

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.2.05>

UDC 552.57 : 547.91

S. YEVSTAFYEV, S. PLYUSNIN,
A. VERESHCHAGIN, N. LINDINAU,
V. TUTURINA

RELIC STRUCTURES IN ORGANIC SUBSTANCE OF GELITE-SAPROPELITE

С. Н. ЕВСТАФЬЕВ, С. А. ПЛЮСНИН,
А. Л. ВЕРЕЩАГИН, Н. М. ЛИНДИНАУ,
В. В. ТУТУРИНА

РЕЛИКТОВЫЕ СТРУКТУРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ГЕЛИТО-САПРОПЕЛИТА

The complexity and diversity of the coals' organic substance (OS) are due to the nature of initial coal-forming material and the character of its transformation under geological conditions.

In geochemical investigations it is customary to identify, among biological markers involved in the composition of fossil organic substance, *n*- and isoprenoide alkanes, steranes and triterpanes [1]. A detailed investigation of structural features and the molecular-mass distribution of these relic structures in OS of different types of coal can provide a basis for developing a genetic classification of coals.

This paper presents some results derived by studying the composition of paraffin and triterpane hydrocarbons of pyridine extract of gelite-sapropelite.

Pyridine extraction was applied to a gelite-sapropelite sample from the Budagovo deposit, with the following characteristics, %: W^a 6.2; A^d 45.6; V^{daf} 61.9; elementary composition, % per *daf*: C 66.7; H 7.9; O^d 25.4; petrographic composition, %: mixtinite 37.0, alginite 27.0, vitrinite 32.0, and liptinite 4.0. The coal under investigation was referred to the group of sapropelite coals with a relatively high content of humic admixtures, represented by vitrinite.

The pyridine extract output amounted to 4.5 % per conventional organic matter (OM). The hexane-soluble part of extract (39.2 %) was separated via preparative thin-layer chromatography into a number of fractions [2]. The paraffin-naphthene fraction was investigated, in which paraffin and triterpane hydrocarbons were concentrated. The output of the fraction was 0.3 % per conventional OM.

The analysis was carried out using methods of gas-liquid chromatography on *Chrom-5* and of chromato-mass-spectrometry on LKB 2091-152 with computer system 2130 GH-MS for data processing. Glass columns of the size 40 × 0.25 mm were used; stationary phase SE-30; and the temperature was programmed from 140 to 300 °C at the rate of 4 K/min. The energy of ionizing electrons was 70 eV, the accelerating voltage was 2330 V, and the source temperature was 330 °C.

A qualitative identification of triterpane hydrocarbons was carried

Polycyclic hydrocarbons identified in pyridine extract

Полициклические углеводороды, идентифицированные в пиридиновом экстракте

Peak*	Polycyclic hydrocarbons	Peak*	Polycyclic hydrocarbons
1	Trisnorhopene	13	17 β H,21 β H-Hopane
2	17 α H,21 β H-Trisnorhopane	14	17 β H,21 α H-Homohopane
3	17 β H,21 α H-Trisnormoretane	15	17 α H,21 β H,22S-Bishomohopane
4	Norhopene	16	17 α H,21 β H,22R-Bishomohopane
5	17 α H,21 β H-Norhopane	17	Homohopene
6	17 β H,21 α H-Normoretane	18	17 β H,21 α H-Bishomomoretane
7	17 α H,21 β H-Hopane	19	17 β H,21 β H-Homohopane
8	Hopene	20	17 α H,21 β H,22S-Trishomohopane
9	17 β H,21 β H-Norhopane	21	17 α H,21 β H,22S-Trishomohopane
10	17 β H,21 α H-Moretane	22	17 β H,21 α H-Trishomomoretane
11	17 α H,21 β H,22S-Homohopane	23	17 β H,21 β H-Bishomohopane
12	17 α H,21 β H,22R-Homohopane		

* See Fig. 1.

