

УДК 661.183:665.7.032.5

А. Р. Цыганов<sup>1</sup>, С. Г. Прохоров<sup>2</sup>, В. П. Стригуцкий<sup>1</sup>, Т. В. Соколова<sup>1</sup>, А. Э. Томсон<sup>1</sup>,  
В. С. Пехтерева<sup>1</sup>, К. Г. Боголицын<sup>3</sup>, С. Б. Селянина<sup>3</sup>

## О ВКЛАДЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПАРАМАГНЕТИЗМ ТОРФЯНЫХ БИТУМОВ

*С использованием методов «нелинейной ЭПР-спектроскопии» и оптической спектроскопии установлено, что парамагнетизм торфяных битумов не объясняется примесью гуминовых кислот и семихинонными (СХ) радикалами. Он обязан синергическому эффекту взаимодействия одиночных ароматических колец и водородных связей, сформированных функциональными группами, приводящему к образованию систем «квазиполисопряжения». Вклад СХ-радикалов является преобладающим только при воздействии щелочной среды.*

Битумы являются второй по значимости групповой составляющей торфа [5]. Парамагнетизм является неотъемлемым свойством битумов твердых горючих ископаемых. Торфяные битумы характеризуются наличием сигнала ЭПР низкой интенсивности с типичной для гумусовых образований бесструктурностью. В связи с этим парамагнетизм битумов объясняется примесью гуминовых кислот (ГК) [4, 12], что вследствие различных условий их экстракции [5] представляется сомнительным. Поэтому целью представляемой работы являлось получение ответа на правомерность вышеприведенной трактовки.

Основными объектами исследования являлись битумы, выделенные из образцов торфа умеренно континентального и тропического климата используемыми для этих целей экстрагентами [1].

Радиоспектроскопические исследования были выполнены на модернизированном спектрометре РЭ-1301, снабженном источником повышенной СВЧ-мощности. Установка в цепи опорного напряжения синхронного детектора фазовращателя позволяла регистрировать сигналы ЭПР при различных фазовых соотношениях между опорным и полезным сигналами [5]. В данной работе определялся параметр  $\Delta\varphi$  – разность фаз между опорным напряжением синхронного детектора и напряжением модуляции, при котором наблюдается квадратурный (минимальный) сигнал. Значение  $\Delta\varphi$  определяется природой парамагнитного центра (ПМЦ). Для коротких  $T_1$  (время спин-решеточной релаксации) ненасыщающийся сигнал имеет  $\Delta\varphi = 90^\circ$ . С увеличением  $T_1$   $\Delta\varphi$  уменьшается.

Исследование ИК-спектров осуществлялось с использованием спектрофотометрического комплекса, созданного на основе спектрометра «Specord M-80» и ПЭВМ IBM, оригинального программного обеспечения. Разработанное программное обеспечение позволяло проводить сбор данных, их первичную обработку, архивацию, симуляцию, сравнение со спектрами соединений из имеющихся баз данных [8, 11]. Для ис-

следования методом инфракрасной спектрофотометрии с Фурье преобразованием (FTIR) использовался прибор «IR Prestige-21» (Япония). Регистрация спектров производилась с использованием двух алмазных пластинок, между которыми помещалось небольшое количество образца битума. Последующее сдавливание образца (в некоторых случаях и с предварительным нагревом) позволяло получать пленки битума, пригодные для последующей регистрации снятия ИК-спектра поглощения.

Электронные спектры поглощения 0,01 %-ных растворов ГВ в 0,1 н NaOH регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 (Германия) в диапазоне длин волн 400–700 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Из полученных спектров определяли значения оптической плотности при 465 нм ( $D_{465}$ ) и 650 нм ( $D_{650}$ ) и вычисляли коэффициент цветности  $Q_{4/6}$  как отношение  $D_{465}/D_{650}$ .

