

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Никола С. Вуковић

НОВИ ПРИСТУПИ У ПРОУЧАВАЊУ
МАТУРАЦИОНИХ ПРОМЕНА
ОРГАНСКЕ СУПСТАНЦЕ
ХУМУСНИХ УГЉЕВА

докторска дисертација

Београд, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Nikola S. Vuković

NEW APPROACHES TO THE STUDY OF
MATURATION CHANGES OF
ORGANIC MATTER IN HUMIC COALS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Ментори:

др Ксенија Стојановић,
ванредни професор,
Универзитет у Београду
Хемијски факултет

др Драгана Животић,
ванредни професор,
Универзитет у Београду
Рударско-геолошки факултет

Чланови комисије:

др Александра Шајновић,
виши научни сарадник,
Универзитет у Београду
Институт за хемију, технологију и металургију

др Бранимир Јованчићевић,
редовни професор,
Универзитет у Београду
Хемијски факултет

Датум одбране:

Захвалница

Велику захвалност за огроман труд уложен у пројектовање и одржавање система за пиролизу дугујем Николи Мркаљу, инжењеру машинства у пензији, Пери Арсићу, хемијском техничару на Хемијском факултету Универзитета у Београду, и Слободану Марићу, машинском техничару Центра за микроелектронске технологије ИХТМ-а. Без њих не бих био у могућности да изведем ниједан експеримент пиролизе, нити да дођем до половине укупног броја резултата приказаних у овој дисертацији.

Велико хвала Hans Peter-у Nytoft-у, научном саветнику Геолошког завода Данске и Гренланда у Копенхагену. Испитао је око стотину узорака угљева и нафти, а међу њима и узорке из ове дисертације, како би утврдио присуство и расподеле новооткривених једињења из групе бензохопана. У том процесу је открио и читав низ нових бензохопанских једињења. Пуно енергије и свог времена уложио је у изоловање C_{33} - и C_{34} 31-метилбензохопана, што је касније омогућило прецизно утврђивање структуре ових једињења.

Пуно хвала и др Geir-у Kildahl-Andersen-у, научном сараднику на Департману за фармацију Универзитета у Ослу, за утврђивање структуре C_{33} - и C_{34} 31-метилбензохопана; Joalice de Oliveira Mendonça-и, са Института за геонауке Федералног универзитета у Рио де Жанеиру, за спектралну флуоресцентну анализу маџерала липтинитске групе; др Тамари Кравић-Стевовић, доценту на Институту за хистологију и ембриологију Медицинског факултета Универзитета у Београду, за испитивање маџерала липтинитске групе конфокалном ласерском скенирајућом микроскопијом; др Снежани Трифуновић, вишем научном сараднику на Катедри за органску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду, за елементарну анализу угљева и чврстих производа пиролизе угљева, и Зорици Ускоковић, техничком сараднику Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду, за израду петрографских препарата.

Јако сам захвалан и мојим драгим колегама: др Олги Цветковић, научном саветнику Центра за хемију ИХТМ-а, Николи Јовановићу, хемијском техничару у

пензији, др Татјани Шолевић-Кнудсен, вишем научном сараднику Центра за хемију ИХТМ-а, и др Сањи Стојадиновић, истраживачу-сараднику Центра за хемију ИХТМ-а, на бројним саветима, подршци и помоћи у лабораторијском раду. Хвала и мојим младим колегама из Иновационог центра Хемијског факултета Универзитета у Београду, Наташи Ђоковић, Даници Митровић и Ивану Којићу, за безброј ситуација у којима су ми помогли.

Јако велику подршку сам имао од свог драгог друга др Миливоја Лукића, доцента на Универзитету Рајс у Хјустону, али и огромну помоћ у набавци стручне литературе, без које би ми обликовање ове дисертације било неупоредиво теже.

Велико хвала и члановима комисије за одбрану докторске дисертације – др Бранимиру Јованчићевићу, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду, и др Александри Шајновић, вишем научном сараднику Центра за хемију ИХТМ-а, на великом стрпљењу и корисним сугестијама.

Изузетно сам захвалан и својим менторима – др Ксенији Стојановић, ванредном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду, и др Драгани Животић, ванредном професору Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду, такође на великом стрпљењу, али и на немерљивој помоћи у испитивањима и интерпретацији резултата из области органске геохемије, односно петрологије угљева.

Никола С. Вуковић

Сажетак

Нови приступи у проучавању матурационих промена органске супстанце хумусних угљева

У овој дисертацији су проучаване матурационе промене органске супстанце хумусних угљева, почев од касне дијагенезе до полуантрацитског степена карбонификације, што одговара опсегу рефлексije витринита $R_r = 0,4-1,8$ %. Сазревање органске супстанце је симулирано пиролизом узорака мрког ($R_r = 0,42$ %) и каменог угља ($R_r = 0,56$ %) из Боговинског угљоносног басена. Пиролиза је изведена у затвореном систему, на температурама од 250 и 400 °C.

Испитиване су промене на керогену и битумену угљева. Садржај витринита континуирано расте у опсегу $R_r = 0,4-1,8$ %. Међу липтинитима су најреактивнији споринит, резинит, суберинит и алгинит, а главни течни производи њиховог разлагања су *n*-алкани, *n*-алкилбензени, *n*-алкилтиофени и *n*-алкилбензо[b]тиофени. Липтинитски мацерали се готово потпуно разлажу на 400 °C ($R_r = 1,8$ %), стварајући претежно *n*-алкане. Садржај инертинита се повећава при сазревању до $R_r = 0,8$ %, а благо опада у опсегу $R_r = 0,8-1,8$ %.

Расподеле различитих једињења у пиролитичком уљу указују на знатан пораст термичке зрелости, нарочито при $R_r = 1,8$ %. Уље створено на 400 °C има расподелу угљоводоника нафтног типа. Утврђена је применљивост матурационих параметара у опсегу $R_r = 0,4-1,8$ % и дефинисан је нови матурациони параметар заснован на расподели метилфлуорена, који је осетљив у овом широком опсегу зрелости.

Испитивани су асфалтени угља, пиролизом на истим температурама као и угљеви и контролисаном оксидацијом. При пиролизи на 400 °C и при контролисаној оксидацији повећава се степен зрелости, тако да производи пиролизе асфалтена на 250 °C најбоље осликавају битумен, нарочито код угљева ниског ранга. Асфалтени угља су показали већи потенцијал за стварање течних угљоводоника него кероген угља.

Откривена је нова серија биомаркера ($C_{33}-C_{35}$ 31-метилбензохопани) и дефинисана је њихова примена у корелационим студијама.

Кључне речи: хумусни угаљ, органска супстанца, матурација, пиролиза, мацерали, рефлексија витринита, биомаркери, ароматична једињења, асфалтени.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Геохемија

УДК:

Abstract

New Approaches to the Study of Maturation Changes of Organic Matter in Humic Coals

This thesis investigates the maturation changes of organic matter in humic coals, starting from the late diagenesis up to the semianthracite stage of carbonification, which corresponds to the vitrinite reflectance (R_r) range of 0.4-1.8 %. Organic matter maturation was simulated by the closed-system pyrolysis at 250 and 400 °C, conducted on a subbituminous ($R_r = 0.42$ %) and a bituminous coal ($R_r = 0.56$ %) from the Bogovina coal basin.

The changes in kerogen and bitumen were analyzed. Vitrinite contents continually increase within 0.4-1.8 % R_r range. Sporinite, resinite, suberinite, and alginite are the most reactive liptinite macerals. The most important liquid products of their thermolysis are *n*-alkanes, *n*-alkylbenzenes, *n*-alkylthiophenes, and *n*-alkylbenzo[b]thiophenes. Liptinites substantially degrade at 400 °C ($R_r = 1.8$ %), producing primarily *n*-alkanes. Inertinite contents increase up to $R_r = 0.8$ %, followed by a slight decrease in $R_r = 0.8$ -1.8 % maturation range.

The distributions of various compounds in pyrolysis oil indicate a substantial increase in thermal maturity, particularly at $R_r = 1.8$ %. The oils obtained at 400 °C show the petroleum-type distribution of hydrocarbons. The applicability of maturity parameters was determined in 0.4-1.8 % R_r range. A new maturity parameter, having a good sensitivity in this wide maturity range, is defined based on the distribution of methylfluorenes.

Coal asphaltenes were investigated by pyrolysis, in the same manner as humic coals, and by mild oxidation methods. The pyrolysis at 400 °C and the mild oxidation of asphaltenes increase the maturity level. Hence, the oil obtained at 250 °C most closely resembles bitumen, particularly in low rank coals. Coal asphaltenes have a greater hydrocarbon generation potential than coal kerogen.

A new series of biomarkers was discovered (C_{33} - C_{35} 31-methylbenzohopanes) and their application in correlation studies was defined.

Keywords: humic coal, organic matter, maturation, pyrolysis, macerals, vitrinite reflectance, biomarkers, aromatic compounds, asphaltenes.

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Geochemistry

UDK:

Садржај:

1. Увод	1
2. Теоријски део	5
2.1. Угаљ – дефиниција, постанак и подела	5
2.2. Ранг угља	6
2.3. Органска супстанца угља	7
2.4. Кероген угља	8
2.4.1. Мацерали	8
2.4.1.1. Група хуминита и витринита	9
2.4.1.2. Група липтинита	13
2.4.1.3. Група инертинита	14
2.4.2. Мацерална анализа	15
2.4.3. Рефлексија витринита	16
2.4.4. Флуоресцентна анализа	18
2.4.5. Пиролиза керогена	19
2.5. Битумен угља	20
2.5.1. Преглед најзначајних класа органских једињења у битумену угља	21
2.5.1.1. <i>n</i> -Алкани	21
2.5.1.2. Ациклични изопреноидни алкани	23
2.5.1.3. Хопани	24
2.5.1.4. Стерани	26
2.5.1.5. Метил- и етил-естри масних киселина	28
2.5.1.6. Бензохопани	30
2.5.1.7. <i>n</i> -Алкилбензени	31
2.5.1.8. Алкилнафталени	32
2.5.1.9. Алкилфлуорени	35
2.5.1.10. Алкилфенантрени	36
2.5.1.11. Алкилпирени	39
2.5.1.12. Алкилхризени	40
2.5.1.13. Алкилдибензотиофени	42
2.5.1.14. Алкилдибензофурани	44