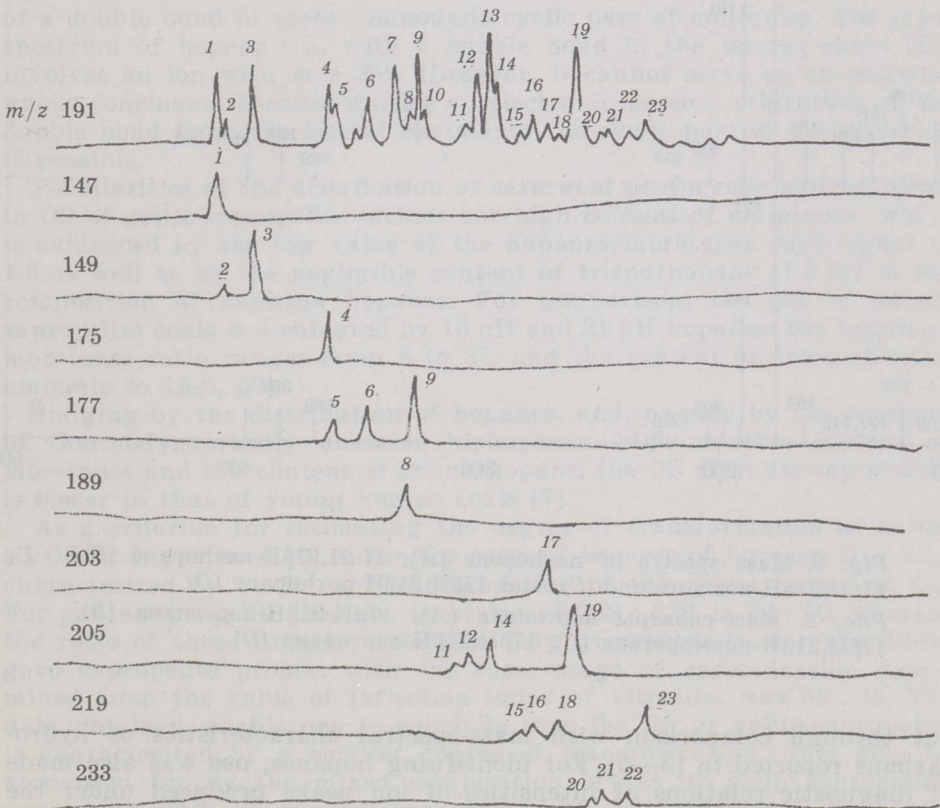


Рис. 1. Масс-фрагментограммы пентациклических углеводородов (идентификацию пиков см. в таблице)

Fig. 1. Mass fragmentograms of pentacyclic hydrocarbons (for the identification of the peaks see Table)