Регистрация электронных спектров поглощения битумов осуществлялась на спектрофотометре Specord M-40 (Германия) в диапазоне длин волн 300–470 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Для измерений готовились растворы с концентрацией 1 мг в 1 мл бензина БР-2.

При низких уровнях СВЧ-мощности спектры ЭПР исследованных препаратов торфяных битумов представляют собой относительно симметричную синглетную линию с шириной  $\Delta H \sim 5$  Гс. При высоких же уровнях СВЧ-мощности регистрируется, как и в ГК, дополнительный более широкий спектр с  $\Delta H \sim 15$  Гс (рис. 1), что характерно для плоскостных (ароматических) структур полисопряжения [6]. Однако имеют место и существенные различия по сравнению с ГК. Во-первых, последние характеризуются наименьшей шириной сигнала, несмотря на наибольшее содержание кислорода (табл. 1), что должно, казалось бы, приводить к росту  $g$ -фактора и уширению сигнала [4]. Принципиальным представляется и другое направление сдвига широкого спектра относительно узкого сигнала в битумах по сравнению с ГК (рис. 1).

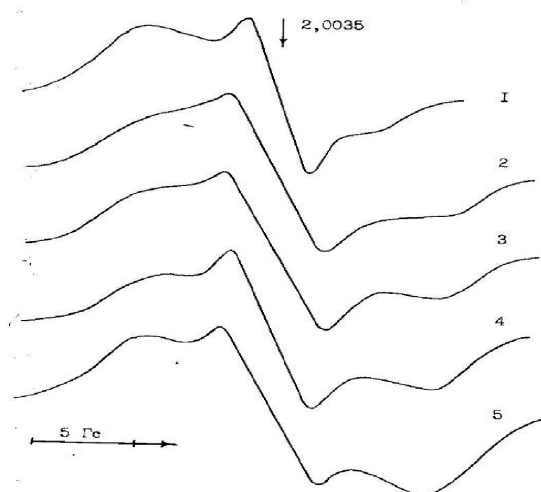


Рис. 1. Спектры ЭПР при СВЧ-мощности 50 мВт: 1 – ГК; 2 – бензинового битума; 3 – бензольного битума; 4 – битума диметилформамидного ДМФА; 5 – спиртовой фракции сланцевой присадки

Таблица 1. Зависимость выхода и молекулярной структуры битумов от вида растворителя

Образец	Выход битума, масс. %	$\Delta H$ , Гс	$g$	$I$ , $10^{16}$ спин/г	C, %	H, %	O+N, %	C/H	$D_{600}$
ГК	–	3,3	2,0034	114	62,0	6,6	31,4	0,78	0,70
Бензиновый битум	4,0	5,2	2,0034	1,6	81,7	13,1	5,2	0,52	0,01
Гексановый битум	4,0	Не регистр.	82,1	13,3	4,6	0,51	0,01		
Амиловый битум	–	4,2	2,0034	8,6	66,0	9,6	24,4	0,57	0,06
Бензольный битум	7,6	5,4	2,0038	14,7	77,7	11,2	11,1	0,58	0,06
Перхлорэтиленовый битум	8,3	4,7	2,0037	5,4	75,5	11,0	13,5	0,57	0,07
Хлороформенный битум	8,5	4,3	2,0036	6,1	75,9	10,9	14,8	0,58	0,08
Бутиловый битум	–	4,3	2,0034	20,8	66,5	9,4	24,1	0,59	0,11
Битум ДМФА	22,0	4,4	2,0033	31,2	76,1	10,4	13,5	0,61	0,21
Битум диметилсульфоксидный ДМСО	25,0	5,0	2,0048	63,0	–	–	–	–	0,23
Буроугольный воск	–	6,0	2,0035	3,9	82,7	12,1	5,2	0,57	0,05
СФСР	–	5,1	2,0033	173	73,9	7,8	18,3	0,79	1,15