2.5.2. Асфалтени угља	46
2.5.2.1. Опште карактеристике асфалтена угља	46
2.5.2.2. Пиролиза асфалтена	50
2.5.2.3. Контролисана оксидација асфалтена	51
3. Основне геолошке карактеристике подручја узорковања	55
4. План и циљ истраживања	59
5. Експериментални део	62
5.1. Мацерална анализа и одређивање рефлексије витринита	62
5.2. Спектрална флуоресцентна анализа	62
5.3. Конфокална ласерска скенирајућа микроскопија	63
5.4. Скенирајућа електронска микроскопија	63
5.5. Одређивање садржаја органског угљеника, сумпора, азота и водоника .	64
5.6. Изоловање и анализа растворне органске супстанце	64
5.7. Пиролиза угљева и асфалтена	67
5.8. Контролисана оксидација асфалтена	67
6. Резултати	69
6.1. Карактеристике нерастворне органске супстанце	69
6.1.1. Петрографска анализа	69
6.1.2. Спектрална флуоресцентна анализа	75
6.2. Групни органско-геохемијски параметри	76
6.3. Растворна органска супстанца испитиваних узорака	81
6.3.1. Опште карактеристике	81
6.3.2. Засићени угљоводоници	91
6.3.3. Ароматични угљоводоници	100
6.3.4. Ароматична сумпорна једињења	116
6.3.5. Ароматична кисеонична једињења	123
7. Дискусија	128
7.1. Пиролиза угљева на 250 °С	128
7.1.1. Опште карактеристике и петрографски састав производа пиролизе	128
7.1.2. Састав пиролитичког уља	129
7.1.2.1. Засићени угљоводоници	129

7.1.2.2. Ароматични угљоводоници	131
7.1.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења	134
7.2. Пиролиза асфалтена угљева на 250 °С	136
7.2.1. Опште карактеристике производа пиролизе	136
7.2.2. Састав пиролитичког уља	137
7.2.2.1. Засићени угљоводоници	137
7.2.2.2. Ароматични угљоводоници	139
7.2.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења	142
7.3. Пиролиза угљева на 400 °С	142
7.3.1. Опште карактеристике и петрографски састав производа пиролизе	142
7.3.2. Састав пиролитичког уља	144
7.3.2.1 Засићени угљоводоници	144
7.3.2.2. Ароматични угљоводоници	145
7.3.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења	148
7.4. Пиролиза асфалтена угљева на 400 °С	151
7.4.1. Опште карактеристике производа пиролизе	151
7.4.2. Састав пиролитичког уља	153
7.4.2.1. Засићени угљоводоници	153
7.4.2.2. Ароматични угљоводоници	154
7.4.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења	155
7.5. Применљивост матурационих параметара у процени зрелости органске супстанце хумусних угљева – поређење резултата пиролитичких експеримената и природних матурационих серија	158
7.6. Контролисана оксидација асфалтена угљева	161
7.6.1. Опште карактеристике добијених производа	161
7.6.2. Састав ослобођених малтена	162
7.6.2.1. Засићени угљоводоници	162
7.6.2.2. Ароматични угљоводоници	164
7.6.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења	165
7.7. Откриће нове серије бензохопана и њен значај у геохемијским студијама	165

8. Закључци	176
9. Литература	182

1. Увод

Истраживање угља представља једну од најзначајнијих области органске геохемије. Угаљ је изузетно важна сировина у енергетици, металургији и хемијској индустрији. Међутим, познато је и да органска супстанца угља на вишим степенима зрелости може да створи значајне количине природног гаса, а у свету су позната и лежишта нафте која воде порекло од формација угља (нпр. у Немачкој, Нигерији, Кини, Индонезији, Аустралији и на Новом Зеланду). Детаљно испитивање керогена и битумена угља има велики значај, јер потенцијал угља за стварање гаса или нафте зависи од састава и степена зрелости органске супстанце. Бројна истраживања су показала да не постоји идеални индикатор зрелости органске супстанце (матурациони параметар), будући да сви индикатори зрелости зависе и од порекла органске супстанце, минералног састава седимента, седиментационих услова у средини таложења и секундарних процеса (алтерација). Осим тога, велики број матурационих параметара показује осетљивост само у одређеном опсегу зрелости, па су код органске супстанце нижег или вишег степена зрелости неприменљиви. Зато су за реалну процену матурационих промена органске супстанце угљева неопходни одређивање и интерпретација што је могуће већег броја матурационих параметара. У природи не постоје јединствене геолошке серије угљева потпуно истог порекла и средине таложења, а опсега зрелости од ране дијагенезе до интензивног метаморфизма. Имајући у виду утицај порекла, средине таложења и минералног састава, проучавање матурационих промена органске супстанце угљева синтезом различитих геолошких серија није у потпуности веродостојно.

Предмет проучавања ове дисертације су матурационе промене органске супстанце хумусних угљева од касне дијагенезе до полуантрацитског степена карбонификације. Сазревање органске супстанце угљева је експериментално симулирано пиролизом у затвореном систему, на два температурама. На овај начин су избегнути утицаји порекла органске супстанце, услова у средини таложења и варијација у минералном саставу. Испитиване су промене на нерастворној органској супстанци (керогену) и растворној органској супстанци (битумену). Одређен је принос гасовитих, течних и чврстих производа пиролизе

на различитим температурама. Петрографским анализама је проучавана реактивност мацерала током сазревања органске супстанце, а помоћу органско-геохемијских анализа су идентификовани течни производи њиховог разлагања. Матурационе промене керогена хумусних угљева испитиване су мерењем рефлексије витринита и интензитета флуоресценције појединих мацерала липтинтске групе. Као допуна петрографским испитивањима, додатне микроскопске анализе су обухватиле идентификацију мацерала липтинтске групе у угљевима и чврстим производима њихове пиролизе на конфокалном ласерском скенирајућем микроскопу, односно испитивање угљева и чврстих производа пиролизе помоћу скенирајуће електронске микроскопије. Анализирани су и промене у елементарном саставу органске супстанце угља (садржај С, Н, N и S) и у садржају минералних материја након пиролизе.

Битумен испитиваних угљева и течни производи пиролизе детаљно су анализирани гаснохроматографско-масеноспектрометријском (GC-MS) техником. Поређењем промена у мацералном саставу чврстих производа пиролизе и састава течних производа установљен је правац термичког разлагања мацерала. Одређивањем вредности великог броја геохемијских матурационих параметара закључено је који параметри су најприменљивији за процену степена зрелости органске супстанце хумусних угљева у широком опсегу матурације – од касне дијагенезе до полуантрацитског степена карбонификације. Дефинисани су и опсези зрелости органске супстанце у којима поједини параметри показују највећу осетљивост, а добијени резултати су упоређени са резултатима истраживања геолошких серија угљева растуће зрелости, доступних из литературе. На основу расподела алкилфлуорена и бензохопана дефинисани су нови матурациони параметри. Након изоловања из битумена угља, структура нових биомаркерских једињења из групе бензохопана је у потпуности одређена применом нуклеарне магнетне резонанце (NMR). Предложени су начини њиховог постанка из прекурсорског материјала и дефинисана њихова примена у корелационим студијама.

С обзиром да су асфалтени угља проучавани знатно мање од асфалтена нафте, и они су укључени у предмет истраживања ове дисертације. Асфалтени изоловани из угљева су подвргнути пиролизи у затвореном систему и благом

оксидационом разлагању. У течним производима пиролизе, односно благе оксидације асфалтена детаљно су анализирани засићени биомаркери и ароматична једињења, на исти начин као у битуменима угљева. Поређењем састава течних производа трансформације асфалтена са битуменима испитиваних угљева утврђено је у којој мери течни производи добијени из асфалтена репрезентују растворну органску супстанцу угља. То је од посебног значаја код угљева који су били изложени секундарним процесима, као што су испирање водом и биодеградација (нпр. на депонијама угља). Пиролиза асфалтена је пружила увид и у процесе сазревања органске супстанце код структура које су једноставније од керогена и у слабијем контакту са минералном компонентом угља. Допунска испитивања су обухватила анализу асфалтена и чврстих производа њихове трансформације помоћу скенирајуће електронске микроскопије.

Ова дисертација се састоји од девет поглавља. У теоријском делу су у кратким цртама описани постанак, основна својства и врсте угља. Посебна пажња је посвећена мацералима, тј. компонентама које изграђују нерастворну органску супстанцу угља, и методама испитивања мацерала. У делу који се односи на растворну органску супстанцу угља, описане су најзначајније класе биомаркерских и ароматичних једињења: њихово порекло и начин постанка, понашање при електронској јонизацији (тј. идентификација при масеноспектрометријској анализи) и могућност њихове примене у проценама зрелости седиментне органске супстанце. У завршном делу овог поглавља описане су опште карактеристике и структура асфалтена угља, као и методе испитивања ове класе једињења – до сада углавном примењиване на асфалтенима изолованим из нафте.

У трећем поглављу су описане најосновније геолошке карактеристике Боговинског угљоносног басена, као подручја са ког су узорковани испитивани угљеви.

План и циљ истраживања ове дисертације су приказани у посебном поглављу, уз кратак опис узорака одабраних за испитивање.

У експерименталном делу су описане примењене методе испитивања растворне и нерастворне супстанце угља: одређивање ранга угља, мацерална

анализа, спектрална флуоресцентна анализа, конфокална ласерска скенирајућа микроскопија, скенирајућа електронска микроскопија, елементарна анализа, изоловање растворне органске супстанце и асфалтена, гаснохроматографско-масеноспектрометријска анализа, течна хроматографија под високим притиском, гаснохроматографско-масеноспектрометријско-масеноспектрометријска анализа (GC-MS/MS) и нуклеарно-магнетно-резонантна спектрометрија. На крају поглавља су приказане процедуре пиролитичког третмана угљева и асфалтена и оксидационог третмана асфалтена.

У шестом поглављу су описани резултати обављених испитивања, са посебним освртом на резултате GC-MS анализе биомаркерских и ароматичних једињења. Значајан део овог поглавља чине графички прикази и табеларни подаци.

У првом делу дискусије о резултатима интерпретиране су разлике између испитиваних угљева и производа њихове пиролизе на 250 °C. Тумачене су промене у саставу угљева и њихових петрографских карактеристика, а затим и разлике у расподелама и обилностима засићених угљоводоника, ароматичних угљоводоника и ароматичних сумпорних и кисеоничних једињења у битуменима и течним производима пиролизе. То је омогућило да се идентификују једињења која настају разлагањем појединих мацерала. На сличан начин су тумачене промене које се дешавају при пиролизи угљева на 400 °C, односно при пиролизи асфалтена на 250 и на 400 °C. У посебном потпоглављу дискутована је применљивост матурационих параметара у процени зрелости органске супстанце хумусних угљева и упоређени су резултати пиролитичких експеримената са геолошким серијама угљева растуће зрелости. У наредном делу су интерпретирани резултати контролисани оксидације асфалтена угљева и показано је у којој мери супстанце ослобођене из асфалтена репрезентују растворну органску супстанцу угља. Последње потпоглавље је посвећено открићу нове серије бензохопана и значају ових једињења у геохемијским студијама. Овај део дискусије је поткрепљен додатним резултатима GC-MS, GC-MS/MS и NMR анализа.

На крају дисертације су изложени основни закључци проистекли из добијених резултата, као и списак коришћене литературе.

2. Теоријски део

2.1. Угаљ – дефиниција, постанак и подела

Угаљ је органогена седиментна стена која има способност да гори (група каустобиолита). Изграђен је од литификованих остатака виших, ређе нижих биљака и садржи мање од 50 % неорганске материје. Биљни материјал је првобитно био исталожен у мочварним срединама и формирао мекан и растресит седимент – тресет. Таложењем нових седимената, слојеви биљног материјала су доспели на дубине и од по неколико километара од површине терена, где су били изложени високим притисцима и повишеној температури, током временског периода који се мери милионима до стотинама милиона година. У овим условима се одигравају физички и хемијски процеси којима се тресет трансформише у угаљ; скуп ових процеса назива се заједничким именом карбонификација.