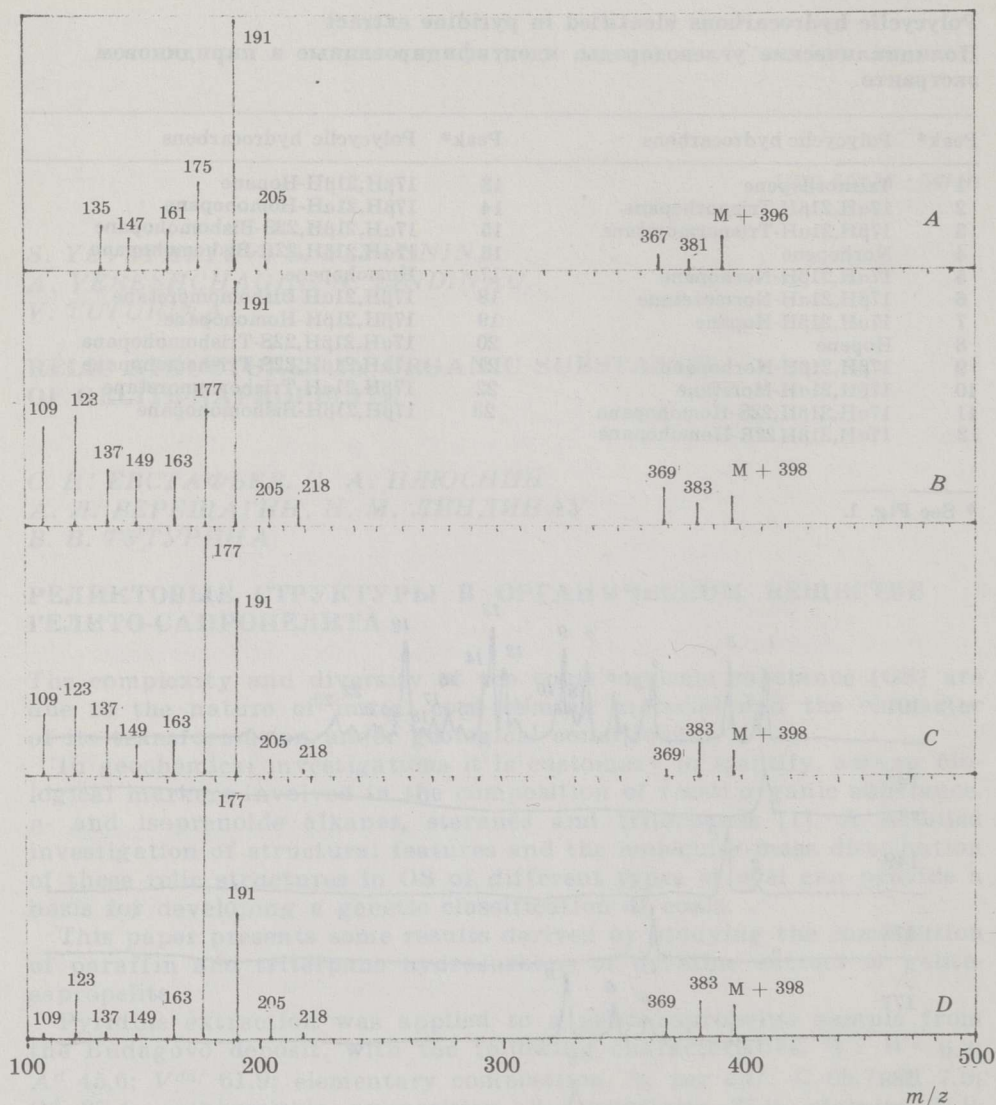


Fig. 2. Mass spectra of norhopene (A), $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -norhopane (B), $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -normoretane (C), and $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -norhopane (D)

Рис. 2. Масс-спектры норгопена (A), $17\alpha\text{H}-21\beta\text{H}$ -норгопана (B), $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -норморетана (C), $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -норгопана (D)

out through comparison with mass-spectral characteristics of hydrocarbons reported in [3—5]. For identifying hopanes, use was also made of diagnostic relations of intensities of ion peaks produced under the action of an electronic impact [6].

Using searching techniques according to an ion with m/z 57, *n*-paraffins of C_{16} — C_{38} composition were identified in the fraction. There is a relatively high content of high-molecular C_{23} — C_{33} paraffins, among which alkanes C_{25} , C_{27} and C_{33} are distinguished. The coefficient of imparity for the entire series of paraffins is 1.6. At the same time, for paraffins C_{16} — C_{22} , the predominance of “odd” homologues over the “even”

ones is insignificant, while for C_{23} — C_{38} , the coefficient of imparity is very high, amounting to 2.1. Such a distribution of *n*-paraffins is characteristic for OS of coals which was formed with the involvement of both phytoplankton and higher terrestrial plants. Among isoparaffins, one can distinguish, according to the content, pristane and phytane, with the ratio $iC_{19}/iC_{20} = 0.6$.

Triterpane hydrocarbons C_{27} — C_{33} (Table) were identified by searching, according to an ion with m/z 191 and to molecular ions (Fig. 1). As an example, Fig. 2 presents the mass spectra of isomers of pentacyclic hydrocarbon, containing 29 carbon atoms in a molecule.

According to the data listed in Table, the fraction under investigation involves, apart from natural biohopanes of C_{29} — C_{32} composition, having a 17 β H and 21 β H configuration of corresponding hydrocarbon atoms, thermodynamically stabler, stereochemically transformed hydrocarbons (C_{27} , C_{29} — C_{33}), belonging to the series of naphtha hopanes with a 17 α H and 21 β H configuration and to the series of moretanens with a 17 β H and 21 α H configuration.

Noteworthy is the presence of nonsaturated pentacyclic hydrocarbons. This is typical of the OS of peat and lignites [7] and less characteristic of pure sapropelite coals [8]. In the obtained mass spectra of hopenes C_{27} , C_{29} and C_{30} , the M^+ —R ion has a mass m/z 367, which is indicative of a double bond in these compounds cyclic part of molecules. The mass spectrum of hopene C_{31} , with a double bond in the lateral chain (R), involves an ion with m/z 369. However, it cannot serve as an unambiguous conclusion because during an electronic impact, migration of the double bond from the lateral chain into the cyclic part of the molecule is possible.

Peculiarities of the distribution of saturated pentacyclic hydrocarbons in OS of gelite-sapropelite include the high content of moretanens, which is evidenced by the low value of the hopanes/moretanens ratio equal to 1.6 as well as by the negligible content of trisnorhopane (7.5 %) in the composition of naphtha hopanes. For comparison, the OS of purely sapropelite coals is dominated by 16 α H and 21 β H hopanes, the hopanes/moretanens ratio ranges from 8 to 37, and the content of trisnorhopane amounts to 15 % [9].

Judging by the distribution of hopanes, and, namely by the presence of thermodynamically unstable biohopanes, high relative content of moretanens and low content of trisnorhopane, the OS of gelite-sapropelite is closer to that of young humus coals [7].

