
по данным элементного состава и ^1H -ЯМР-спектроскопии

Символ	Параметр	Формула
M	Средняя молекулярная масса	
H/C	Атомарное отношение по элементному составу	$\frac{\text{H}\% \times 12}{\text{C}\%}$
C/H	„	$\frac{\text{C}\%}{\text{H}\% \times 12}$
C	Число углеродных атомов в молекуле	$\frac{\text{C}\%}{12} \times \frac{M}{100}$
x	Отношение водород:углерод в алифатической части молекул (см. текст)	1,8—2,0
f_a	Индекс ароматичности (доля ароматического углерода в молекуле)	$\frac{\text{C}/\text{H} - \text{H}_{\text{алиф}}/x}{\text{C}/\text{H}}$
C_a	Число ароматических атомов углерода в молекуле	$f_a \times \text{C}$
C_p	Число периферийных атомов углерода в ароматических кольцах	$\left(\frac{\text{H}_a}{x} + \text{H}_{\text{ар}}\right) \frac{\text{H}\%}{100} M$
R_A	Число ароматических колец в молекуле	$\frac{\text{C}_a - \text{C}_p}{2} + 1$
R_T	Общее число колец в молекуле	$\frac{\text{C}(2 - \text{H}/\text{C} - f_a)}{2} + 1$
R_N	Число нафтеновых колец	$R_T - R_A$

циях, полученных путем хроматографического разделения битума, структура углеводородных молекул меняется плавно от фракции к фракции, переходя от чисто нафтенового конденсированного ядра с $x=1,76$ к частично ароматической структуре. Замена в нафтеноароматическом ядре нафтенового (циклогексанового) кольца на ароматическое приводит к увеличению x , поскольку с наибольшей вероятностью ароматическое кольцо заменяет какое-то конденсированное, центральное циклогексановое кольцо, где H/C наименьшее (~ 1). Это приводит к увеличению x . Поэтому для расчетов мы брали следующие величины x : 1,8 — для (смеси) моноароматической и циклогексановой фракций (4-й); 1,9 — для моноароматических фракций; 2,0 — для ди- и полиароматических фракций. Расчеты показали (табл. 5), что в углеводородной части битума доминируют 4- и 5-циклические

Среднемолекулярные параметры фракций битума из сухой колонки

Номер фракции	x	f_a	C	C_a	C_p	R_A	R_N	R_T
1	—	0	31,7	—	—	—	4,8	4,8
2	—	0	28,9	—	—	—	5,0	5,0
3	—	0	21,3	—	—	—	4,3	4,3
4	1,8	0,117	47,7	5,9	6,8	0,53	6,1	6,6
5	1,9	0,180	33,3	6,0	6,0	1,0	3,3	4,3
6	1,9	0,200	37,4	7,6	7,3	1,2	3,7	4,9
7	2,0	0,260	36,7	9,5	7,9	1,8	2,3	4,1
8	2,0	0,296	42,0	12,4	9,1	2,7	2,7	5,4
9	2,0	0,357	59,1	21,1	16,1	3,5	4,5	8,0
10	2,0	0,296	40,4	12,0	7,9	3,0	2,1	5,1
11	2,0	0,378	67,1	25,4	17,0	5,2	3,7	8,9
12		0,630*	162,8	102,5				

* По данным ИК-спектроскопии.

ядра, соответствующие стеранам и тритерпанам (гопанам) и их ароматическим аналогам. В 4-й фракции из сухой колонки, по данным $^1\text{H-NMR}$, содержатся ненасыщенные соединения типа циклогексена-циклогексадиена; это несколько искажает логичность других показателей в табл. 5. Фракция 11 — явно димерная; фракция 9 содержит частично подвижный, предположительно линейный полимер; фракция 12, по данным ИК-спектров и молекулярной массы, — ароматический полимер, близкий к асфальтенам.

Заключение

Битум из нефтебитуминозного песка Мунайлы-Мола является аналогом сильнопревращенных нефтей, подвергшихся гипергенным процессам. Состав углеводородных структур подтверждает, что битум сильно переработан бактериями, при этом происходило его окисление и умеренное осернение; в поверхностных условиях терялись низкокипящие фракции. В насыщенной части битума преобладают соединения с изостроением и молекулы содержат 4—5 конденсированных колец, т. е. структуры типа тритерпанов и стеранов. Аналогичное строение сохраняется и в ароматических углеводородах битума. В ИК-спектрах ароматических фракций битума тройное поглощение $750-815-870\text{ см}^{-1}$ характеризует попарно-смежные замещения ароматического кольца, что говорит о конденсации ароматического кольца с другими циклами и указывает тем самым на наличие конденсированного нафтеноароматического ядра анулярного строения. В малополярных гетероатомных фракциях сохраняется то же конденсированное ядро ароматико-нафтено-гетероциклического характера. Кроме 4—5-циклических соединений, выделены их ди- и полимерные аналоги, переходящие в асфальтены. В сильнополярной части содержатся соединения и другого типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров В. С., Гончаров Л. Б., Каганович В. Е., Комов Ю. К., Ларюков В. А. Кыры в дорожном строительстве. М., 1980.
2. Эпик И. О перспективах использования горючих сланцев и битуминозных песков. — Горючие сланцы, 1984, I, № 1, 104—106.
3. Месторождения природных битумов. М., 1983.