Својства било ког угља су у вези са три међусобно независна геолошка параметра; то су ранг, порекло органске супстанце и класа угља (Suárez-Ruiz, Ward, 2008). Ранг угља представља степен карбонификације (одн. степен хемијске зрелости) који је биљни материјал претрпео у седиментној формацији. Он зависи од максималне температуре којој је материјал био изложен и временског периода термичког утицаја. За већину угљева то се своди на стратиграфску дубину угљеног слоја и геотермални градијент угљоносног басена током процеса карбонификације. Пренос топлоте из интрузивних магматских тела, ако су присутна у непосредној околини, може да има велики утицај на ранг угља и брзину процеса карбонификације.

Што се тиче порекла органске супстанце, значајни су врста биљног материјала од кога је настао тресет, а даље и угаљ (нпр. дрвна маса, лисна маса, алгални материјал), као и степен разлагања биљног материјала на и при површини терена, а који зависи од рН и Е_h вредности у тресетној мочвари. Појединачни делови биљних остатака у угљевима или фрагменти који су настали њиховом трансформацијом представљају мацерале.

Класа угља представља степен чистоће биљних остатака у односу на неоргански материјал, тј. минералне супстанце. Унос минералних супстанци може да се одигра на површини терена (у тресетној фази), у време стратиграфског

тоњења слојева и за време карбонификације. Тако је угаљ високе класе било који угаљ са малим садржајем минералних супстанци, тј. високим садржајем органске супстанце, без обзира на његов ранг или порекло органске супстанце.

На основу порекла органске супстанце, угљеви могу да се поделе на две основне класе: хумусне, који су најчешћи тип угљева у природи и који воде порекло од остатака разноврсних копнених биљака, и сапропелне, који настају од алгалног материјала и за чији настанак су потребни специфични услови акумулације и очувања органске супстанце (Stach et al., 1982). Поред њих, издвајају се и липтобиолитни тип (изграђен од остатака спора, кутикула, суберина и смола сувоземних биљака) и прелазни хумусно-сапропелни тип угља.

Литотипови су макроскопски препознатљиви састојци хумусних угљева. Према ИССР (1963) дефинисана су 4 литотипа камених угљева: витрен, кларен, дурен и фузен. Након вишедеценијске примене различитих националних класификација, дефинисана је и међународна класификација литотипова мрких угљева (Taylor et al., 1998) на: барски, ксилитни, земљаст и фузенизирани. Наведени литотипови настају као резултат раста различитих биљака и физичко-хемијских услова у тресетним мочварама у којима се биљни материјал акумулирао. Као минимална дебљина трака које могу да се дефинишу као литотипови утврђена је вредност између 3 и 10 mm. Литотипови се међусобно разликују на основу физичких својстава, као што су сјај, прелом, боја, огреб и мацерални састав (ИССР, 1963; Stach et al., 1982; Taylor et al., 1998). Stach et al. (1982) су проширили дефиницију литотипова, како би обухватили кенел и богед, који се јављају у сапропелним угљевима.

2.2. Ранг угља

Карбонификација угља обухвата сложене процесе физичке и хемијске трансформације тресета, преко лигнита, мрког угља, каменог угља и антрацита, до стварања графита. Степен карбонификације је функција топлоте и притиска који су деловали на органску материју, односно угаљ, током одређеног временског периода. Према Хилтовом правилу, степен карбонификације угља расте пропорционално са стратиграфском дубином слоја. Пораст температуре са

стратиграфском дубином сматра се најважнијим фактором (Taylor et al., 1998). Утицај топлоте геотермалних флуида такође игра важну улогу при карбонификацији (Harrison et al., 2004; Hower, Gayer, 2002). Нема сумња да и време има важну улогу, с обзиром да угаљ може да достигне одређени ранг за мање од годину дана при контактном метаморфизму или за десетак милиона година при регионалном метаморфизму. Карбонификација је праћена смањењем садржаја воде и испарљивих материја, а повећањем садржаја угљеника и топлоте сагоревања (табела 1; Diessel, 1992; Taylor et al., 1998).

Табела 1. Опште карактеристике угљева различитих рангова
(модификовано према Diessel, 1992, и Taylor et al., 1998)

Ранг	Подкласа	Садржај угљеника (%)	СИМ ^а (%)	Садржај воде (%)	R _r ^б (%)
Дрво		50	>65		
Тресет		60	>60	75	0,26
Лигнит		71	52	30	0,38
	С				0,42
Мрки угаљ	В	80	40	5	0,49
	А				0,65
Камени угаљ са високим садржајем испарљивих материја	С				0,65
	В	86	31	3	0,79
	А				1,11
Камени угаљ са средњим садржајем испарљивих материја		90	22	<1	1,5
Камени угаљ са ниским садржајем испарљивих материја		91	14	1	1,92
Полуантрацит		92	8	1	2,58
Антрацит		95	2	2	5

^а СИМ – садржај испарљивих материја без воде и пепела;

^б R_r – средња рефлексивност хуминита, односно витринита.

2.3. Органска супстанца угља

Органска супстанца у тресету је у раној фази дијагенезе, па је према томе претежно чине хумусне супстанце и наслеђени битумени. У облику керогена и битумена се јавља почев од лигнита и мрких угљева. При томе у лигнитима има само наслеђеног битумена, док мрки угљеви могу да садрже и малу количину

битумена насталог разлагањем керогена. У каменим угљевима и угљевима вишег ранга такође су присутни кероген и битумен. Битумен у том случају представља смешу наслеђеног битумена и битумена створеног краковањем керогена, при чему са порастом ранга расте и удео битумена термогеног порекла.

2.4. Кероген угља

Кероген или нерастворна органска супстанца изграђује највећи део угљева. Хумусни угљеви садрже претежно кероген типа III, који има релативно слаб потенцијал за стварање течних угљоводоника, али знатан потенцијал за стварање гаса у фазама катагенезе и метагенезе. Упркос томе, позната су лежишта нафте које воде порекло од угљевите органске супстанце, нпр. на Новом Зеланду, у Немачкој и Нигерији (Killops et al., 1998; Littke et al., 1990; Nytoft et al., 2009). Методе за испитивање керогена угљева обухватају мацералну анализу, мерење интензитета флуоресценције, мерење рефлексије витринита, елементарну анализу, различите пиролитичке технике, одређивање изотопског састава, нуклеарну магнетну резонанцу, инфрацрвену спектрометрију и оксидационо разлагање. У наредним поглављима детаљније ће бити описане методе које су коришћене у овој дисертацији.

2.4.1. Мацерали

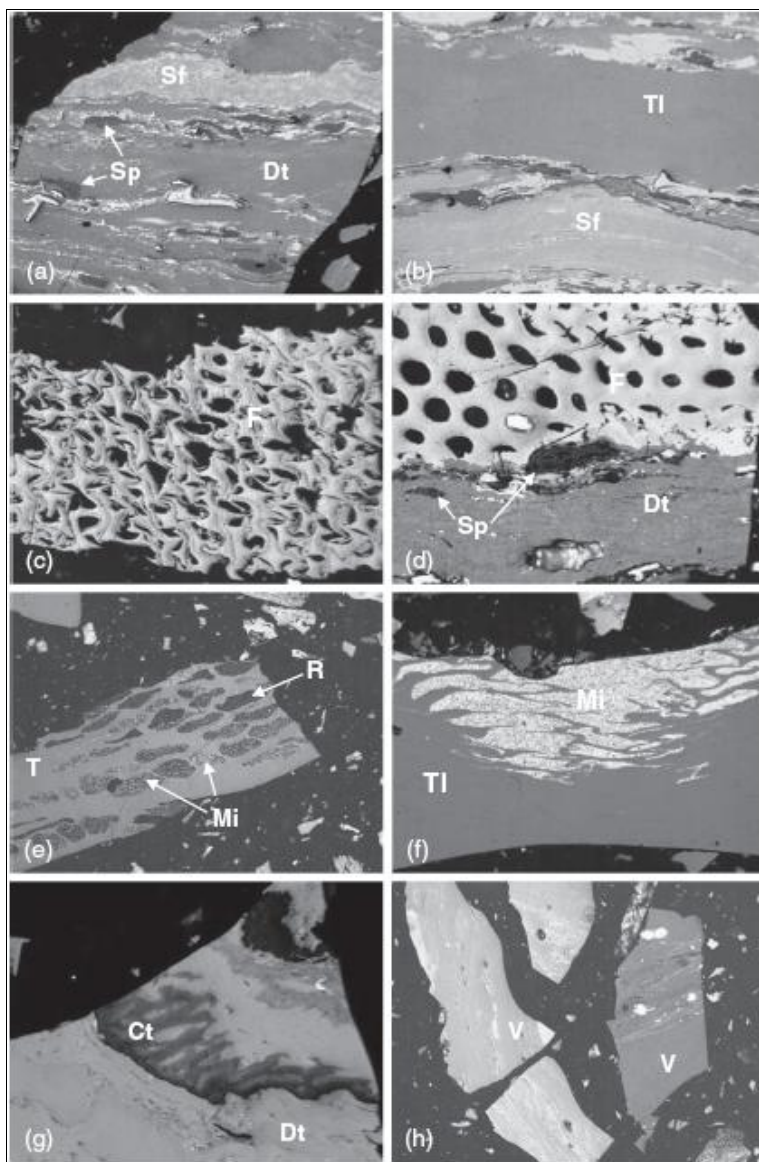
Микроскопски посматрано, угљеви су изграђени од различитих састојака, тј. мацерала, који се појављују у различитим асоцијацијама, тј. микролитотиповима, а у већој или мањој мери у угљевима су присутне и минералне супстанце. Мацерали представљају карбонификоване остатке различитих биљних ткива или супстанци које воде порекло од биљака, а које су биле присутне при формирању тресета. С обзиром на варијабилну и често врло интензивну трансформацију током формирања тресета и током карбонификације, препознавање биљног материјала од ког су мацерали настали није увек могуће (ICCP, 1971). Настанак мацерала у раној фази акумулације у тресетној мочвари зависи од врсте биљне заједнице, типа екосистема, климатских и

седиментолошких услова (Stach et al., 1982). Када накнадном седиментацијом слојеви тресета дођу на веће стратиграфске дубине и када се процеси биохемијског разлагања зауставе, до изражаја долазе геохемијски процеси карбонификације, у условима виших притисака и температура, а чије се трајање мери милионима година. То за последицу има трансформацију органогеног седимента из тресетишта, који прогресивно пролази кроз стадијуме лигнита, мрког угља, каменог угља и антрацита. У овим стадијумима долази до значајних промена физичко-хемијских својстава угљева (Stach et al., 1982; Taylor et al., 1998).

