

Е. А. ГЛЕБОВСКАЯ и А. А. ЗАХАРОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИТУМОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 19 X 1953)

Важнейшим направлением в разработке вопросов происхождения нефти и формирования нефтяных залежей является геохимическое изучение различного рода битуминозных образований, имеющее своей целью выяснение процессов преобразования органического вещества в недрах. В этих работах большую роль играет вопрос об особенностях химической структуры различных битумов. Именно, сопоставления химической структуры могут дать указания на направление изменений органического вещества, на генетические отношения между различными типами битумов и т. п.

Наиболее соответствующим специфическим условиям геохимических исследований битумов (малые количества материала, необходимость массовых исследований) является метод инфракрасных спектров поглощения. К сожалению, сложность состава фракций битумов, получаемых по принятой методике определения группового состава (1), не позволила использовать возможности этого метода в полной мере. Однако общее сопоставление большого числа спектров даже широких фракций, относящихся к битумам различного характера, выявило структурные особенности, ранее ускользавшие от внимания исследователей.

Для получения спектров применялся монохроматор ИСП-14 -ГОИ, с двумя сменными призмами — из NaCl и KCl.

Источником радиации служил карборундовый стержень. Приемником являлся термоэлемент ЛЭТИ, включаемый на фотоэлектрооптический усилитель, собранный на гальванометрах фирмы Зброевка и селеновом фотоэлементе Агрофизического института, типа К-20 Д, с диафрагмой из 9 полосок.

Для применяемого режима записи спектра разрешающую способность установки для области  $7\mu$  следует считать равной  $20-15\text{ см}^{-1}$ .

Спектры фракций битумов исследовались в области  $2,5-16\mu$  и оказались содержащими ряд хорошо выраженных полос поглощения, которые интерпретировались, согласно литературным данным и общим представлениям о возможном составе изучаемых фракций, следующим образом.

Поглощение на  $3\mu$  ( $3330\text{ см}^{-1}$ ) приписывалось исключительно присутствию группы OH. Широкая, размытая полоса поглощения при  $3\mu$ , сливающаяся с соседней полосой СН-связей при  $3,4\mu$ , интерпретировалась как признак присутствия групп OH кислотного характера, т. е. входящих в состав карбоксила COOH (наличие водородной связи, присущей ассо-

циациям молекул органических кислот, обуславливает размытость полосы поглощения).

Поглощение в области  $5,6-6,0\mu$  ( $1780-1670\text{ см}^{-1}$ ) относилось также исключительно на счет кислородных связей, т. е. группы  $\text{C}=\text{O}$  (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Наличие  $\text{C}=\text{C}$  алифатической в битумах исключается малой вероятностью ее сохранения в течение миллионов лет существования битумов.

Поглощение на  $5,75\mu$  интерпретировалось как наличие группы  $\text{C}=\text{O}$ , входящей в эфирную группировку алифатического характера (неконъюгированную). Обычно поглощение на  $5,75\mu$  в спектрах битумов является сопряженным с поглощением на  $8,0\mu$  ( $1250\text{ см}^{-1}$ ), соответствующим наличию связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  в алифатической структуре, что подтверждает принятую интерпретацию. Спектр бутилацетата, взятого как пример алифатического эфира, имеет обе указанные полосы.

Поглощение на  $6,2\mu$  интерпретировалось как признак присутствия ароматической  $\text{C}=\text{C}$ -связи (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). По наблюдениям спектров нефтей с известным содержанием ароматических соединений интенсивность этой полосы ориентировочно характеризует «ароматизированность» фракции.

Поглощение на  $7,7\mu$  ( $1300\text{ см}^{-1}$ ), имеющее вид размытой, но интенсивной полосы, не имело собственной интерпретации. В случае наличия других определенных признаков оно использовалось как подтверждение наличия длинных цепочек  $\text{CH}_2$ -групп.

Полоса поглощения при  $9,7-9,8\mu$  ( $1030-1020\text{ см}^{-1}$ ) имеется в спектрах как ароматических, так и нафтеновых углеводородов, и, как показали спектры деароматизированных фракций нефтей, интенсивность ее часто повышается после деароматизации. Это исключает возможность однозначной интерпретации данной полосы в спектрах фракций битумов, где может присутствовать как тот, так и другой класс соединений. Однако в совокупности с поглощением на  $6,2\mu$  поглощение на  $9,8\mu$  принималось как подтверждение наличия ароматических соединений.

Полосы поглощения  $10,5-11,6-12,4-13,2-13,4\mu$  интерпретировались как признаки присутствия ароматических соединений как бензольного ряда ( $13,2-13,4\mu$ ), так и конденсированных би- и трициклических структур ( $10,5-11,6-12,4\mu$ ) (<sup>4</sup>).

Поглощение на  $13,9\mu$  ( $720\text{ см}^{-1}$ ) интерпретировалось как признак наличия парафиновых структур:  $\text{C}-\text{C}$ -связи в длинной цепи (<sup>2</sup>). Двойная полоса поглощения  $13,7-13,9\mu$  рассматривалась как указание на присутствие высокомолекулярных парафиновых структур (<sup>5</sup>).