4. *Нади́ров Н. К., Терварта́нов М. А.* Нефтебитуминозные породы. Тяжелые нефти и природные органические вязушки. Алма-Ата, 1983.
5. *Нади́ров Н. К.* Нефтебитуминозные породы и перспективы их использования. — В кн.: Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования. (Мат-лы Всесоюз. совещ.). Алма-Ата, 1982, 5—10.
6. *Розента́ль Д. А., Березни́ков А. В., Федосова В. А.* Изучение химического состава органической части киров с применением метода интегрального структурного анализа. — В кн.: Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования. Алма-Ата, 1982, 94—98.
7. *Гуцало́к В. Г., Сдобно́в Е. И., Байту́ова А. Д., Нади́ров Н. К., Рафи́ков С. Р.* Исследование органической части киров месторождений Мунайлы-Мола и Иман-Кара. — В кн.: Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования. Алма-Ата, 1982, 101—106.
8. *Айгистова С. Х., Сады́ков А. Н., Харла́мов В. А., Нигмату́ллина Р. Ш.* Свойства органической части битуминозной породы месторождения Мунайлы-Мола. — В кн.: Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования. Алма-Ата, 1982, 106—109.
9. *Кручи́нина А. Д., Елки́н В. Н., Усачева Н. Г., Гуцало́к Б. Н.* Групповой и химический состав битумов, выделенных из киров Западного Казахстана. — Нефтехимия, 1984, 24, № 5, 601—604.
10. *Speight, J. G.* A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. — Fuel, 1970, 49, N 1, 76—90.
11. *Toshimitsu Suzuki, Maki Itoh, Joshinobu Takegami, Yoshihisa Watanabe.* Chemical structure of tar sand bitumens by ^{13}C and ^1H n.m.r. spectroscopic methods. — Fuel, 1982, 61, N 5, 402—410.
12. *Selucky, M., Chu, Y., Ruo, T., Strausz, O. P.* Chemical composition of Athabasca bitumen. — Fuel, 1977, 56, N 10, 369—381.
13. *Selucky, M., Chu, Y., Ruo, T., Strausz, O. P.* Chemical composition of Cold Lake bitumen. — Fuel, 1978, 57, N 1, 9—16.
14. *Ignasiak, M. T., Strausz, O. P., Montgomery, D. S.* Oxygen distribution and hydrogen bonding in Athabasca asphaltene. — Fuel, 1977, 56, N 10, 359—365.
15. *Moshopedis, S. E., Hawkins, R. W., Speight, J. G.* Identification of nitrogen functional groups in Athabasca bitumen. — Fuel, 1981, 60, N 5, 397—400.
16. *Bunger, J. W., Thomas, K. P., Dorrence, S. M.* Compound types and properties of Utah and Athabasca tar sand bitumens. — Fuel, 1979, 58, N 3, 183—195.
17. *Rubinstein, I., Strausz, O. P.* The origin of the oil sand bitumens of Alberta: a chemical and microbiological simulation study. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977, 41, 1341—1353.
18. *Iha, K. N., Gray, J., Strausz, O. P.* The isotopic composition of carbon in the Alberta oil sand. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1979, 43, 1571—1573.
19. *Ignasiak, M. T., Kotlyar, L., Samman, N., Montgomery, D. S., Strausz, O. P.* Preparative gel permeation chromatography of Athabasca asphaltene and the relative polymer-forming propensity of the fractions. — Fuel, 1983, 62, N 3, 383—389.
20. *Клесмент И.* Комплексная схема исследования структуры органического вещества горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, 58—68.
21. *Klesment, I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, 705—713.
22. *Квирияк С., Клесмент И.* Хроматография в сухой колонке. Состав смолы полукоксования липтобиолита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 180—186.
23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
24. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
25. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М., 1982.
26. The Aldrich Library of Infrared Spectra (Ed. Ch. J. Pouchert). Aldrich Chemical Co. Inc. Milwaukee, 1970.
27. *Holly, S., Sohár, P.* Absorption Spectra in the Infrared Region. Theoretical and Technical Introduction. Budapest, 1975.
28. *Hummel, D. O., Scholl, F. K.* Atlas der Kunststoff-Analyse, 1/2. Weinheim, 1968.
29. *Глебовская Е. А.* Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии. Л., 1971.
30. *Dannenberg, H., Schieldt, U., Steide, W.* Zusammenhänge zwischen Infrarot-Spektrum und Konstitution von kondensierten Aromaten. — Z. Naturforsch. (b), 1953, 8, N 6, 269—276.
31. *Fuson, N., Josien, M.-L.* Infrared spectra of polynuclear aromatic compounds. I. 1,2-benzanthracene, the monomethyl-1,2-benzanthracenes and some dimethyl-1,2-benzanthracenes. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3049—3060.
32. *Mohacsí, E.* Characteristic nuclear magnetic spectral positions of hydrogen in organic substance structures. — Analyst, 1966, 91, N 1, 67.