Идентификација мацерала се обавља на основу њихових оптичких својстава у одбијеној светлости, при микроскопском испитивању полираних препарата. Класификација мацерала на хумините, одн. витрините, липтините и инертните међународно је прихваћена (ICCP, 1963, 1971, 1975, 1998, 2001; Sýkorová et al., 2005). Ове групе мацерала се даље деле на подгрупе, велики број мацерала, типове и подтипове, на основу степена очувања прекурсорског материјала, присуства ћелијске структуре, степена гелификације, морфолошких одлика, рефлексије и интензитета флуоресценције (слика 1; Suárez-Ruiz, Ward, 2008). Наведене групе мацерала се међусобно разликују и по хемијском саставу и по оптичким својствима.

2.4.1.1. Група хуминита и витринита

Мацерали групе хуминита и витринита воде порекло пре свега од лигнина и целулозе, а делом и од танина и колоидних хумусних гелова. Протеини и липиди имају мањег удела у формирању ових мацерала (ICCP, 1971, 1998; Sýkorová et al., 2005). Код угљева нижег ранга, хуминити су изграђени од ароматичних и фенолних структура, док се код виших рангова повећава степен ароматизације, кондензације и уређености полицикличних ароматичних структура. Биљна ткива се трансформишу у хумините, а затим у витрините, кроз следећи низ процеса: хумификацију, гелификацију и витринизацију (Stach et al., 1982; Teichmüller, 1989). Хуминити се јављају у угљевима ниског ранга (Sýkorová



Слика 1. Микрофотографије мацерала камених угљева (Suárez-Ruiz, Ward, 2008; одбијена светлост, уљна имерзија, димензија дуж ивице фотографија износи 200 μm).

(a) Споринит (Sp), колодетринит (Dt) и семифузинит (Sf) у угљу са $R_r = 0,97$ %. (b) Семифузинит (Sf) и колотелинит (Tl) у угљу са $R_r = 0,90$ %. (c) Фузинит (F) у угљу са $R_r = 0,63$ %. (d) Фузинит (F), споринит (Sp) и колотелинит (Dt) у угљу са $R_r = 0,63$ %. (e) Телинит (T), резинит у ћелијским шупљинама (R) и микринит (Mi) у угљу са $R_r = 0,70$ %. (f) Колотелинит (Tl) и микринит (Mi) у угљу са $R_r = 0,97$ %; (g) Кутинит (Ct) и колодетринит (Dt) у угљу са $R_r = 0,65$ %. (h) Витринити (V) у мешавини угљева са $R_r = 0,88$ и $1,40$.

et al., 2005) и сматрају се прекурсорима витринита у угљевима вишег ранга (ICCP, 1971, 1998; Sýkorová et al., 2005). Хуминитско-витринитски мацерали се деле на по три подгрупе и на по 6 мацералних врста (ICCP, 1971, 1975, 1998; Sýkorová et al., 2005). Хемијски састав и готово све одлике ових мацерала зависе од ранга угља. У одбијеној светлости хуминити и витринити имају сиву боју и рефлексију мању од инертинита, а већу од липтинита присутних у испитиваном угљу.

Хуминити су по правилу оптички изотропни, међутим анизотропија може да се јави ако су још увек присутни остаци целулозе у њима. Витринити су оптички анизотропни и код њих бирефлексија расте са повећањем зрелости угља (ICCP, 1998). Интензитет и боја флуоресценције код хуминита су променљиви и зависе од ранга угља, степена деградације и хумификације органске супстанце (Sýkorová et al., 2005). Флуоресцентна својства витринита зависе од врсте мацерала, ранга угља и степена битуминизације (ICCP, 1998). У поређењу са липтинитима и инертинитима, хуминити и витринити имају релативно висок садржај кисеоника. При коксовању угљева средњег ранга долази до стапања витринитских мацерала у витропласте (ICCP, 1998). Рефлексија хуминита и витринита се користи за одређивање ранга угљева и као индикатор степена зрелости органске супстанце седиментних стена.

Мацерали телохуминитске подгрупе воде порекло од ћелијских зидова паренхимског и дрвенастог (секундарног ксилемског) ткива, изграђених од целулозе и лигнина; прекурсор су теловитринита. Код текстинита је примарна структура ћелијских зидова још увек препознатљива, а проводни снопићи отворени. Изотропан је и са променљивом флуоресценцијом. За улминит је карактеристичан висок степен хумификације; структура ћелијских зидова је понегде уочљива, а проводни снопићи су затворени. Флуоресценција улминита је променљива, а њен интензитет се смањује са повећањем ранга угља. Мацерали детрохуминитске подгрупе настају интензивним разлагањем паренхимског и дрвенастог ткива стабљика и лишћа, а прекурсор су детровитринита. За атринит је карактеристична сунђераста текстура и величина честица мања од 10 μm . Има низак интензитет флуоресценције на већим таласним дужинама, али он зависи и од хемијског састава мацерала. Денсинит има већу густину од атринита и представља релативно хомогену основну масу у хуминитима. Осим хумусног

детритуса, оба мацерала у већој или мањој мери садрже и фрагменте или неке од мацерала липтинитске групе, који интензивно флуоресцирају. Мацерали гелохуминитске подгрупе имају разноврсно порекло. Настају од интензивно гелификованих биљних ткива и хумусног детритуса, од исталожених хумусних колоида и флобафена – полифенолних супстанци из биљних ткива. Прекурсори су највећег дела геловитринита. Корпохуминит се јавља у хомогеним глобуларним или плочастим агрегатима, компактне или шупљикаве текстуре. Не поседује флуоресцентна својства, а код њега се издвајају два подтипа: флобафинит и псеудофлобафинит. Гелинит је изграђен од хомогеног материјала. Може да има компактну или порозну текстуру. Не поседује флуоресцентна својства, а издвајају се два подтипа: левигелинит и поригелинит (Sýkorová et al., 2005).

Мацерали теловитринитске подгрупе воде порекло од паренхимског и дрвенастог ткива, изграђених од целулозе и лигнина (Taylor et al., 1998). Телинит је изграђен од добро очуваних ћелијских зидова, а облик, величина и отвореност проводних снопића су променљиви. Ћелијска структура може да буде испуњена другим мацералима (резинитом) или минералима. Колотелинит је изграђен од хомогеног материјала, без изражене ћелијске структуре. Рефлексија колотелинита Б се користи као индикатор ранга угља. Мацерали детровитринитске подгрупе настају интензивним разлагањем паренхимског и дрвенастог ткива стабљика и лишћа, а воде порекло од целулозе и лигнина. Витродетринит се јавља у ситним фрагментима (мањим од 10 μm), различитих облика и променљиве флуоресценције. При повећању ранга угљева тешко се разликује од осталих мацерала. Колодетринит се јавља у виду прошаране или компактне витринитске основне масе, везујући остале састојке угља. Боја и интензитет флуоресценције су му променљиви. Мацерали геловитринитске подгрупе настају од хуминских гелова и течности из биљних ћелија, тако да не воде порекло од специфичних биљних ткива. Корпогелинит се јавља у неправилним формама, хомогене је грађе, а може и да запуњује ћелијске структуре. Слабо је флуоресцентан, али има већу рефлексију од осталих витринитских мацерала. Гелинит се јавља у виду потпуно хомогеног и колоидног гела, различитих форми и величина, који испуњава пукотине и шупљине у структури угља. Има високу рефлексију, али је слабо до никако флуоресцентан (ICCP, 1998).

2.4.1.2. Група липтинита

Мацерали липтинитске групе настају од резистентних једнородних биљних делова и супстанци (Taylor et al., 1998), као што су споре, кутикуле, суберински ћелијски зидови, смоле, полимеризовани воскови, масти и уља, али и од неких производа разлагања органске супстанце у току карбонификације. Липтинити имају највећи удео водоника међу мацералима и садрже једињења углавном алифатичне структуре (Suárez-Ruiz, Ward, 2008). Имају нижу рефлексiju од осталих мацерала, па су тамних боја при микроскопском испитивању. Већина поседује флуоресцентна својства при излагању ултраљубичастом зрачењу, мада се овај ефекат постепено губи са повећањем ранга угља. Липтинити трпе термичку трансформацију при вишим стадијумима карбонификације, тј. већина њих се разлаже, док преостали добијају оптичка својства слична витринитима. Због високог садржаја водоника, при термичком третману стварају велику количину течних и гасовитих производа.

Споринит води порекло од полена и спора копнених биљака. Јавља се у појединачним, добро очуваним и ботанички препознатљивим формама. Често показује променљиву величину зрна, променљиву дебљину опне, висок рељеф и знаке компресије. Најчешћи је липтинитски мацерал у угљевима. Кутинит води порекло од кутикула листова. Јавља се у добро очуваним и издуженим формама, са назубљеним ивицама и високим рељефом. Резинит настаје од биљних смола и воскова. Јавља се у виду овалних, глобуларних и неправилних форми, запуна у ћелијским структурама и импрегнација у витринитима. Ниског је рељефа и са црвенкастим унутрашњим преламањима; његова оптичка својства могу да варирају зависно од порекла и ранга. Алгинит води порекло од различитих врста алги. Редак је у хумусним угљевима, а главни је састојак сапропелита. Варијетет телалгинит се јавља у виду појединачних зрна или колонија, са добро развијеном унутрашњом структуром и интензивном флуоресценцијом. Варијетет ламалгинит се јавља у виду ламела тањих од 5 μm , променљиве дужине, хомогене структуре и нижег степена флуоресценције у односу на телалгинит. Суберинит настаје од суберинизованог ткива које се налази између танина (флобафинита). Поседује ћелијску структуру, оптичку анизотропију и интензивну флуоресценцију.

Најчешће се јавља у лигнитима, а нешто ређе код камених угљева. Хлорофилинит потиче од хлорофила. Променљиве је морфологије и има интензивну црвену боју у ултраљубичастој светлости. Редак је мацерал, присутан само у стадијуму лигнита у изузетно анаеробним условима. Липтодетринит настаје од фрагмената других мацерала липтинитске групе. Јавља се у виду ситних детритичних форми, променљивих оптичких својстава. Флуоринит води порекло од биљних масти и уља. Јавља се у виду ситних зрна неправилног облика. У одбијеној светлости је готово црн, док у ултраљубичастој светлости флуоресцира у интензивној жутој боји. Битуминит представља производ бактеријског разлагања алги и зоопланктона. Аморфан је и флуоресцира у наранцасто-мркој боји. Ексудатинит је секундарни мацерал, који настаје од ослобођених угљоводоничних супстанци из других липтинита. Нема изражену структуру, већ запуњава шупљине, прслине и ћелијске структуре. У одбијеној светлости је готово црн, док у ултраљубичастој светлости флуоресцира у интензивно жутој до наранцасто-жутој боји (ИССР 1971, 1975; Taylor et al., 1998).