Одной из распространенных точек зрения на природу парамагнетизма твердых горючих ископаемых (ТГИ) является предположение о семихинонных (СХ) радикалах [4, 12]. Данное обстоятельство обусловило необходимость решения вопроса о возможном вкладе СХ-состояний в парамагнетизм битумов. Для решения поставленной задачи было проведено сравнительное изучение сигналов ЭПР исходных восков и их СХ- и Н-форм. СХ-формы битумов были получены обработкой растворов исследуемых образцов спиртовой щелочью. Получение Н-формы производилось обработкой СХ-форм 0,1 н раствором HCl. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Наблюдаемое возрастание концентрации ПМЦ в СХ-формах исследованных образцов свидетельствует об образовании анион-радикалов СХ типа [13], о практически полном восстановлении интенсивности и формы сигнала ЭПР после

обработки HCl – о переходе СХ-форм ион-радикалов в диамагнитное состояние.

Ширина линии ЭПР поглощения в СХ-формах выше, чем в исходных образцах, и составляет 6–8 Гс (табл. 2). Это значение совпадает с литературными данными для СХ-радикалов и объясняется наличием неразрешенной сверхтонкой структуры (СТС) [3], а наблюдаемое уширение сигнала с ростом СВЧ-мощности можно объяснить меньшей степенью насыщения крайних компонент СТС по сравнению с центральными. Вклад же СТС в ширину линии исходных образцов битумов практически отсутствует. Для них она в основном обусловлена анизотропией  $g$ -фактора. Следует отметить, что ширина линии СХ-форм битумов выше, чем ширина линии СХ-радикалов ГК [7]. На наш взгляд, это объясняется большей степенью замещения хиноидных колец в последних.

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР битумов

Образец	$\Delta H_{0,1}$ мВТ, Гс	$\Delta H_{50}$ мВТ, Гс	$g$ -фактор	$I$ , $10^{16}$ спин/г	$\Delta\phi$ , град
<i>Торфяной воск:</i>					
Исходный	4,6	4,7	2,0035	2,6	55
СХ-форма	6,7	7,0	2,0046	14,0	85
Н-форма	4,6	4,6	2,0036	2,1	55
<i>Смола торфяного воска:</i>					
Исходная	4,5	4,6	2,0034	4,2	55
СХ-форма	6,5	6,8	2,0047	25,2	85
Н-форма	4,6	4,7	2,0035	4,5	55
<i>Этанольный экстракт:</i>					
Исходный	5,5	5,5	2,0038	0,65	60
СХ-форма	6,1	6,4	2,0044	10,4	85
Н-форма	5,7	5,7	2,0037	1,0	60
<i>Бензольный битум:</i>					
Исходный	5,4	5,5	2,0038	14,7	50
СХ-форма	6,8	7,2	2,0044	140	80
Н-форма	5,5	5,5	2,0037	15,1	50
<i>Буроугольный воск:</i>					
Исходный	6,0	6,0	2,0036	3,9	55
СХ-форма	7,6	8,4	2,0045	13,5	85
Н-форма	5,8	5,9	2,0036	4,1	55
<i>Буроугольная смола:</i>					
Исходная	6,0	6,0	2,0035	5,1	55
СХ-форма	7,0	8,0	2,0046	29,5	85
Н-форма	5,7	5,9	2,0035	7,7	55

Возрастание на 0,0009–0,0013 значения  $g$ -фактора в СХ-формах по сравнению с исходными образцами объясняется спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона с электронной оболочкой атома кислорода. Следует отметить, что абсолютные значения  $g$ -фактора в битумах совпадают с установленными для мономерных СХ-радикалов [2] в отличие от значений  $g$ -фактора в СХ-формах полигидрохинонов [7], которые ближе к нафтасемихинону [2]. ПМЦ исходных образцов отличаются от СХ-ион-радикалов и по времени спин-решеточной релаксации, что, объясняется спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона с электронной оболочкой атома кислорода и сверхтонким взаимодействием с протонами атомов водорода в ароматическом кольце СХ-радикалов.

