

ПРОТООДАМАНТАНЫ В СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ СМОЛАХ (ЯНТАРЯХ) ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ

А.В. Васильева, М.В. Гируц, Г.А. Гаджиев, Д.С. Вылекжанина Г.Н. Гордадзе
 Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва
 e-mail: any38469323@yandex.ru



ВВЕДЕНИЕ

Известно, что углеводороды ряда адамантана - (трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан) присутствуют во всех нефтях мира [1, 2]. Как правило, в нефтях морского генезиса, в отличие от нефтей континентального генезиса, при анализе методом хроматомасс-спектрометрии наряду с адамантанами элюируются углеводороды неуставленного строения (т.н. протоадамантаны) с теми же характеристическими ионами (m/z 135, 149, 163 и 177) что и адамантаны [1-6]. Поскольку в образовании нефтей континентального генезиса участвовали в том числе и хвойные деревья, можно предположить, что в результате термолитиз смол хвойных деревьев могут образоваться только адамантаны в отсутствие протоадамантанов. В литературе такие данные отсутствуют. Как будет показано далее, это предположение не подтвердилось.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование углеводородного состава молодых и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев на предмет содержания в них адамантанов.

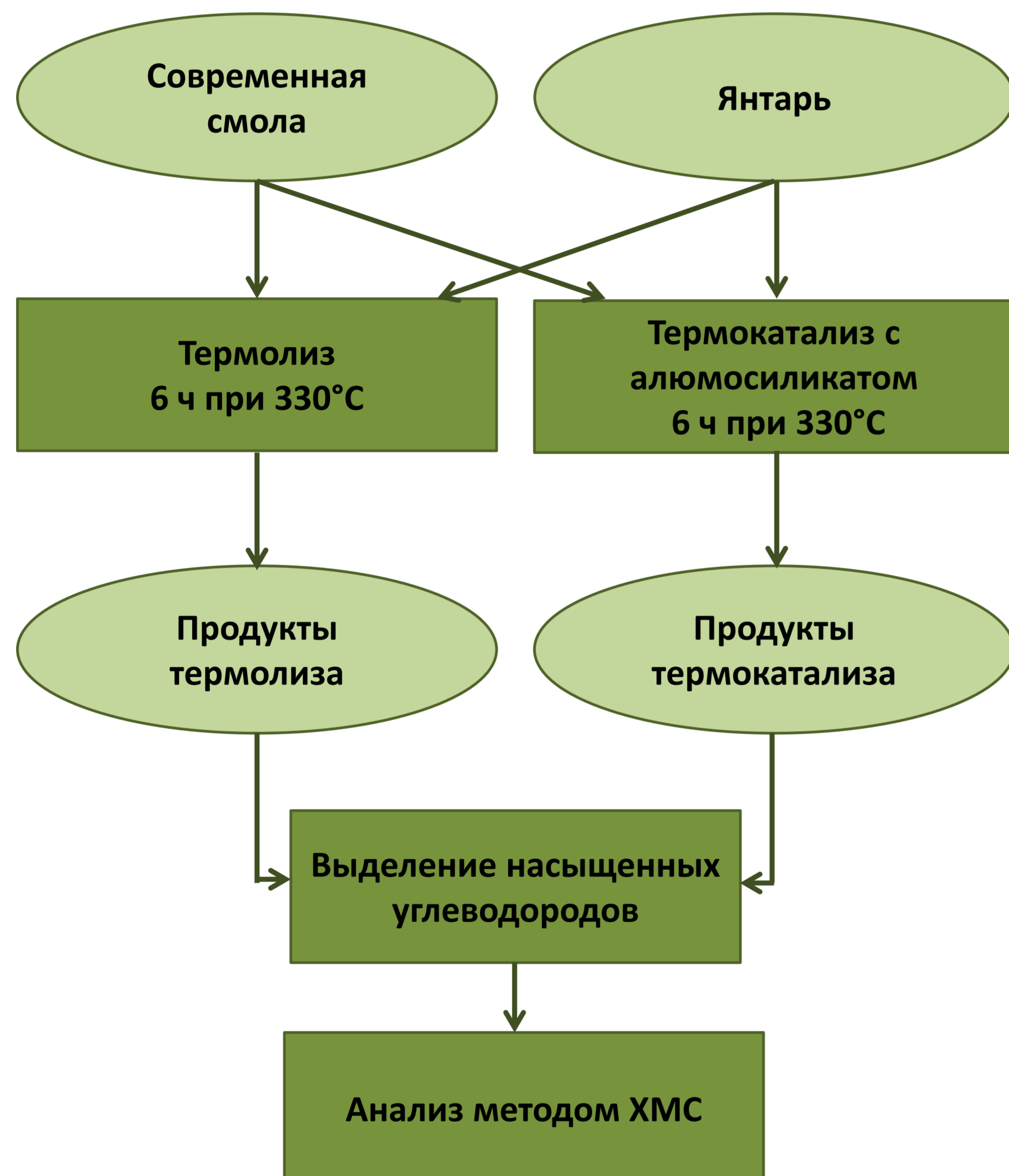
ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были выбраны образцы современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев (табл.1) [7].