As a criterion for estimating the degree of transformation of a fossil OS, it is proposed [9] to use the ratio of isomers of hopanes C_{31} — C_{33} , characterized by an R- or S-configuration of the chiral center of C_{22} . For gelite-sapropelite isomers, the ratio of 22S : 22R is 30 : 70, whereas the ratio of these isomers, determined by us previously, for the Budagovo sapropelite proper, with the same stage of carbonization determined from the value of reflection index of vitrinite, was 55 : 45. The data obtained, enable one to conclude that the OS of gelite-sapropelite is characterized by a smaller degree of transformation. This may be accounted for by the mixed composition of OS of gelite-sapropelite, containing 32 % of microcomponents of the vitrinite group. Probably, the involvement of humic material in the formation of the OS of gelite-sapropelite is responsible for the low degree of its transformation. A similar influence of humic material was pointed out in [8].

РЕЗЮМЕ

При геохимических исследованиях среди биологических меток, входящих в состав ископаемого органического вещества (ОВ), выделяют *n*- и изопреноидные алканы, стераны и тритерпаны. Детальное исследование особенностей структуры и молекулярно-массового распределения этих реликтовых структур в ОВ различного типа углей может быть основой для создания генетической классификации углей.

Экстракции пиридином подвергли пробу гелито-сапропелита Будаговского месторождения, который относят к группе сапропелитовых углей с относительно высоким содержанием примесей гумусового характера, представленных витринитом.

Выход пиридинового экстракта составил 4,5 % на условную органическую массу (УОМ). Гексанрастворимую часть экстракта (39,2 %) разделяли на фракции препаративной тонкослойной хроматографией, парафино-нафтеновую фракцию (0,3 % на УОМ), в которой сконцентрированы парафиновые и тритерпановые углеводороды (УВ), исследовали методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Методами поиска по иону с m/z 57 во фракции идентифицированы *n*-парафины состава C_{16} — C_{38} . Коэффициент нечётности для всего ряда парафинов равен 1,6. В то же время для парафинов C_{16} — C_{22} преобладание «нечётных» гомологов над «чётными» незначительное, а для C_{23} — C_{38} коэффициент нечётности весьма высок и составляет 2,1. Такое распределение *n*-парафинов характерно для ОВ углей, в образовании которого участвовали как фитопланктон, так и высшие наземные растения. Среди изопреноидных алканов выделяются содержанием пристан и фитан, имеющие соотношение $iC_{19}/iC_{20} = 0,6$.

Тритерпановые УВ C_{27} — C_{33} (таблица) идентифицированы поиском по иону с m/z 191 и по молекулярным ионам (рис. 1). На рис. 2 в качестве примера приведены масс-спектры изомеров пентациклического углеводорода, содержащего 29 атомов углерода в молекуле.

Обращает на себя внимание присутствие ненасыщенных пентациклических УВ, характерное для ОВ торфа и бурых углей и менее характерное для чисто сапропелитовых углей.

К особенностям распределения насыщенных пентациклических УВ в ОВ гелито-сапропелита можно отнести высокое содержание моретанов, о чем свидетельствует низкое значение отношения гопанов/моретаны, равное 1,6, а также незначительное содержание в составе нефтяных гопанов трисноргопана (7,5 %).

В целом по характеру распределения гопанов, а именно по присутствию термодинамически неустойчивых биогопанов, высокому относительному содержанию моретанов и низкому — трисноргопана, ОВ гелито-сапропелита ближе к ОВ молодых гумусовых углей.

REFERENCES

1. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. — М., 1984.
2. Евстафьев С. Н., Денисова Т. И., Тугурина В. В. Химический состав асфальтенов термического растворения бурого угля // Химия тв. топлива. 1987. № 4. С. 37—42.
3. Шляхов А. Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. — М., 1984.
4. Пустильникова С. Д., Абрютин Н. Н., Каграманова Г. Р., Петров Ал. А. Углеводороды ряда гопана в нефтях // Геохимия. 1976. № 3. С. 460—468.
5. Budzikiewicz H., Wilson Y. M., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. Pentacyclic triterpens // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3688.
6. Бондарь Е., Куузик М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НР Болгария) // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. № 4. С. 245—253.
7. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Пентациклические углеводороды C₂₇—C₃₂ в органическом веществе углей различных градаций катагенеза // Химия тв. топлива. 1982. № 1. С. 30—35.
8. Гуляева Н. Д., Гинзбург А. И., Арефьев О. А. Закономерности распределения реликтовых углеводородов в углях группы сапропелитов // Там же. 1984. № 3. С. 19—26.
9. Изосимова А. Н., Чалая О. Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. — Новосибирск, 1989.

Irkutsk Polytechnical Institute

Иркутский политехнический институт

Presented by K. Urov

Received 18.04.90

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
18.04.90