33. NMR Spectra Catalog. Compiled by N. S. Bhacca, D. P. Hollins, L. F. Johnson and E. A. Pier of the Instrument Division of Varian Associates. — Copyright Varian Associates 1963. USA.
34. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 2. М., 1969.
35. Самитов Ю. Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров, 2. Казань, 1983.
36. Musher, J. I. High resolution hydrogen magnetic resonance spectra of some cyclohexane compounds. Qualitative aspects. — Spectrochim. Acta, 1960, 16, 835—839.
37. Muller, N., Tosch, W. C. Anomalous chemical shifts in the proton magnetic resonance spectra of the dimethylcyclohexanes and related hydrocarbons. — J. Chem. Phys., 1962, 37, N 6, 1167—1173.
38. Brown, J. K., Ladner, W. R. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. II. A comparison with infrared measurement and the conversion to carbon structure. — Fuel, 1960, 39, N 1, 87—96.
39. Retcofsky, H. L., Schweighardt, F. K., Hough, M. Determination of aromaticities of coal derivatives by nuclear magnetic resonance spectrometry and the Brown—Ladner equation. — Anal. Chem., 1977, 49, N 4, 585—588.
40. Bartle, K. D., Ladner, W. R., Martin, T. G., Snape, C. E., Williams, D. F. Structural analysis of supercritical-gas extracts of coals. — Fuel, 1979, 58, N 5, 413—422.
41. Schwager, I., Farmian, P. A., Yen, T. E. Structural characterization of solvent fractions from five major coal liquids by proton nuclear magnetic resonance. — In: Analytical Chemistry of Liquid Fuel Sources. Tar Sands, Oil Shale, Coal, and Petroleum. — Adv. Chem., 1978, ser. 170, 66—77.
42. Qian, S.-A., Li, C.-F., Zhang, P.-Z. Study of structural parameters on some petroleum aromatic fractions by ^1H n.m.r./i.r. and ^{13}C , ^1H n.m.r. spectroscopy. — Fuel, 1984, 63, 268—273.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/III 1985

Silvia KIVIRAHK, I. KLESMENT

KASAHI NSV MUNAILÖ-MOLA LEIUKOHA NAFTALIIVAD

1. Bituumeni koostise uurimine

On uuritud Munailö-Mola leiukoha naftaliiva bituumenit, kasutades fraktsioneerimiseks adsorptsioonkromatograafia kuivkolonn- ja plaatkromatograafia variante. Fraktsioonide elementkoostise, moolmasside, infrapunaste ja prootonspektrite andmete põhjal ja arvutuste abil leiti, et küllastunud fraktsioonide põhiosa moodustavad isostruktuuriga tsükloalkaanid, mis on kondenseerunud 4—5 kaupa triterpaanide ja steraanide tüüpi ühendeiks. Analooiline 4—5-tsükliline struktuur on ka aromaatsel ja vähepolaarsel fraktsioonidel, mille infrapunastes spektrites esinev neeldumiste kolmik 750—815—870 cm^{-1} vastab aromaatsel ringi erinevatele paarikaupa-asendustele, s. t. kondensatsioonile teiste tsüklitega, iseloomustades seega neis angulaarse konfiguratsiooniga nafteenaromaatsel tuuma olemasolu.

Silvia KIVIRAHK, I. KLESMENT

TAR SANDS OF MUNAILY-MOLA DEPOSITS OF THE KAZAKH SSR

1. Investigation of the chemical structure of bitumen

The oil-sand bitumen of the Munaily-Mola deposit (Kazakh SSR) was fractionated by dry column and thin-layer chromatography. On the basis of data on the elemental composition, mole masses, infrared and proton spectra and calculation performed it was established that in saturated fractions *iso*-structured cycloalkanes prevail, which have four or five cycles condensed into triterpane and sterane type compounds. The aromatic and low-polar fractions have an analogous 4—5 cyclic structure. In their infrared spectra the adsorption bands of 750—815—870 cm^{-1} correspond to different pairs of vicinally substituted aromatic ring positions, signifying the condensation of several rings and indicating the presence of the naphtheno-aromatic nucleus of an angular configuration.