Таблица 1 – Список исследуемых образцов

Номер п/п	Образец	Место отбора	Характеристика
Современные смолы			
1	Смола Араукарии	Родос, Греция	Отобрана в 2013 г.
2	Смола Араукарии	Турция	Отобрана в 2021 г.
Ископаемые смолы			
3	Янтарь	Тикси, Якутия	Отобран из угольного пласта (эоцен)
4	Янтарь	о. Сахалин	Перемытый морем (палеоген)
5	Янтарь	Калининградская область	Первично в морских условиях (неоген)

СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1 и 2 представлены типичные масс-хроматограммы продуктов термолитиза и термокатализа с алюмосиликатом современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев. Из рисунков видно, что в обоих случаях в результате термических превращений образуются лишь протоадамантаны, выкипающие в пределах 240-270°C. В то же время, в продуктах термокатализитических превращений с алюмосиликатом как современных, так и ископаемых смол были обнаружены адамантан (в следовых количествах) и все его моно-, ди-, три- и тетраметилзамещенные гомологи. При этом протоадамантановые структуры в продуктах термокатализа практически отсутствуют.

В таблице 2 приведен групповой состав адамантанов состава C₁₁-C₁₄ в продуктах термокатализа современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев. Из таблицы видно, что ископаемые смолы (янтари) при термокатализитическом воздействии генерируют больше полиметилзамещенных гомологов - адамантанов состава C₁₃-C₁₄. В частности, содержание адамантанов состава C₁₄, из янтарей, по сравнению с современными смолами, составляет, в среднем, - 24% против 12%, соответственно.