2.4.1.3. Група инертинита

Мацерали инертинитске групе потичу од биљних остатака који су претрпели велике измене и разлагање у оксидационим условима пре таложења или интензивне редукционе, биохемијске и хемијске промене у фази тресета. Микринит, као један од инертинитских мацерала, може да настане трансформацијом других мацерала богатих водоником у току карбонификације (ИССР, 2001). Инертинити су изграђени од кондензованих ароматичних структура, међусобно јако умрежених. Имају већи садржај угљеника, а мањи садржај кисеоника и водоника у односу на друге мацерале (van Krevelen, 1993). У одбијеној светлости су беле, сивкасто-беле до жућкасте боје. Рефлексија им је виша него код витринита и липтинита код угљева ниског и средњег ранга, али зависна од хемијског састава појединачних мацерала (ИССР, 2001). Класификација мацерала ове групе заснива се на присуству или одсуству биљних структура, као и на томе да ли се појављују у детритичним формама (ИССР, 2001). При пиролизи су мање реактивни у односу на друге мацерале. Реактивност при коксовању им

зависи од физичко-хемијских својстава, величине зрна, хетерогености појединачних врста мацерала и ранга угља (ICCP, 2001). Инертинити који имају нижу рефлексију и слабу флуоресценцију по правилу имају и већу реактивност, па при пиролизи и коксовању може да дође до њиховог стапања.

Фузинит води порекло од лигноцелулозних ћелијских зидова. Има добро очувану структуру ћелијских зидова са отвореним ћелијским луменом (унутрашњим делом проводних снопића), лучну или звездасту структуру, високу рефлексију и белу до жућкасту боју у одбијеној светлости. Семифузинит настаје од паренхимског и ксилемског ткива стабљика, лишћа и зељастих биљака. Има очувану до полуочувану структуру ћелијских зидова, мањи проводни снопићи су обично затворени, а ћелијске шупљине су деформисане. Оптички је анизотропан, а боја и рефлексија показују прелаз између фузинита и витринита. Фунгинит настаје од спора, склероција, хифа, мицелијума и других ткива гљива. Јавља се у овалним и другим формама са израженом ћелијском структуром. Високе је рефлексије. Секретинит се јавља у глобуларним, овалним, полиедарским и везикуларним формама нећелијске структуре. Високе је рефлексије, а његово порекло није у потпуности јасно; највероватније настаје оксидацијом смола и хумусних гелова. Макринит настаје алтерацијом хумусних супстанци, метаболичких производа гљива и бактерија, од екскремената и сл. Високе је рефлексије. Јавља се у виду неправилних форми и компактних заобљених фрагмената већих од 10 μm . Микринит је производ карбонификације, настаје од остатака липидних супстанци и при изразитом уситњавању других инертинитских мацерала. Састоји се од врло ситних честица, мањих од 2 μm . Високе је рефлексије. Инертодетринит настаје фузенизацијом (угљенисањем) распаднутог биљног материјала или од остатака дугих инертинита. Хомоген је, са фрагментима мањим од 10 μm (ICCP, 2001).

2.4.2. Мацерална анализа

Мацерална анализа је стандардизована на основу прописа ISO 7404/3 (1994а) и ASTM D2799-05 (2005а), а на основу ње се одређују запремински удели састојака угља у репрезентативном узорку. Узорци морају да буду уситњени и

припремљени за петрографску анализу према ISO 7404/2 (1985), ASTM D2797-04 (2004) или еквивалентним процедурама. Петрографски микроскоп који се користи за мацералну анализу треба да буде опремљен лампом са белом светлошћу, имерзионим објективима за рад са уљем (увеличања 25-60 пута) и окуларима увеличања 8-12,5 пута, од којих један мора да има мерну скалу или кончанице. При анализи може да се користи ручни или аутоматски бројач на микроскопском сточићу. Иако се мерења обављају у одбијеној белој светлости, додатна флуоресцентна испитивања су обавезна, како се не би потценило учешће мацерала липтинитске групе, нарочито при анализи угљева ниског и средњег ранга. Да би се осигурала потребна прецизност, мерења се обављају на укупно 500 тачака у угљу. Резултати се изражавају у запреминским процентима за сваку од анализираних категорија. Обрасци за израчунавање границе релативне грешке и процену поновљивости описани су у ISO 7404/3 (1994a).

2.4.3. Рефлексија витринита

С обзиром да су хуминити, одн. витринити најзаступљенија мацерална група у већини угљева, они значајно утичу на својства угља у целини. У току карбонификације се мењају физичко-хемијске особине хуминита и витринита, па тиме и њихова рефлексија, као последица ароматизације њихове структуре. Овај параметар је корелисан са великим бројем других параметара везаних за ранг угљева, тако да рефлексија хуминита, односно витринита, представља један од основних параметара у петрологији угљева.

Одређивање рефлексије хуминита и витринита је стандардизовано прописима ISO 7404/5 (1994b) и ASTM D2798-05 (2005b). Мерења се обављају у монохроматској зеленој светлости, таласне дужине 546 nm, уз употребу фотомултипликатора повезаног са микроскопом за одбијену светлост, окулар са кончаницама, имерзионих објектива увеличања 25-60 пута и имерзионог уља са индексом преламања од 1,518 на 23 °C. Због статистичког расипања вредности рефлексије витринита у узорку угља, број мерења на различитим честицама витринита мора да износи 100, на основу чега се израчунава просечна рефлексија витринита. Стандардна девијација просечне рефлексије витринита за 100 мерења

на једном узорку треба да буде око 0,01-0,02 % (ICCP, 1971; ISO 7404/5, 1994b); међутим, ова вредност може мало да варира код угљева различитог ранга. Поновљивост оваквих анализа износи 0,06 %, а репродуктивност око 0,08 % (ISO 7404/5, 1994b).

Мерење рефлексије витринита може да се обави на свим врстама витринитских мацерала и субмацерала. Међутим, због прецизнијег одређивања степена зрелости угља, практичније је да се мерења обаве на дебљим хомогеним тракама витринитског мацерала колотелинита. У противном, добијене вредности више ће да се расипају око средње вредности рефлексије, а и мерења ће бити обављена на тањим тракама других витринитских мацерала, који имају ниже вредности рефлексије.

Мерење рефлексије на истом узорку угља може да се обави на два различита начина, на основу којих се добијају две различите вредности рефлексије: случајна или насумична рефлексија витринита (R_r , од енг. *random reflectance*) и максимална рефлексија витринита (R_{max} , од енг. *maximum reflectance*). R_r представља рефлексију зрна витринита случајне оријентације, мерену у неполаризованој светлости. При мерењу R_{max} , поларизатор је укључен у оптички систем, под углом од 45° у односу на сноп светлости, а ротацијом микроскопског сточића зрно витринита се доводи у положај максималне рефлексије. Код угљева ниског ранга, вредности R_r и R_{max} су идентичне, јер су и мацерали изотропни. Случајна рефлексија витринита може приближно да се одреди као просек измерене максималне рефлексије витринита и рефлексије измерене на истом зрну када се сточић окрене за 90° (Hower et al., 1994).

Иако је рефлексија витринита један од најчешће коришћених параметара ранга угља и зрелости органске супстанце, она није идеална мера ранга у свим случајевима. Витринити у истом угљу који воде порекло од различитих врста биљака могу да имају различиту рефлексију. Шта више, угљеви са високим садржајем водоника и сапропелни угљеви показују снижене вредности рефлексије витринита (Wilkins, George, 2002), у ком случају морају да се користе алтернативне методе одређивања ранга.

2.4.4. Флуоресцентна анализа

Флуоресцентна анализа се заснива на својствима одређених мацерала да флуоресцирају под дејством краткоталасног видљивог светла или ултраљубичастог зрачења. Она има примену у испитивању липтинита и састава керогена, одређивању ранга угљева и степена зрелости органске супстанце у седиментима, код одређивања нафтног и гасног потенцијала седиментних стена, и др.

Флуоресцентна мерења се обављају на микроскопу за одбијену светлост, повезаним са фотомултипликатором (ИССР, 1975, 1993). Микроскоп мора да буде опремљен живином или ксенонском лампом, са одговарајућим ексцитационим филтерима за одабир ултраљубичастог или плавог светла, заштитним филтерима и променљивим интерферентним филтером који покрива опсег таласних дужина од 400 до 700 nm. Објективи за посматрање у ваздуху или воденој имерзији (увеличања 25-50 пута) практичнији су за ову врсту анализе од имерзионих објектива за рад са уљем.

Промене у интензитету и боји флуоресценције зависе од типа органске супстанце и ранга угља. Одређена квантитативна мерења могу да се обаве методом монохроматске флуоресценције, када се мери интензитет флуоресценције испитиваних узорака и стандарда на таласној дужини од 546 nm (Jacob, 1980). Спектралном флуоресцентном анализом прате се промене флуоресцентне боје снимањем емисионог спектра мацерала у распону таласних дужина од 400 до 700 nm (Ottenjann 1980, 1982; Ottenjann, et al., 1975). Њоме се такође испитује и спектрална алтерација, тј. промена флуоресцентних својстава мацерала након 30 min озрачивања (Teichmüller, Ottenjann, 1977; Ottenjann, 1980, 1982). Уобичајени квантитативни параметри флуоресцентне анализе су: интензитет флуоресценције на 546 nm (I), алтерација интензитета флуоресценције на 546 nm (AI), таласна дужина максималног интензитета флуоресценције (λ_{\max}), количник спектралне флуоресценције (тј. однос релативних интензитета флуоресценције на 650 и 500 nm; $Q_{650/500}$) и спектрална алтерација (AS).

Вредности λ_{\max} и $Q_{650/500}$ повећавају се са порастом зрелости органске супстанце, а липтинити флуоресцирају до ранга камених угљева са рефлексијом

витринита од 1,2-1,3 %. При термичком третману, флуоресценција липтинита ишчезава на температури од око 300 °C (Ерцеговац, 2002).

2.4.5. Пиролиза керогена

Пиролиза керогена подразумева контролисано загревање узорка керогена у инертној атмосфери, при изотермалном режиму или са постепеним порастом температуре. Пиролитичком третману може да се подвргне и узорак угља из којег је одстрањен само битумен, тако да се пиролиза керогена одвија у присуству минералног дела седимента. Овакав приступ има одређене предности, имајући у виду проблеме који се јављају приликом уклањања минералних компоненти из угља, будући да при том процесу може да се наруши структура керогена. Осим тога, поједини аутори сматрају да је оваква симулација трансформације керогена сличнија процесима у реалним геолошким условима (Гордадзе, 2002; Peters et al., 2005a). При пиролизи керогена стварају се гасови, течни производи и чврст остатак. Количина и састав производа пиролизе зависе од испитиваног керогена и експерименталних услова: температуре, брзине загревања, притиска и дужине трајања пиролизе (Vandenbroucke, Largeau, 2007). У зависности од примењених услова, примарни производи могу да подлегну даљим променама, као што су изомеризација, циклизација, ароматизација и краковање, али и међусобним реакцијама, при чему настају термодинамички стабилнија једињења (Marynowski et al., 2002; Meyer zu Reckendorf, 2000; Rospondek et al., 2007).

Већина реакција којим долази до термичких промена керогена припада реакцијама првог реда и зависи само од температуре, која се у седиментним басенима налази у опсегу од 100 до 200 °C. И у лабораторијским условима могу да се постигну матурационе промене керогена, али се геолошко време од неколико милиона година надокнађује повећањем температуре, обично до 250-600 °C. Тиме се у лабораторијским условима омогућују слични реакциони механизми као у геолошким срединама (Al Darouich et al., 2006; Behar et al., 2008; Vandenbroucke, Largeau, 2007). Предност пиролизе је у томе што се за кратко време добијају производи за које је у геолошким условима потребан дуг временски период, као и могућност добијања и испитивања гасова и лаких

угљоводоника, чија је квантитативна изолација из геолошких узорака веома отежана. Подешавањем услова пиролизе, могуће је испитивање добијених производа и керогенског остатка у различитим фазама трансформације.