Фракции группового анализа битумов были получены, независимо от данной работы, для исследований по происхождению нефти Ю. Н. Петровой, А. И. Горской, О. А. Радченко, В. А. Успенским, А. И. Богомолым, А. С. Чернышевой, И. П. Карповой, А. П. Шишковой.

Нами было использовано для изучения спектров поглощения около 200 фракций группового анализа битумов различных генетических фаз: битумов современных осадков, рассеянных битумов пород и битумов концентрированной формы нахождения, к которым относятся и нефти.

Использование приведенных выше элементов интерпретации по всему просмотренному материалу позволило сделать следующие сопоставления и выводы.

1. Существенные различия между одноименными фракциями битумов различных групп наблюдаются по следующим признакам: по характеру и количественному содержанию ароматических структур и кислородных соединений и по количественному содержанию парафиновых структур.

2. Ароматические структуры в составе фракции углеводородов современных осадков представлены в значительно меньшем содержании и имеют более простое строение, чем в углеводородной части нефти. Наиболее сложными в углеводородах современных осадков являются бициклические конденсированные структуры. Трициклические конденсированные структуры, повидимому, отсутствуют.

Составу масел нефтей свойственно значительно большее содержание ароматических соединений, содержащих как би-, так и трициклические конденсированные структуры.

Масла рассеянных битумов, выделенных из низкобитуминозных пород (битума в породе  $< 0,03\%$ ), большей частью содержат значительно меньшее количество ароматических структур, чем масла рассеянных битумов, выделенных из высокобитуминозных пород (битума в породе  $> 0,03\%$ ). Однако в целом масла рассеянных битумов по содержанию ароматических структур стоят ближе к нефтяным маслам, чем к маслам битумов современных осадков.

3. Ароматические соединения, входящие в состав фракции смол битумов современных осадков, качественно отличны от ароматических соединений, входящих в состав смол нефтей.

Предположительно можно отметить для первых отсутствие бициклических конденсированных структур и наличие трициклических, повидимому, ряда антрацена, и для вторых — преобладание в их составе производных фенантрена при возможном присутствии бициклических конденсированных структур.

4. Парафиновые структуры представлены как одна из основных составляющих в маслах битумов современных осадков и рассеянных битумов пород, в отличие от масел нефтей и битумов концентрированной формы нахождения, содержащих лишь небольшие их количества.

Основная часть парафиновых структур, присутствующих в маслах битумов современных осадков, входит в состав молекул эфиров. Рассеянные битумы пород содержат парафиновые структуры не только в составе кислородных соединений, но и в виде твердых углеводородов.

5. По содержанию кислородных соединений существует последовательный переход от очень богатых ими современных осадков через менее кислые рассеянные битумы к нефтям, для которых присутствие кислородных соединений не типично.

6. Кислородные соединения битумов современных осадков характеризуются наличием в качестве преобладающей формы эфирных структур алифатического характера (во всех фракциях).

7. Кислородные соединения типичных рассеянных битумов (битумов низкобитуминозных пород) также характеризуются наличием в качестве преобладающей формы эфирных структур алифатического характера.

8. Присутствие в обеих группах битумов однотипных специфических структур позволяет утверждать качественное сходство кислородных соединений, входящих в состав битумов современных осадков и рассеянных битумов низкобитуминозных пород.

9. Кислородные соединения нефтей (входящие в состав смол) качественно отличны от кислородных соединений битумов современных осадков и рассеянных битумов низкобитуминозных пород. Отличие заключается в отсутствии эфирных структур алифатического характера (смолы нефтяных битумов легко отличить от смол других битумов по спектральной характеристике кислородных групп).

10. По характеру кислородных соединений можно различать два типа битумов пород, соответственно химическим характеристикам «нефтяного» и «не нефтяного» ряда битумов. Характерна приуроченность первого типа («нефтяного») к случаям высокой битуминозности пород и второго типа («не нефтяного») к случаям низкой битуминозности пород. Различие между этими двумя типами битумов выдерживается четко в спектрах поглощения фракций битумов и несколько хуже в спектрах нефракционированных битумов.

11. Имеются постепенные переходы в сторону уменьшения содержания кислородных соединений одного типа при нарастании содержания кислородных соединений другого типа, связанные с увеличением общего содержания битума в породе.

12. Одноименные фракции нефтей и битумов концентрированной формы нахождения однотипны по структурным химическим характеристикам.

Всесоюзный нефтяной  
научно-исследовательский институт

Поступило  
30 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Успенский, А. П. Шишкова, Н. А. Антоновская, Геохим. сборн., 1 (1949). <sup>2</sup> М. В. Волькенштейн, Б. И. Степанов, М. А. Ельяшевич, Колебания молекул, 1949. <sup>3</sup> В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, 1951. <sup>4</sup> J. Lecomte, R. Lambert, Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, № 4 (1933). <sup>5</sup> L. Robert, J. Favre, C. R., 23, 2270 (1952).