

Р. Э. ВЕСКИ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ГРАФОСТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КЕРОГЕНА
КУКЕРСИТА И ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Введение

В конце 40-х—начале 50-х гг. С. М. Григорьев и Д. Ван Кревелен использовали для изучения структуры и процессов образования и превращения каустобиолитов атомные отношения [1, 2]. Дальнейшее применение нашел метод графостатистического анализа по Ван Кревелену, или диаграмма атомных отношений Н/С—О/С. Примерно в то же время В. С. Веселовский ввел понятие «степень окисленности»:

$$cO = (2[O] - [H]) / 4[C],$$

где [O], [H] и [C] — число соответствующих атомов в молекуле или молей в 100 г вещества [3].

Этим показателем пользовались и химики. Согласно представлению, развитому Дюфрессом, его значение соответствует числу гидроксильных групп, которые мог бы иметь углеродный атом при гипотетической реакции полного гидролиза (прив. по [4]). По Ю. А. Жданову, средняя степень окисленности углерода выражается соотношением

$$\omega = (\Sigma CH - \Sigma CX) / \Sigma C,$$

где ΣCH — сумма всех С—Н связей; ΣCX — сумма связей с электроотрицательными гетероатомами (O, N, S и др.); ΣC — общее число углеродных атомов в молекуле [5].

Для сложных смесей полифункциональных молекул удобнее пользоваться формулой относительной степени окисленности, которая выведена Д. С. Орловым [6]:

$$\omega = (2[O] - [H]) / [C]$$

и в последнее время применяется при исследовании фульво-, гуминовых [7] и гиматомелановых кислот почв и гумитов [8]. Добавим, что Орлов, исходя из работ [4, 5], получил выражение, по содержанию сходное с формулой Веселовского [3], поскольку $\omega = 4cO$.

Согласно Орлову, окисленными являются соединения, для которых $0 < \omega \leq 4$, восстановленными — соединения с $-4 \leq \omega < 0$. В качестве примера укажем, что для CO_2 $\omega = 4$, для CH_4 $\omega = -4$, а нулевую степень имеют соединения, в которых на два атома водорода приходится один атом кислорода, например глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

Атомные отношения и относительная степень окисленности ω продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита

Продукт	Атомное отношение		ω	Рассчитано на основе данных
	H/C	O/C		
Ступенчатое азотнокислотное окисление (I—VII ступени)				
1. Нерастворимые в кислоте продукты	1,34—1,45	0,24—0,48	—0,92...—0,47	[9]
2. То же, после удаления эфи-ро-, ацетоно- и щелочерастворимых веществ (I—V ступени)	1,39—1,50	0,23—0,37	—0,93...—0,76	„
Экстракты нерастворимых продуктов:				
3. эфирные	1,51—1,63	0,27—0,43	—1,09...—0,64	[10]
4. ацетоновые	1,40—1,50	0,37—0,41	—0,74...—0,59	„
5. щелочные	1,40—1,44	0,31—0,38	—0,76...—0,65	„
6. Эфирные экстракты растворимых продуктов	1,59—1,71	0,49—0,70	—0,65...—0,32	„
Ступенчатое озонирование в уксусной кислоте (I—IV ступени)				
7. Нерастворимые в кислоте продукты	1,48—1,64	0,24—0,43	—1,01...—0,75	[11]
8. Растворимые в кислоте продукты	1,63—1,77	0,46—0,59	—0,79...—0,48	„
Ступенчатое озонирование (I—III ступени)				
9. Нерастворимые продукты	1,51—1,55	0,42—0,47	—0,70...—0,58	[12]
10. Нерастворимые в воде продукты	1,59—1,72	0,36—0,42	—0,99...—0,74	„
11. Растворимые в воде продукты	1,54—1,66	0,73—0,82	—0,08...+0,19	„
Другие условия окисления				
12. Желтая корка — ПФК*, полученные Линденбейном при окислении смесью HNO_3 и KClO_3	1,38	0,58	—0,21	[13]
13. ПФК, полученные на опытной установке при окислении HNO_3	1,42	0,38	—0,66	[14]
14. Эфирный и ацетоновый экстракт нерастворимых в реакционной смеси продуктов окисления смесью HNO_3 и H_2SO_4 (суммарный)	1,36	0,44	—0,48	[15]
15. Вязкие и твердые кислоты (ПФК), образовавшиеся в различных условиях окисления KMnO_4 в щелочной среде	1,54—1,66	0,26—0,40	—1,10...—0,80	[16]
16. ПФК, полученные с этим же окислителем	1,54	0,33	—0,89	[17]
17. Высокомолекулярные кислоты, полученные при окислении кислородом в щелочной среде	1,37	0,31	—0,74	[18]
18. Гуминовые кислоты из искусственно выветрелого кукурсита	0,79	0,53	+0,05	[19]
19. Кероген кукурсита	1,46	0,11	—1,25	[9]

* Полифункциональные кислоты.