Чврсти остатак након пиролизе може да се анализира истим методама као и кероген. Уколико је уређај за пиролизу повезан са гаснохроматографско-масеноспектрометријским инструментом (Py-GC-MS), могућа је и директна идентификација главних гасовитих и течних производа. Порекло и степен зрелости керогена се процењују на основу приноса и састава производа добијених пиролизом на одређеној температури, а пиролитички третман може да послужи и за симулацију матурационих промена керогена.

2.5. Битумен угља

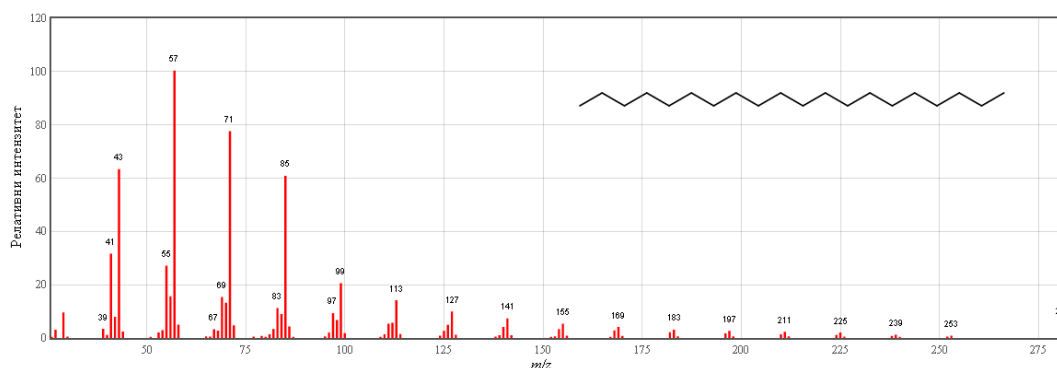
Иако битумен или растворна органска супстанца чини свега неколико процента укупне органске супстанце у угљевима, он врло често представља фокус анализе у органско-геохемијским истраживањима. Битумен угља изграђују асфалтени и малтени. Асфалтени чине део битумена нерастворан у лаким угљоводонцима (пентану, хексану или хептану) и биће детаљно објашњени у посебном поглављу. Код малтена се разликују три основне фракције, а према растућој поларности то су фракција засићених угљоводоника, фракција ароматичних једињења и поларна фракција (NSO-фракција или фракција смола). Поларна фракција је најобилнија у малтенима угљева, нарочито при нижем рангу. Упркос томе, анализа засићених угљоводоника и ароматичних једињења има неупоредиво већи значај у пракси (Bechtel et al., 2003; Stout, 1992; Vu et al., 2009). У следећим поглављима изложен је преглед најзначајних класа органских једињења у малтенској фракцији битумена угљева, које се уобичајено анализирају при геохемијским испитивањима, а које су уједно коришћене у интерпетацији резултата ове дисертације.

2.5.1. Преглед најзначајних класа органских једињења у битумену угља

2.5.1.1. *n*-Алкани

n-Алкани представљају једну од најзаступљенијих класа органских једињења у фракцији засићених угљоводоника малтена угљева. Виши чланови хомологог низа воде порекло од епикутикуларних воскова, а настају директном синтезом у биљним ткивима или дефункционализацијом одговарајућих масних киселина, алкохола и естара; нижи чланови хомологог низа могу да настану термичким краковањем првостворених (дијагенетских) алкана (Peters et al., 2005a). Најзначајније количине *n*-алкана настају катагенетским разлагањем керогена.

n-Алкани се одликују потпуно линеарном структуром, тј. одсуством било каквих бочних група, тако да у њиховим молекулима не постоје везе које су нарочито подложне или нарочито отпорне на раскидање, тј. фрагментацију при електронској јонизацији. Последица тога је постојање низа јона у масеном спектру, релативних маса $14 \cdot n + 1$ (n је број угљеникових атома у фрагменту *n*-алкана), чија обилност постепено опада ка већим масама. Молекулски јон је релативно стабилан, тако да је у масеном спектру израженији од $(M-15)^+$ јона. На слици 2 приказана је структура и масени спектар једног *n*-алкана.



Слика 2. Структура и масени спектар *n*-еикозана (NIST Mass Spec Data Center; бр. 341441).

Релативна обилност n -алкана одређује се из хроматограма јона $m/z = 57, 71, 85$ или 99 . Често примењивани параметри расподеле n -алкана су: n -алкански максимум, CPI, LHCP и ACL. Параметар CPI (скраћено од енг. *carbon preference index*) представља однос обилности n -алкана са непарним и парним бројем угљеникових атома. Формула за израчунавање параметра CPI (Bray, Evans, 1961) односи се на опсег n -алкана од C_{24} до C_{34} :

$$\text{CPI} = \frac{\sum_{x=13}^{17} C_{2x-1}}{2 \cdot \sum_{x=13}^{17} C_{2x-2}} + \frac{\sum_{x=13}^{17} C_{2x-1}}{2 \cdot \sum_{x=13}^{17} C_{2x}}$$

Математички је врло сличан и количник збира непарних и збира парних n -алкана, у овој дисертацији означен као параметар N/P. Параметар LHCP (скраћено од енг. *low-to-high chain carbon preference index*) представља однос обилности кратколанчаних и дуголанчаних n -алкана. Израчунава се по обрасцу LHCP = $(C_{17} + C_{18} + C_{19}) / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$ (Littke et al., 1998). Параметар ACL (скраћено од енг. *average chain length*) представља просечну дужину n -алканског ланца, тј. њену средњу масену вредност – аналогно средњем масеном степену полимеризације код полимерних супстанци. Формула за израчунавање параметра ACL (Poynter et al., 1989) односи се на опсег n -алкана од C_{23} до C_{35} :

$$\text{ACL} = \frac{\sum_{x=23}^{35} x \cdot C_x}{\sum_{x=23}^{35} C_x}$$

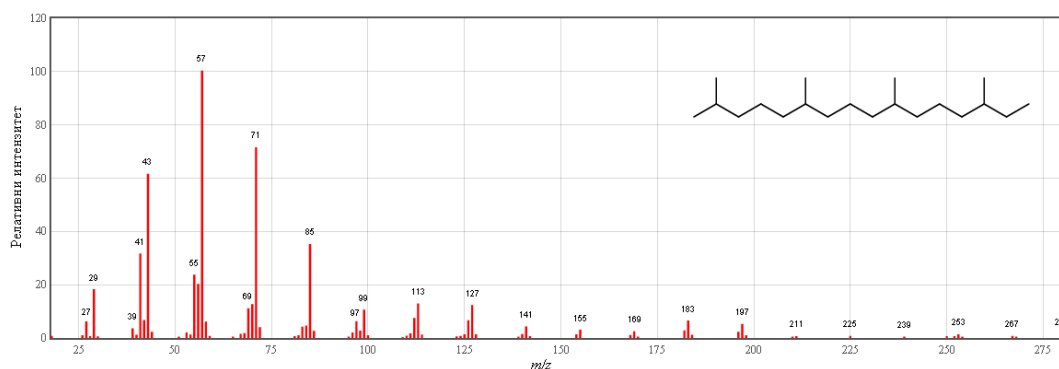
Поред наведених, користе се и формуле за другачије опсеге n -алкана. У овој дисертацији су вредности параметара одређиване за заједнички опсег C_{15} - C_{34} , што је урађено и код n -алкилбензена.

Са повећањем термичке зрелости долази до повећања вредности параметра LHCP, смањења просечне дужине n -алканског ланца, померања n -алканских максимума ка једињењима са краћим ланцима и смањења вредности параметара CPI и N/P све до приближно један.

2.5.1.2. Ациклични изопреноидни алкани

Ациклични изопреноидни алкани су врло распрострањена једињења у растворној органској супстанци угљева и осталих типова седиментне органске супстанце, чија је заступљеност обично одмах иза *n*-алкана. Ова једињења воде порекло од хлорофила виших биљака, алги и бактерија, токоферола, архејских липида и протеина. Најзначајнији извор C_{19} и C_{20} изопреноидних алкана је фитолски ланац у структури хлорофила и бактериохлорофила (Brooks et al., 1969; Peters et al., 2005a).

Ациклични изопреноидни алкани су изграђени од изопренских јединица, тако да при правилном везивању „глава на реп“ имају бочну метил-групу на сваком четвртом угљениковом атому. Основни ланац угљеникових атома условљава спектар јона сличан масеном спектру *n*-алкана, са низом јона релативних маса $14 \cdot n + 1$ (где је *n* број угљеникових атома у молекулском фрагменту), а чија обилност постепено опада ка већим масама. Присуство бочних група утиче на повећање или смањење обилности појединих јона, на тај начин да је повећана обилност јона који настају кидањем једне везе на терцијарном угљениковом атому (нпр. $m/z = 113$), а смањена обилност јона који настају кидањем две везе на терцијарном угљениковом атому (нпр. $m/z = 99$). Стабилност молекулског јона мања је него код *n*-алкана. На слици 3 приказана је структура и масени спектар једног ацикличног изопреноидног алкана.



Слика 3. Структура и масени спектар 2,6,10,14-тетраметилхексадекана (NIST Mass Spec Data Center; бр. 79675).

Најзаступљенији изопреноидни алкани у седиментној органској супстанци су 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан) и 2,6,10,14-тетраметилхексадекан (фитан). Поред њих, у нешто већим количинама се јављају и C₁₅, C₁₆ и C₁₈ регуларни изопреноиди. Релативна обилност ових једињења често се одређује из хроматограма јона $m/z = 183$, али могу да се користе и хроматограми јона $m/z = 57$, 71, 85 или 99. Најчешће примењивани параметар расподеле ацикличних изопреноида је однос пристана и фитана, Pr/Ph (скраћено од енг. *pristane-to-phytane*; Connan, 1974).