Таким образом, использование метода «нелинейной ЭПР-спектроскопии» позволило установить, что парамагнетизм торфяных битумов не объясняется примесью ГК- и СХ-радикалами. Он обусловлен образованием ассоциатов вследствие синергического эффекта взаимодействия одиночных ароматических колец и водородных связей функциональных групп – системы «квазиполисопряжения».

Заметим, что аналогичные результаты получены и для буроугольных битумов (табл. 1, 2).

Результаты, полученные методами ИК- и UV-VIS-спектрометрии, подтверждают наличие в

ГК систем истинного молекулярного полисопряжения, а в торфяных битумах – квазиполисопряжения (рис. 2, 3).

Прежде всего обращает на себя внимание высокая интенсивность полос  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп – 2920 и 2850  $\text{cm}^{-1}$ , сопровождаемая четким проявлением полос 1465 и 1377  $\text{cm}^{-1}$  –  $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ . Наблюдается отсутствующая в спектрах гуминовых кислот четкая полоса 1735  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{\text{C=O}}$  валентные колебания карбонильной группы сложных эфиров, альдегидов. Принципиальным представляется весьма слабое в отличие от ГК поглощение в области 1600  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C=C}}$ .

Следует отметить, что на всех спектрах наблюдается слабая полоса поглощения на 1508  $\text{cm}^{-1}$ , относимая к колебаниям  $-\text{C}=\text{C}-$  одиночных ароматических соединений. Эта полоса наиболее четко проявляется на спектрах образцов битумов, выделенных из пушицево-сфагновых торфов (спектр 3–5). На образцах битумов из низинных торфов (древесно-тростникового, Беларусь и тростниково-осокового, Китай) она проявляется значительно слабее.

Битумы характеризуются низкой интенсивностью электронных спектров поглощения по сравнению с ГК (см. табл. 1). Самое слабое оптическое поглощение битумов китайских и древесно-осокового торфа (рис. 3) согласуется с полным отсутствием полос 1600  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2).