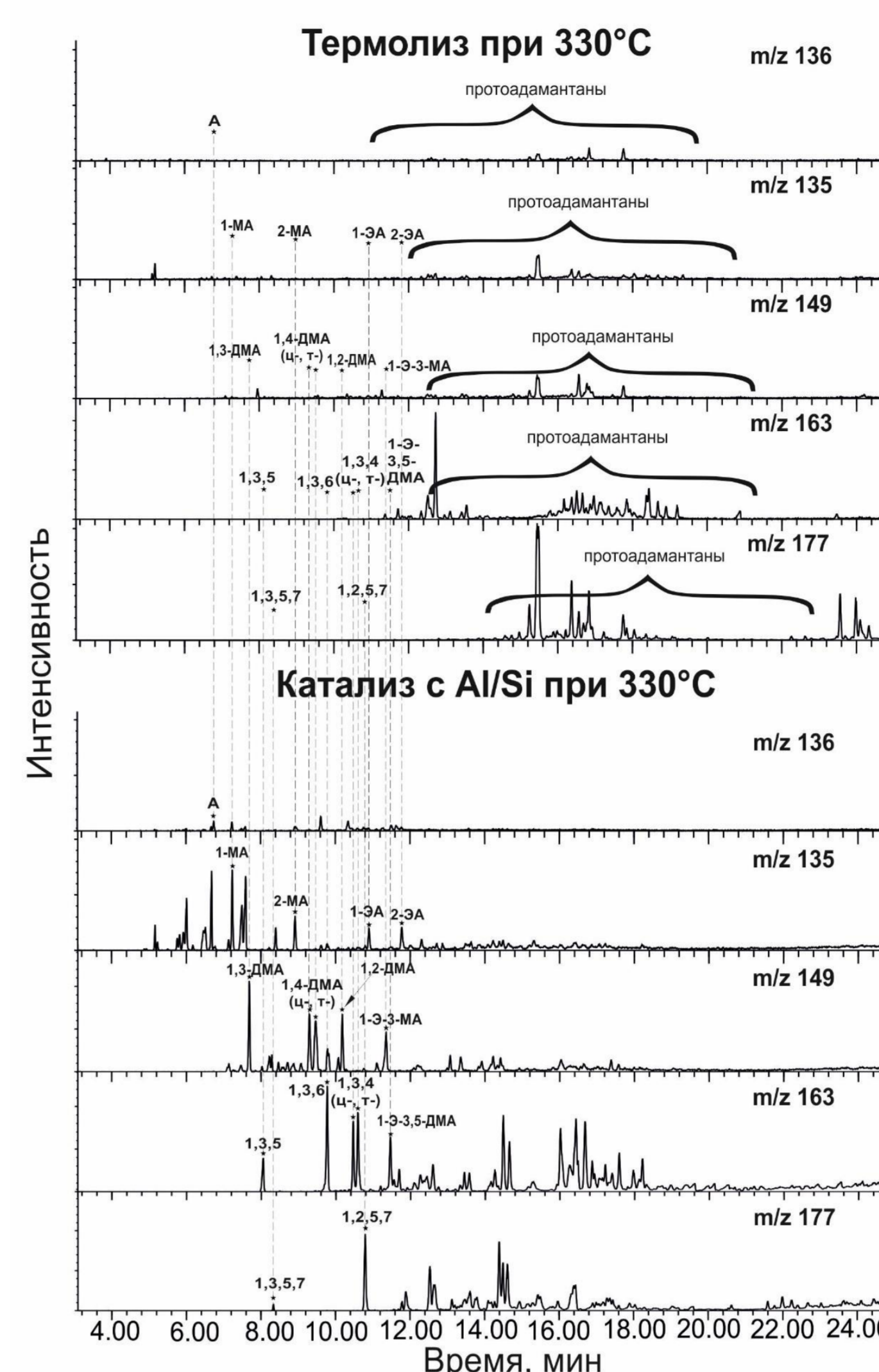


Рисунок 1 - Типичные масс-хроматограммы термолитизатов и продуктов термокатализа современных смол хвойных деревьев на примере образца смолы Араукарии (Родос, 2013 г.)