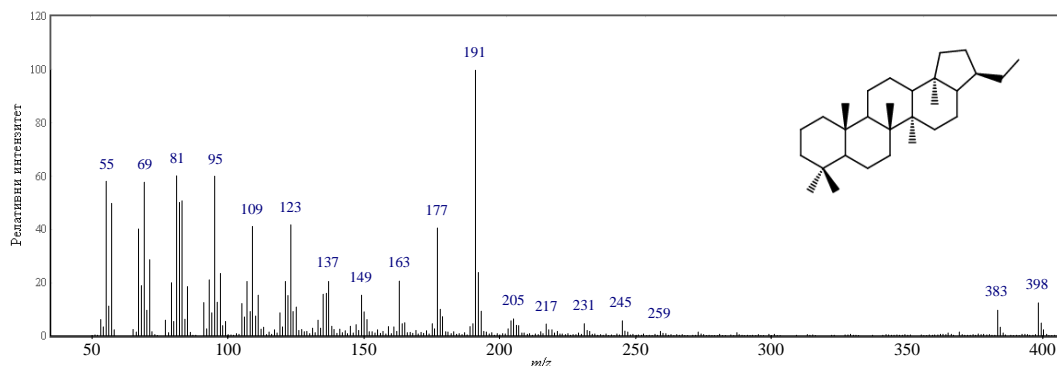
Са повећањем термичке зрелости генерално долази до пораста вредности параметра Pr/Ph. Међутим, при испитивањима угљева различитог степена зрелости утврђено је да однос Pr/Ph достиже максимум при рефлексији витринита од 0,7-1 %, након чега долази до његовог опадања (Brooks et al., 1969; Connan, 1984; Radke et al., 1980). Једно од објашњења је лакше ослобађање пристана из керогенских структура у току ране катагенезе, у односу на фитан (Peters et al., 2005a). Међутим, могуће је и да већа количина прекурсора пристана у структури керогена више утиче на вредности параметра Pr/Ph при термичком сазревању него другачији интервали ослобађања пристана и фитана (Koopmans et al., 1999).

2.5.1.3. Хопани

Хопани највећим делом воде порекло од прокариотских (бактеријских) организама, код којих значајно учествују у грађи ћелијских мембрана. Хопаноиди се уопште не јављају код археја и код животиња, а у малим количинама могу да их садрже неке папрати, маховине и гљиве (Mahato, Sen, 1997; Ourisson et al., 1987). Хопани са 31 или више угљеникових атома (тзв. хомохопани) воде порекло од бактериохопанополиола, док C₂₇-C₃₀ хопани могу да настану и од диплоптена (хоп-22(29)-ена) и диплоптерола (хопан-22-ола; Rohmer, 1987). У присуству кисеоника, бактериохопанополиоли се оксидују до C₃₂ киселина, од којих декарбоксилацијом настају C₃₁ хопани (Demaison et al., 1983), тако да су у угљевима концентрације C₃₂-C₃₅ хопана по правилу ниске.

Хопани су изграђени од четири шесточлана прстена (А, В, С и D) и једног петочланог прстена (Е), а за угљеников атом C-21 везан је бочни алкил-низ.

Карактеристични јон у масеном спектру је $m/z = 191$, који одговара фрагменту састављеном од прстенова А и В. Други карактеристични јон има релативну масу $149+14\cdot(n-27)$, где је n број угљеникових атома у молекулу хопана. Овај јон одговара фрагменту састављеном од прстенова D и E. Молекулски јон је умерено стабилан, а то важи и за деметиловани, тј. $(M-15)^+$ јон. На слици 4 приказана је структура и масени спектар једног хопана. Релативна обилност ових једињења одређује се из хроматограма јона $m/z = 191$.



Слика 4. Структура и масени спектар $C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопана
(напомена: спектар нативног једињења из узорка нафте).

У биолошким хопаноидима јавља се искључиво $17\beta(H)21\beta(H)$ конфигурација, а током матурационих промена долази до њене изомеризације у $17\beta(H)21\alpha(H)$ и $17\alpha(H)21\beta(H)$ конфигурацију. Ова три стереоизомера се разликују и по односу јона $m/z = 149+14\cdot(n-27)$ и 191 у масеном спектру; вредност тог количника је приближно 2 код $17\beta(H)21\beta(H)$ -хопана, 1-1,5 код $17\beta(H)21\alpha(H)$ -хопана и мањи од 1 код $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопана. $17\beta(H)21\alpha(H)$ -хопани (тзв. моретани) термички су мање стабилни од $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопана, на чему се заснивају параметри $C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta = C_{29}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан}/C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан}$ и $C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta = C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан}/C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан}$. Вредности ових параметара се смањују при сазревању седиментне органске супстанце, до равнотежне вредности од око 0,05 (Mackenzie et al., 1980; Seifert, Moldowan, 1980). Сматра се да при нормалним геотермалним градијентима ова вредност одговара рефлексији витринита од око 0,70-0,75 %.

Биолошки хомохопаноиди поседују искључиво R конфигурацију на C-22. Врло рано, још у фази дијагенезе, долази до почетка изомеризације у 22S конфигурацију (Ensminger et al., 1977), на чему се заснива параметар $C_{31}\alpha\beta S/(S+R) = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан}/(C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R\text{-хопан})$. При сазревању седиментне органске супстанце, вредност овог параметра расте до равнотежне вредности од 0,57-0,62, која се обично достиже у почетној фази катагенезе, што при нормалној брзини загревања седимената одговара рефлексiji витринита од око 0,60 % (Seifert, Moldowan, 1980). Лабораторијским симулацијама је утврђено да слободни хомохопани у битумену брже изомеризују од хомохопана везаних у структури керогена (Peters, Moldowan, 1991).

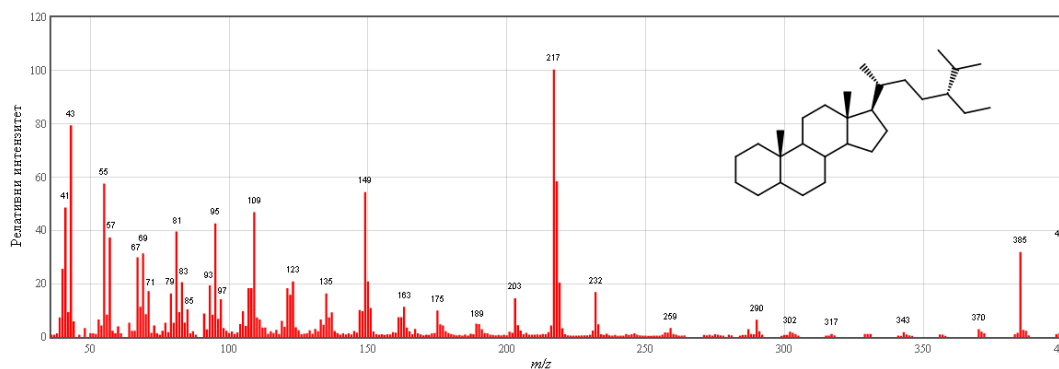
$C_{27}17\alpha(H)$ -Хопан ($C_{27}17\alpha(H)$ -22,29,30-триснорхопан или скраћено Tm) показује нижу термичку стабилност од $C_{27}18\alpha(H)$ -неохопана ($C_{27}18\alpha(H)$ -22,29,30-триснорнеохопана или скраћено Ts). На овој разлици у стабилности заснива се параметар $Ts/Tm = C_{27}18\alpha(H)\text{-неохопан}/C_{27}17\alpha(H)\text{-хопан}$ (Moldowan et al., 1986; Seifert, Moldowan, 1978). Известан утицај на овај параметар имају присуство глина, рН вредност и редукциони потенцијал у седиментационој средини (Peters et al., 2005a). Поред ова два изомера јавља се и $C_{27}17\beta(H)$ -хопан ($C_{27}17\beta(H)$ -22,29,30-триснорхопан). Ово једињење показује ниску термичку стабилност – нешто већу од $17\beta(H)21\beta(H)$ -хопана, али ипак у потпуности ишчезава на почетку „нафтног прозора“ (Hong et al. 1986; Seifert, Moldowan, 1978).

2.5.1.4. Стерани

Стерани воде порекло од стеролних једињења еукариотских организама, где могу да чине и до половине укупних липида у ћелијским мембранама (Peters et al., 2005b). Животињски организми углавном производе холестерол (C_{27}), више биљке ситостерол и стигмастерол (C_{29}), гљиве ергостерол (C_{28}), док морске алге производе C_{27} , C_{28} , C_{29} , па чак и C_{30} стероидне алкохоле. Стероиди имају и врло битну хормонску функцију у вишећелијским организмима.

Стерани су изграђени од три шесточлана прстена (А, В и С) и једног петочланог прстена (D), а за угљеников атом C-17 везан је бочни алкил-низ. Карактеристични јон у масеном спектру је $m/z = 217$, који одговара фрагменту

састављеном од прстенова А, В и С. Висока је обилност и јона $m/z = 149$, који одговара фрагменту састављеном од прстенова А и В. Јони нижих маса одговарају фрагментима бочног алкил-низа. Молекулски јон је релативно стабилан, што важи и за деметиловани јон. На слици 5 приказана је структура и масени спектар једног стерана. Релативна обилност ових једињења одређује се из хроматограма јона $m/z = 217$.



Слика 5. Структура и масени спектар C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)20R-стерана (NIST Mass Spec Data Center; бр. 16991).

У биолошким стероидима јавља се искључиво R конфигурација на C-20, а током матурационих промена долази до њене изомеризације у S конфигурацију. Најчешће коришћени параметар заснован на оваквој изомеризацији је C₂₉αααS/C₂₉αααR = C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)20S-стеран/C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)20R-стеран, јер при рутинској GC-MS анализи диастерани коелуирају са C₂₇ и C₂₈ стеранима. При сазревању седиментне органске супстанце, вредност параметра C₂₉αααS/C₂₉αααR расте до равнотежне вредности од 1,08-1,22 (Seifert, Moldowan, 1981, 1986), што при нормалној брзини загревања седимената одговара рефлексiji витринита од око 0,80 %. Такође, конфигурација водоника на C-14 и C-17 мења се из αα у ββ, тако да вредност параметра C₂₉αββR/C₂₉αααR = C₂₉5α(H)14β(H)17β(H)20R-стеран/C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)20R-стеран расте до равнотежне вредности од 2,03-2,45 (Seifert, Moldowan, 1981, 1986). Овај параметар спорије достиже своју равнотежну вредност од параметра C₂₉αααS/C₂₉αααR, тако да има бољу применљивост на већем степену зрелости органске супстанце, тј. до рефлексije витринита од око 0,95 %, при нормалној брзини загревања седимената.

При том, $C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20S$ и $C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -стерани имају сличну термичку стабилност, док су изомери $C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S$ и $C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R$ знатно стабилнији од њих (van Graas et al., 1982).

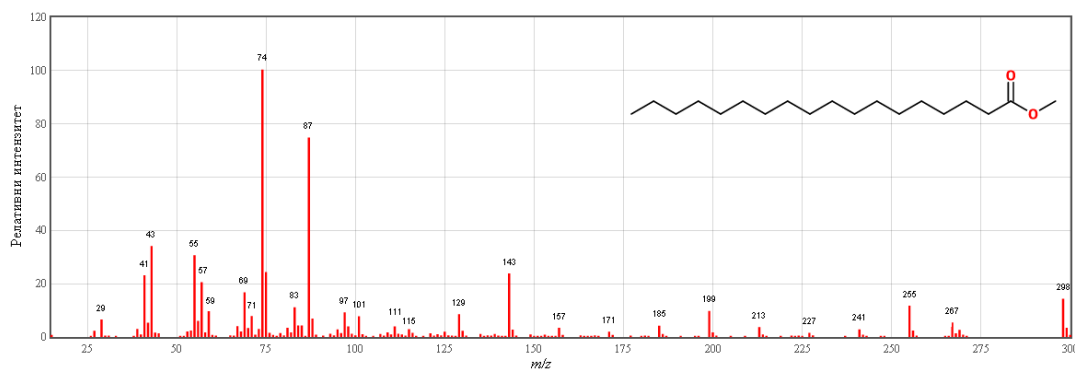
Диастерани настају катализованом преображајем стерола током дијагенезе, у присуству минерала глина – монтморионита или илита (Rubinstein et al., 1975). Међутим, при интензивном сазревању органске супстанце (након „нафтног прозора“) у присуству воде, могућа је трансформација стероида у диастеранске прекурсоре и у одсуству минерала глина (Rullkötter et al., 1984; van Kaam-Peters et al., 1998). Диастерани показују већу термичку стабилност од стерана, тако да се однос диастерана и стерана, нпр. изражен кроз параметар $C_{27}\beta\alpha S/C_{27}\alpha\alpha\alpha R = C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20S$ -диастеран/ $C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -стеран, значајно повећава након „нафтног прозора“ (Peters et al., 1990). При сазревању седиментне органске супстанце повећава се и вредност параметра $C_{27}\beta\alpha S/C_{27}\beta\alpha R = C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20S$ -диастеран/ $C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20R$ -диастеран, до равнотежне вредности од око 1,5 (Mackenzie et al., 1980).