Публикуемая статья представляет собой первую попытку выявить целесообразность применения метода графостатистического анализа Ван Кревелена и показателя степени окисленности по Орлову для систематизации на основе данных степеней элементного состава продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита, которые исследованы

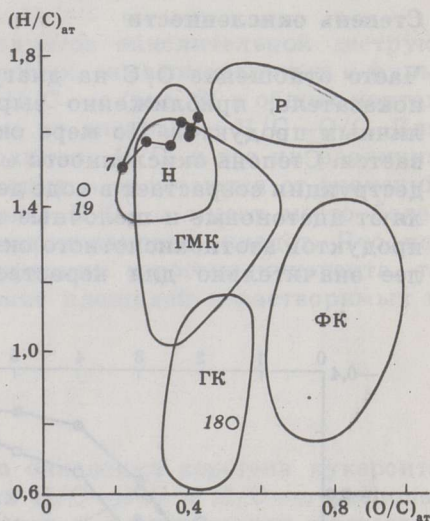
как нами [9—11], так и другими авторами [12—19]. В таблице приводятся только пределы изменения значений, которые были использованы при построении диаграмм $H/C-O/C$ и $H/C-\omega$ (все расчеты выполнены нами).

Элементный состав продуктов окислительной деструкции керогена сапропелитового горючего сланца-кукерсита — так наз. регенерированных сапропелевых и соответствующих фульвокислот (нерастворимых и растворимых в кислой среде продуктов) — сравнивали при помощи графостатистического анализа с элементарным составом гуминовых кислот (гуминовых и фульвокислот — также нерастворимых и растворимых в кислой среде после выделения), которые принадлежат к другому генетическому классу органических образований земной коры.

Диаграмма Ван Кревелена

Из данных таблицы следует, что продукты искусственной окислительной деструкции керогена кукерсита имеют атомное отношение H/C больше единицы; исключение составляют лишь гуминовые кислоты искусственно выветрелого кукерсита. Согласно классификации Орлова, практически все приведенные в таблице продукты (окисления) относятся к восстановленным, так как их $\omega < 0$.

Рис. 1
Диаграмма атомных отношений $H/C-O/C$. Поля: Н — нерастворимые (продукты 1—5, 7, 9, 10, 13 и 17 в таблице) и Р — растворимые (продукты 6, 8 и 11) продукты окислительной деструкции керогена кукерсита; ГК — гуминовые, ФК — фульво- и ГМК — гиматомелановые кислоты (даны по [8]). Цифры у точек отвечают порядковым номерам продуктов в таблице



На диаграмме атомных отношений $H/C-O/C$ продуктов окислительной деструкции керогена кукерсита (рис. 1) поля гуминовых, фульво- и гиматомелановых кислот даны по Г. И. Глебовой [8]. Видно, что поля продуктов, полученных при окислительной деструкции керогена кукерсита, располагаются несколько выше полей гуминовых и фульвокислот, причем поле нерастворимых продуктов (продукты 1—5, 7, 9, 10, 13 и 17 в таблице) занимает верхнюю часть поля гиматомелановых кислот, содержащих, согласно [8], больше алифатических структур, чем гуминовые кислоты.

Среди нерастворимых продуктов окисления наиболее высокие значения атомного отношения H/C имеют нерастворимые в воде продукты озонирования (продукт 10) и вязкие и твердые кислоты перманга-

натного окисления (продукт 15) со средней молекулярной массой 810—1300 и 300—385 дальтона [16]. Эфирные экстракты нерастворимых продуктов азотнокислотного окисления (продукт 3) и нерастворимые продукты озонирования (продукт 7) имеют несколько меньшие значения отношения Н/С. Эти значения еще ниже у остальных нерастворимых в азотной кислоте продуктов или их фракций (продукты 1, 2, 4, 5 и 12—14), а также у нерастворимых продуктов, полученных при окислительной деструкции керогена кукурсита кислородом в щелочной среде (продукт 17).