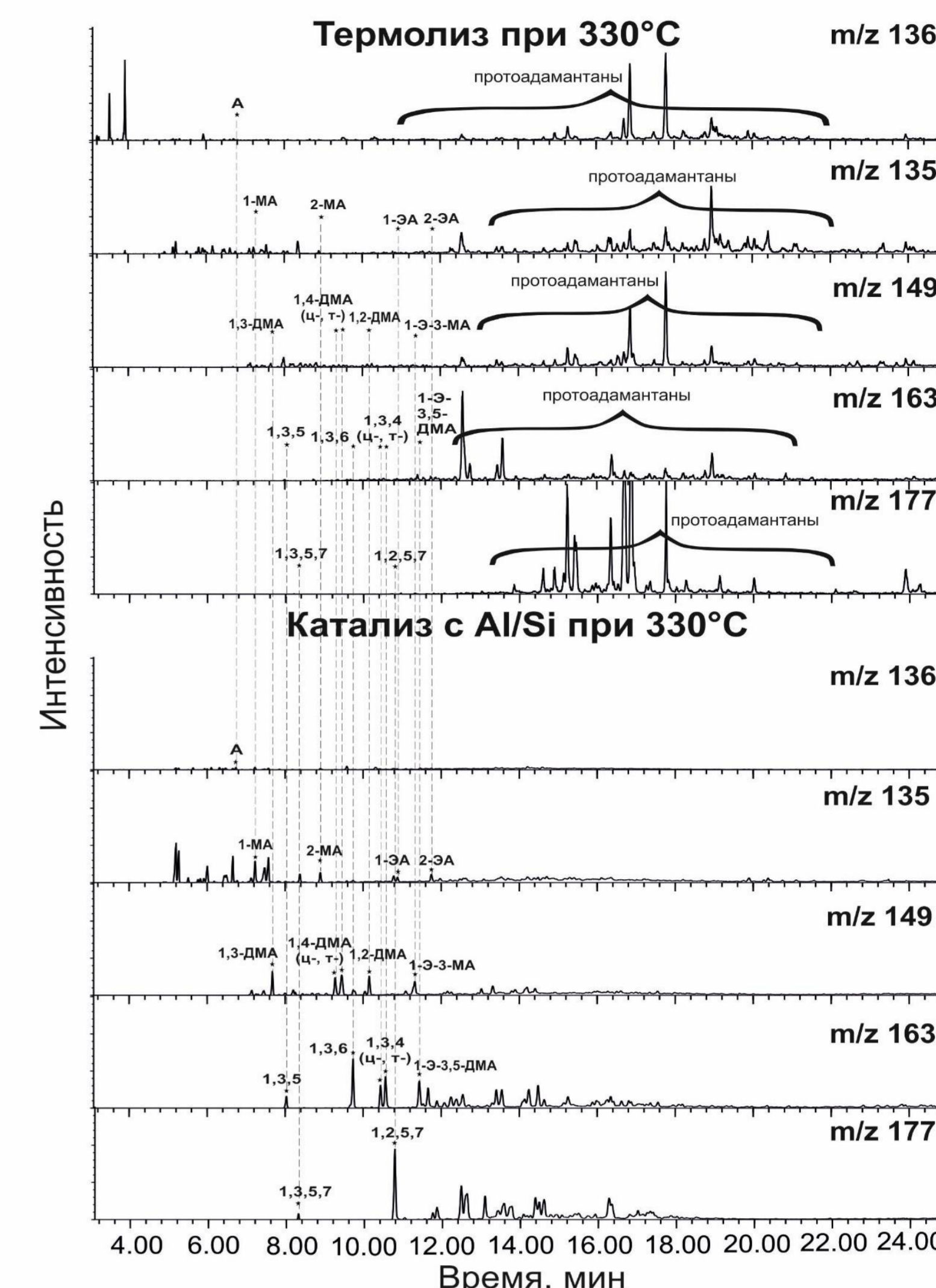


Рисунок 2 - Типичные масс-хроматограммы термолитизатов и продуктов термокатализа на примере образца янтаря (о. Сахалин)

Таблица 2 – Групповой состав адамантанов состава C₁₁-C₁₄ в продуктах термокатализа современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев

Образцы	Адамантаны (%) состава			
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Современные смолы				
Смола араукарии (Родос, Греция)	12	35	39	14
Смола араукарии (Турция)	15	37	38	10
Ископаемые смолы				
Янтарь (Тикси, Якутия)	8	26	41	25
Янтарь (о. Сахалин)	10	28	41	21
Янтарь (Калининградская обл.)	8	32	41	19

Из современных смол же, напротив, при термокатализе образуются преимущественно более низкомолекулярные гомологи адамантана - моно- и диметиладамантаны.

ВЫВОДЫ:

1. Первоначально выдвинутое предположение о том, что смолы хвойных деревьев могут быть источником «чистых» адамантанов континентальных нефтей не подтвердилось.
2. Показано, что адамантановые фрагменты в исходном органическом веществе, в частности в современных и ископаемых смолах, отсутствуют. В то же время, в них обнаружены протоадамантановые фрагменты, которые при действии алюмосиликатного катализатора изомеризуются в адамантан (в незначительной степени) и его моно-, ди-, три- и тетраметилзамещенные гомологи.
3. В результате термокатализитического воздействия на ископаемые смолы (янтари) генерируется больше полиметилзамещенных гомологов адамантана, а из современных смол напротив – в большей степени генерируются моно- и диметиладамантаны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2017. – 221 с.
2. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеродов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 243–255. [Gordadze G.N. Geochemistry of cage hydrocarbons// Petroleum Chemistry. – 2008. – V. 48. – No. 4. – P. 241–253.]
3. Гаджиев Г.А., Бадмаев Ч.М., Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Разделение нефтяных адамантаноидов и протоадамантаноидов методом термодиффузии // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 2. – С. 166–171.
4. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. – М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 559 с.
5. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Стоколос О.А., Богатырев С.О., Кошелев В.Н. Генерация углеводородов алмазоподобного строения из биомассы бактерий // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 4. – С. 15–20.
6. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р., Пошибаев В.В., Гаянова А.А., Постникова О.В. Исследование строения бензольных, спирто-бензольных смол и керогена органического вещества пород (на примере пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова) // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 618–631.
7. Макарова Е.Ю., Маслова Е.Е., Марек Я. Георесурсы. – 2017. Спецвыпуск ч. 2. – С. 249–255.
8. Гордадзе Г.Н. Термолитиз органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. – 2002. – Москва. – 336 с. .