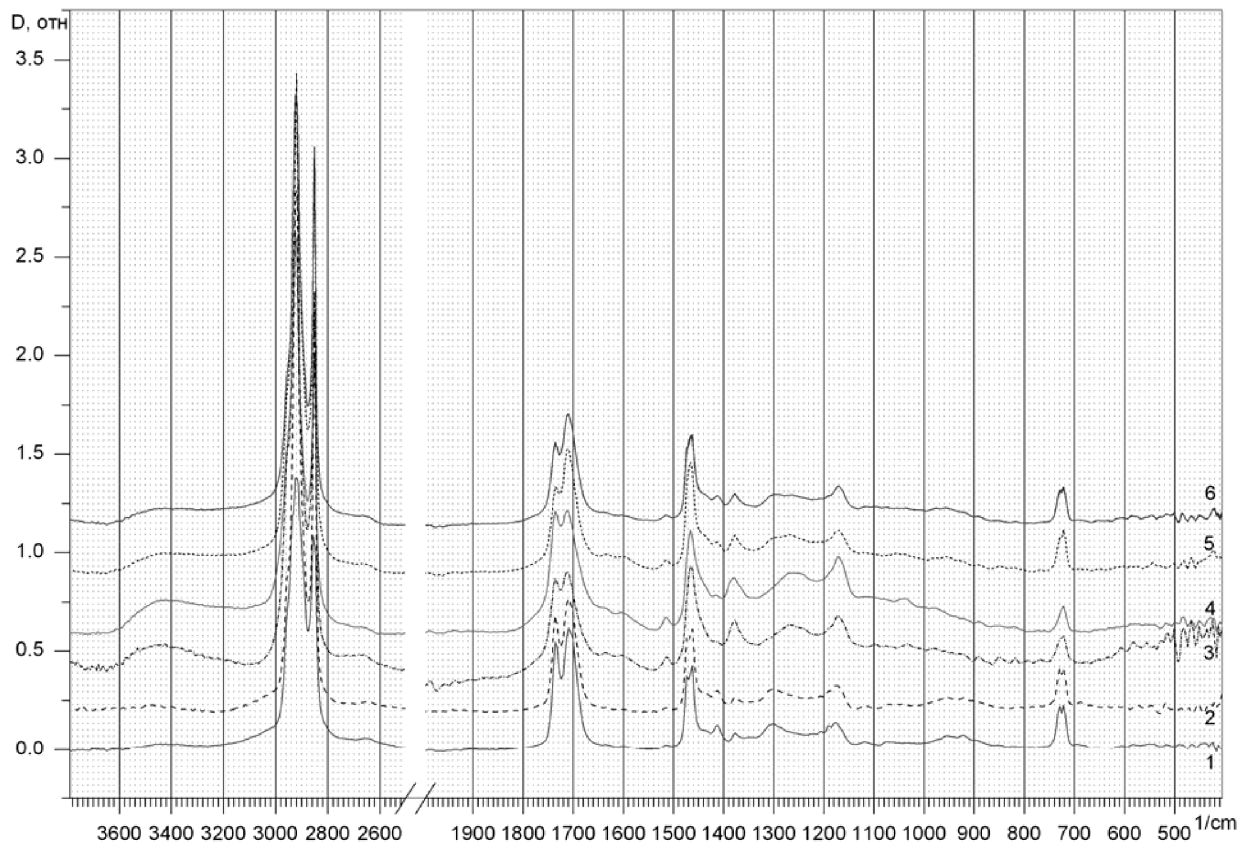


Рис. 2. ИК-спектры битумов, выделенных из проб белорусского и китайского торфа: 1, 2 – тростниково-осоковый (Китай); 3 – пушицево-сфагновый,  $R = 15\text{--}20\%$ ; 4 – пушицево-сфагновый,  $R = 25\text{--}30\%$ ; 5 – пушицевый,  $R = 40\text{--}45\%$ ; 6 – древесно-тростниковый,  $R = 45\text{--}50\%$