В ходе ступенчатой деструкции растворимые компоненты удаляются, и по мере этого доля алифатических структурных элементов в нерастворимых продуктах озонирования (продукт 7) — судя по увеличению значения отношения Н/С — возрастает (рис. 1). Одновременно в них увеличивается доля кислорода. Начиная с 4-й ступени значение отношения О/С для этих продуктов возрастает медленнее, так как еще большее насыщение нерастворимых продуктов озонирования кислородными функциональными группами сопровождается их переходом в число более низкомолекулярных растворимых продуктов деструкции (продукты 6, 8 и 11). От нерастворимых и растворимых продуктов искусственного жидкофазного окисления более низким отношением Н/С явно отличаются гуминовые кислоты искусственного выветривания керогена кукурсита молекулярным кислородом (продукт 18).

Степень окисленности

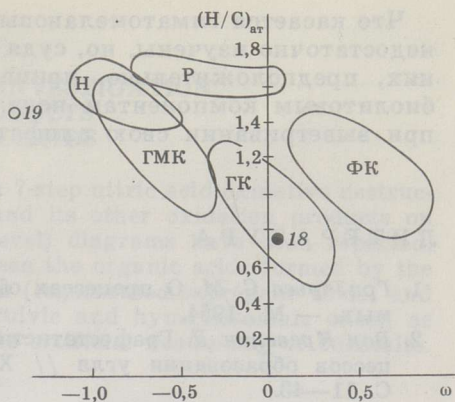
Часто отношение О/С на диаграмме Ван Кревелена принимается за показатель, приблизительно выражающий степень окисленности различных продуктов. По мере окислительной деструкции она увеличивается. Степень окисленности ω продуктов ступенчатой окислительной деструкции возрастает в ходе деструкции керогена; исключение составляют ацетоновые и щелочные экстракты из нерастворимых в кислоте продуктов азотнокислотного окисления (рис. 2). Это увеличение наиболее значительно для нерастворимых в азотной кислоте продуктов



Рис. 2
Зависимость степени окисленности ω от степени окисления n при ступенчатой азотнокислотной деструкции и озонировании керогена кукурсита. Обозначения кривых соответствуют порядковым номерам продуктов в таблице

Рис. 3

Диаграмма атомного отношения H/C и относительной степени окисленности ω . Обозначения даны в подписи к рис. 1



азотнокислотного окисления (продукт 1) и растворимых в уксусной кислоте продуктов озонирования (продукт 8), а наименее значительно — для нерастворимых продуктов азотнокислотного окисления после удаления эфиرو-, ацетоно- и щелочерастворимых веществ (продукт 2) и нерастворимых в уксусной кислоте продуктов озонирования (продукт 7). По существу последние представляют собой малоизмененные продукты керогена кукурсита. Обращает на себя внимание сходство продуктов 1 и 8, первый из которых на диаграмме Ван Кревелена располагается на поле нерастворимых, а второй — на поле растворимых продуктов (рис. 1).

Взаимное расположение полей продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита и полей гуминовых, гиматомелановых и фульвокислот (даны по [8]) на диаграмме $H/C-\omega$ (рис. 3) в общих чертах напоминает их взаимное расположение на диаграмме $H/C-O/C$. Для обеих диаграмм общей является координата H/C , и все их различия обусловлены тем, что численные значения ω отличаются от значений отношения O/C . Поэтому на диаграмме $H/C-\omega$ имеет место более полное разделение гуминовых и гиматомелановых кислот. Что касается продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита, то здесь, наоборот, наблюдается сближение площадей нерастворимых и растворимых продуктов.

Заключение

Итак, поля продуктов искусственного окисления керогена кукурсита сапропелевой природы на диаграммах $H/C-O/C$ и $H/C-\omega$ располагаются обособленно от полей гуминовых и фульвокислот гумусовой природы и перекрываются только полями гиматомелановых кислот. В то же время точка гуминовых кислот искусственного выветривания керогена кукурсита располагается на поле гуминовых кислот.

Расположение полей продуктов деструкции на диаграммах в значительной мере определяется применяемым окислителем и глубиной деструкции.