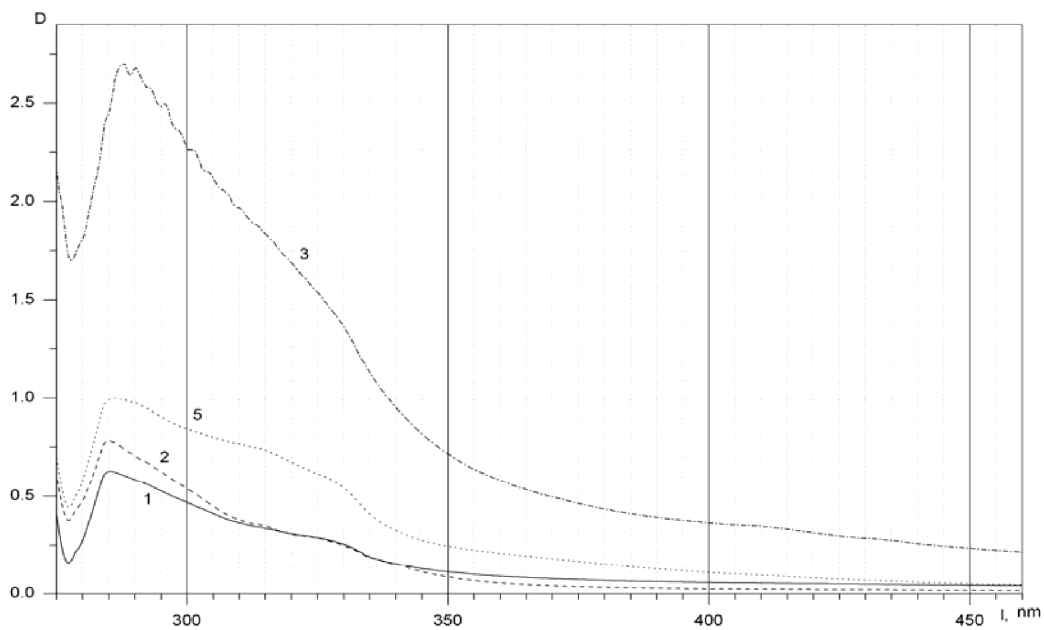


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов битумов: 1, 2 – тростниково-осокового торфа, (Китай); 3 – пушицево-сфагнового торфа  $R = 25\text{--}30\%$ ; 5 – древесно-тростникового торфа  $R = 45\text{--}50\%$

Представленные результаты свидетельствуют, что парамагнетизм битумов обусловлен образованием ассоциатов, включающих соединения с одиночными ароматическими кольцами и водородными связями, формируемыми функциональными группами, синергический эффект взаимодействия которых способен придавать воскам и битумам ТГИ свойства полимеров с развитой системой сопряженных связей (системы «квазиполисопряжения»). Очевидно, что формирование таких ассоциатов в значительной мере будет определяться содержанием и природой функциональных групп, а также характером их связи с ароматическими кольцами, что и объясняет вариабельность параметров сигнала ЭПР битумов в отличие от ГК, парамагнетизм которых обусловлен классическими молекулярными си-

стемами полисопряжения. Анализ сотен образцов ГК, выделенных из верхового торфа различных месторождений, показал, что их параметры сигнала ЭПР находятся в весьма узком диапазоне (например,  $\Delta H = 3,5 \pm 0,2$  Гс [9]). Повышение содержания битумов с увеличением степени разложения верхового (битуминозного) торфа [3] можно объяснить наличием в них систем «квазиполисопряжения», придающим битумам стабильность и устойчивость в процессе метаморфизма торфяных месторождений.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12-03-90018-Бел а, 14-05-90011-Бел-а) и БРФФИ (проекты X12P-147, X14P-233).*

*Авторы выражают благодарность Ю. Ю. Навоше за регистрацию и обработку ИК- и UV-VIS-спектров.*

### Литература

1. **Белькевич, П. И.** Битумы торфа и бурого угля / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов, Е. Ф. Долидович. – Минск, 1989.
2. **Блойс, М.** Точные измерения  $g$ -фактора свободных радикалов / М. Блойс, Г. В. Броун, Дж. Маплинг // Свободные радикалы в биологических системах. – М., 1963. – С. 150–167.
3. **Блюменфельд, Л. А.** Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. – Новосибирск, 1962.
4. **Ларина, Н. К.** Гуминовые вещества / Н. К. Ларина // Структурная химия углерода и углей. – М., 1969. – С. 249–256.
5. **Лиштван, И. И.** Физико-химические основы технологии торфяного производства / И. И. Лиштван [и др.]. – Минск, 1983.
6. **Любченко, Л. С.** Механизм возникновения парамагнитных центров в природных высокомолекулярных образованиях / Л. С. Любченко, Е. С. Черепанова, А. Ф. Луковников // Химия твердого топлива. – 1985. – № 5. – С. 14–21.
7. **Навоша, Ю. Ю.** ЭПР-спектроскопические исследования строения полисопряженных природных (гуминовые кислоты) и синтетических макромолекулярных образований и их модификаций с металлами : автореф. дис ... канд. физ.-мат. наук. / Ю. Ю. Навоша. – М., 1982.
8. **Навоша, Ю. Ю.** Применение количественной ИК-спектроскопии в исследовании гуминовых веществ / Ю. Ю. Навоша // Гуминовые вещества в биосфере : тез. докл. Всеросс. конф. – СПб., 2005. – С. 35.
9. **Стригуцкий, В. П.** О природе парамагнетизма гумусовых веществ и перспективах применения метода ЭПР в почвоведении / В. П. Стригуцкий [и др.] // Почвоведение. – 1989. – № 7. – С. 41–51.
10. **Труды IV** Всерос. конф. «Гуминовые вещества в биосфере». – СПб., 2007.
11. **Alquie, A. M.** Resonance paramagnetique / A. M. Alquie, C. Taupin, A.-P. Legrand // Comptes rendus hebdomadaires des séances. – 1971. – Vol. 272, N 17. – P. 973–976.
12. **Lisanti, L. E.** Recherche sulle proprietà paramagnetiche dei composti umici. VI. Lidentificazione della specie radicaliche mediante spettrometria EPR / L. E. Lisanti, C. Testini, N. Senesi // Agrochimica. – 1977. – Vol. 21, N 1–2. – P. 47–56.
13. **Wilson, S. A.** Electron spin resonance analysis of semiquinone free radicals of aquatic and soil fulvic and humic acids / S. A. Wilson, J. H. Weber // Anal. Lett. – 1977. – Vol. 10, N 1. – P. 75–84.
14. **Witwicki, M.** Influence of Pb (II) ions on the EPR properties of semiquinone radicals of humic acids and model compounds high field EPR and relativistic DFT studies / M. Witwicki [et al] // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113, N 51. – P. 14115–14122.

<sup>1</sup> Институт природопользования НАН Беларуси,

<sup>2</sup> Чистопольский филиал «Восток» ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева-КАИ»,

<sup>3</sup> Институт экологических проблем Севера УрОРАН

**А. Р. Цыганов, С. Г. Прохоров, В. П. Стригуцкий, Т. В. Соколова,  
А. Э. Томсон, В. С. Пехтерева, К. Г. Боголицын, С. Б. Селянина**

**О ВКЛАДЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ  
В ПАРАМАГНЕТИЗМ ТОРФЯНЫХ БИТУМОВ**

Статья посвящена природе парамагнетизма торфяных битумов. Характерные для гумусовых образований бесструктурность и низкая интенсивность их спектров ЭПР затрудняют получение ответа на данный вопрос.

Совместное использование методов «нелинейной ЭПР спектроскопии» и оптической спектроскопии позволило авторам показать, что парамагнетизм торфяных битумов не объясняется примесью ГК или семихинонными радикалами, как это принято считать в литературе. Он обусловлен образованием ассоциатов вследствие синергического эффекта взаимодействия одиночных ароматических колец и водородных связей, сформированных функциональными группами, что приводит к образованию систем «квазиполисопряжения». Данный механизм обуславливает существенные отличия параметров спектров ЭПР битумов от ГК, характеризующихся наличием истинных молекулярных систем сопряжения, и высокую их вариабельность.

Вклад семихинонных радикалов является преобладающим лишь при воздействии щелочной среды.

**A. R. Tsyganov, S. G. Prohorov, V. P. Strigytsky, T. V. Sokolova,  
A. E. Thomson, V. S. Pehtereva, K. G. Bogolitsyn, S. B. Seljanina**

**ABOUT THE CONTRIBUTION OF HUMIC ACIDS  
IN PARAMAGNETISM OF PEAT BITUMENS**

The article is devoted to the nature of paramagnetism of peat bitumen. Lack of structure and low intensity of the ESR spectra, which are specific to humus formation make it difficult to answer this question.

Combined use of the «non-linear EPR» and optical spectroscopy methods allowed the authors to show that the paramagnetism of peat bitumen is not explained by an admixture of CC or semiquinone radicals, as usually considered in the literature. It is caused by the formation of associates due to the synergistic effect of interaction of individual aromatic rings and hydrogen bonds formed by functional groups, which leads to the formation of «quasi polyconjugation» systems. This mechanism determines significant differences EPR parameters of bitumen from CC, characterized by the presence of the true molecular systems interface, and their high variability.

The contribution of semiquinone radicals prevails only when exposed to alkaline environment.