Наличие общих полей на диаграммах не является доказательством (см. также [20]), но служит важной предпосылкой для предположения о сходстве структуры сравниваемых объектов.

В то же время диаграммы $H/C-O/C$ и $H/C-\omega$ иллюстрируют различия между искусственными (регенерированными) сапропелевыми (поля Н на рисунках 1 и 3) и фульвокислотами (поля Р) керогена кукурсита и естественными гуминовыми (поля ГК) и фульвокислотами (поля ФК) почв, торфов и бурых углей.

Что касается гиматомелановых кислот (поля ГМК) гумитов, то они недостаточно изучены, но, судя по высоким значениям Н/С, часть из них, предположительно, принадлежит сапропелевым и/или липтобиолитовым компонентам почв и гумолитов, не успевшим утратить при выветривании свою алифатическую первоначальную природу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев С. М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. — М., 1954.
2. Ван Кревелен Д. Графостатистический метод изучения структуры и процессов образования угля // Химия твердого топлива. М., 1951. Т. 2. С. 11—43.
3. Веселовский В. С. Испытание горючих ископаемых. — М., 1951.
4. Магье Ж., Алле А. Принципы органического синтеза. Введение в изучение механизма органических реакций. — М., 1962.
5. Жданов Ю. А. Углерод и жизнь. — Ростов, 1968.
6. Орлов Д. С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот // Биол. науки. 1970. № 1. С. 5—20.
7. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М., 1974.
8. Грелова Г. И. Гиматомелановые кислоты почв. — М., 1985.
9. Вески Р., Таал Х., Лахе Л. и др. // Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты // Изв. АН ЭССР. Хим. 1979. Т. 28, № 4. С. 325—340.
10. Вески Р., Коэль М., Бондарь Е. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР // Там же. 1980. Т. 29, № 1. С. 5—11.
11. Вески Р., Бондарь Е., Кутув Р., Таал Х. Сравнение состава продуктов ступенчатой окислительной деструкции керогена кукерсита азотной кислотой и озоном // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 3. С. 265—276.
12. Егорьев А. И., Мостецкий И., Яковлев В. И., Проскураков В. А. Ступенчатое озонирование керогена горючих сланцев // Химия тв. топлива. 1977. № 2. С. 53—56.
13. Kogerman P. N. On the chemistry of the Estonian oil shale "kukersite". — Tartu, 1931.
14. Пунга В., Фомина А., Дегтерева З., Палу В. К вопросу о химической природе составляющих сланцевое ростовое вещество // Изв. АН ЭССР. Хим. 1970. Т. 19, № 3. С. 195—201.
15. Когерман П. К. О действия азотной кислоты на кероген кукерсита // Uurimusi ja ülevaateid. Исследования и обзоры 1. Tartu, 1949. С. 157—168.
16. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. — Таллинн, 1965.
17. Дегтерева З., Высоцкая В., Фомина А. Исследование полифункциональных кислот методом гельфильтрации // Изв. АН ЭССР. Хим. 1981. Т. 30, № 2. С. 91—94.
18. Шульман А. И., Горбцов А. С., Проскураков В. А. Исследование структуры высокомолекулярных сланцевых кислот // Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ. 1977. № 4. С. 19—24.
19. Орлов Н. А., Радченко О. А. К познанию гуминовых веществ. 6. Выветривание кукерсита // Ж. прикл. химии. 1934. Т. 7, № 8. С. 1477—1479.
20. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. О некоторых усовершенствованных формах графостатистического метода изучения строения органических соединений, и в частности твердых горючих ископаемых // Тр. Таллинн. политех. ин-та. 1955. Сер. А. № 63. С. 160—168.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

11.01.89

COMPARATIVE GRAPHOSTATISTICAL INVESTIGATION OF THE OXIDATIVE DESTRUCTION PRODUCTS OF KUKERISTE KEROGEN AND HUMUS ACIDS

Data about the location of the products of a 7-step nitric acid oxidative destruction and ozonation of kukersite kerogen and its other oxidation products on H/C—O/C and H/C— ω (ω — oxidation level) diagrams have been reported. They give evidence of the differences between the organic acids formed by the oxidative destruction of sapropelite kerogen (regenerated sapropelic acids) and acids of humic origin (including humic, fulvic and hymatomelanic ones), as well as from the humic acids obtained by the artificial weathering of kukersite.

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*