2.5.1.5. Метил- и етил-естри масних киселина

Масне киселине изграђују бројна биолошки важна једињења: гликолипиде и фосфолипиде, који су главни састојци ћелијских мембрана код еукариота и еубактерија, односно широко распрострањене триглицериде, који представљају енергетске резерве код еукариотских организама. Дуголанчане *n*-алканске киселине су главне компоненте епикутикуларних воскова сувоземних биљака (Rieley et al., 1991). Сувоземне биљке производе и средњеланчане C_{12} - C_{16} *n*-алканске киселине, али оне нарочито преовлађују у липидима алги (Cranwell et al., 1987). Често се запажа висока обилност палмитинске и стеаринске киселине у односу на остале масне киселине; оне могу да буду индикатор недавне микробиолошке активности, али и индикатор контаминације код неправилно чуваних узорака (Peters et al., 2005a).

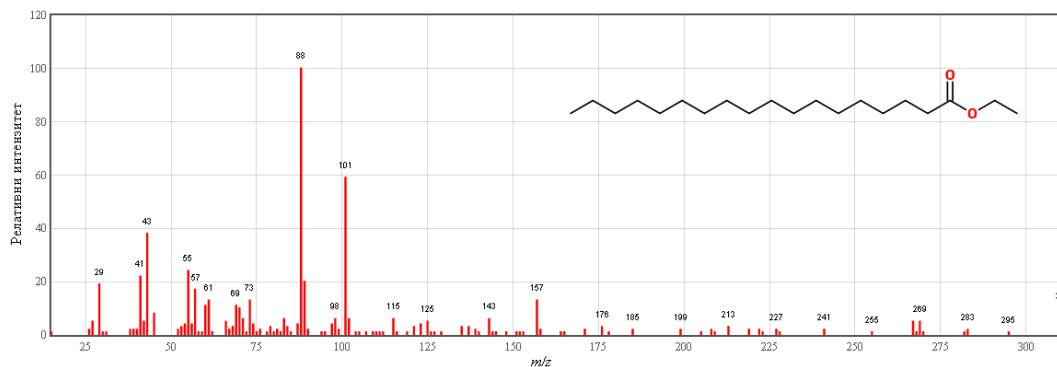
Карактеристични јон у масеном спектру метил-естара масних киселина је $m/z = 74$. Он одговара фрагменту $CH_3-O-C(=CH_2)-OH^+$, који настаје раскидањем везе на β -угљениковом атому (у односу на естарску везу) и Мек Лафертијевим

(McLafferty) премештањем γ -водоника на карбонилни кисеоник. Поред њега је веома изражен и јон $m/z = 87$. Он настаје простим раскидањем везе на γ -угљениковом атому, тј. одговара фрагменту $\text{CH}_3\text{-O-CO-CH}_2\text{CH}_2^+$. Молекулски јон метил-естара масних киселина је релативно стабилан. На слици 6 приказана је структура и масени спектар једног метил-естра. Релативна обилност ових једињења одређује се из хроматограма јона $m/z = 74$.



Слика 6. Структура и масени спектар метил-стеарата
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 291013).

Карактеристични јон у масеном спектру етил-естара масних киселина је $m/z = 88$. Он одговара фрагменту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-C(=CH}_2\text{)-OH}^+$, који настаје раскидањем везе на β -угљениковом атому и Мек Лафertiјевим премештањем γ -водоника на карбонилни кисеоник. Поред њега је веома изражен и јон $m/z = 101$, који настаје простим раскидањем везе на γ -угљениковом атому, па одговара фрагменту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{CH}_2^+$. Молекулски јон етил-естара масних киселина умерено је стабилан. На слици 7 приказана је структура и масени спектар једног етил-естра. Релативна обилност ових једињења одређује се из хроматограма јона $m/z = 88$.



Слика 7. Структура и масени спектар етил-стеарата
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 23294).

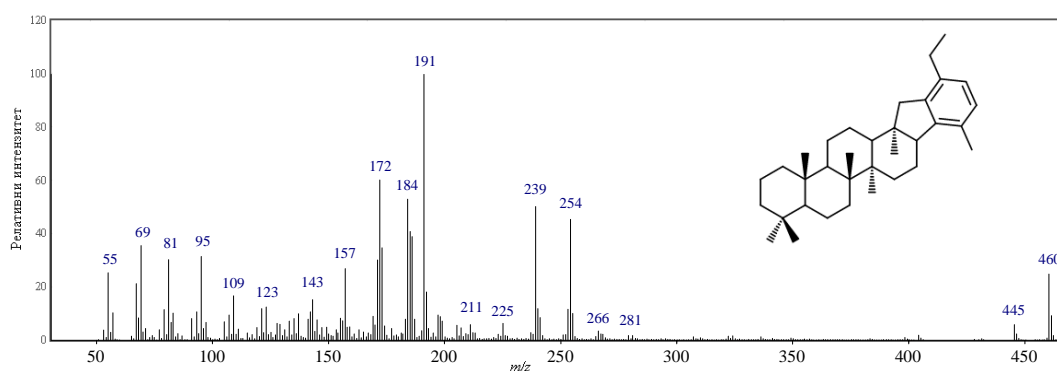
Органске киселине могу да се ослободе разлагањем керогена (Mackenzie et al., 1983) и награде естарска једињења. Између расподела *n*-алкана и *n*-алканских киселина у нафтама постоји извесна сличност, која упућује на њихову међусобну генетску везу (Barakat, Rulkötter, 1995; El-Sabagh, Al-Dhaffer, 2000; Koike et al., 1992). Термичко разлагање естара виших масних киселина завршава се пре „нафтног прозора“; у том процесу настају алкени и карбоксилне киселине (Alexander et al., 1992, 1997), а на температурама већим од 140 °C долази и до декарбоксилације масних киселина (Carothers, Kharaka, 1978).

2.5.1.6. Бензохопани

Бензохопани настају циклизацијом и ароматизацијом хопаноидних прекурсора. Најраспрострањенија једињења бензохопанске структуре су бензохопани циклизовани на C-20 (Hussler et al., 1984a,b), а постоје и бензохопани циклизовани на C-16 (Schaeffer et al., 1995) и C-30 (Cong et al., 2014).

Бензохопани циклизовани на C-20 су изграђени од четири шесточлана прстена (A, B, C и D), једног петочланог (E) и једног ароматичног прстена (F), а за угљеников атом C-32 везан је бочни алкил-низ. Карактеристични јон у масеном спектру је $m/z = 191$, који одговара фрагменту састављеном од прстенова A и B. За бензохопане циклизоване на C-20 својствени су и јони са релативним масама $211+14\cdot(n-32)$ и $226+14\cdot(n-32)$, где је *n* број угљеникових атома у молекулу бензохопана. Ови јони одговарају фрагментима састављеним од прстенова D, E и

F, а међусобно се разликују за једну метил-групу. Поред њих, висока је обилност јона $144+14\cdot(n-32)$ и $156+14\cdot(n-32)$ (n је број угљеникових атома у молекулу бензохопана); ови јони одговарају фрагментима састављеним од прстенова E и F, а међусобно се разликују за један угљеников атом. Молекулски јон је релативно стабилан, а у масеном спектру је израженији од $(M-15)^+$ јона. На слици 8 приказана је структура и масени спектар једног бензохопана циклизованог на C-20, а релативна обилност ових једињења одређује се из хроматограма јона $m/z = 191$.



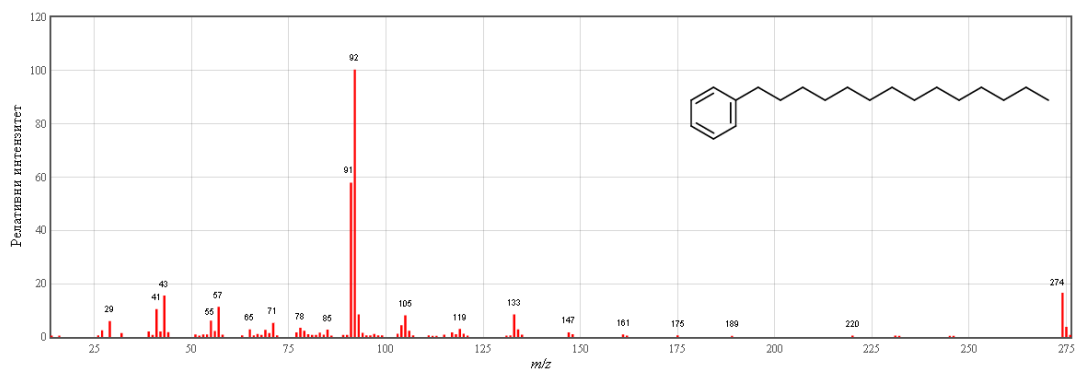
Слика 8. Структура и масени спектар C_{34} бензохопана циклизованог на C-20 (напомена: спектар нативног једињења из узорка угља).

Бензохопани показују умерену термичку стабилност, тако да њихов садржај у седиментима нагло опада тек при вредностима рефлексације витринита већим од 0,97 % (Tian et al., 2013).

2.5.1.7. *n*-Алкилбензени

n-Алкилбензени могу да настану циклизацијом и ароматизацијом дуголанчаних структура, као што су више масне киселине и виши масни алкохоли, а у већим количинама се ослобађају при термичкој разградњи керогена (Peters et al., 2005a). Међутим, деривати ових једињења се користе као сурфактанти (нпр. алкилбензенсулфонати из детерџента за веш), тако да њихово присуство у геолошким узорцима може да буде последица антропогене контаминације (Harvey et al., 1985).

n-Алкилбензени садрже један ароматични прстен и за њега везан *n*-алкил-низ. Карактеристични јони у масеном спектру су $m/z = 91$, који настаје раскидањем везе на α -угљениковом атому, и $m/z = 92$, који настаје накнадним захватом H радикала. Молекулски јон им је умерено стабилан. На слици 9 приказана је структура и масени спектар једног *n*-алкилбензена, а релативна обилност ових једињења одређује се из хроматограма јона $m/z = 92$ или 91 .

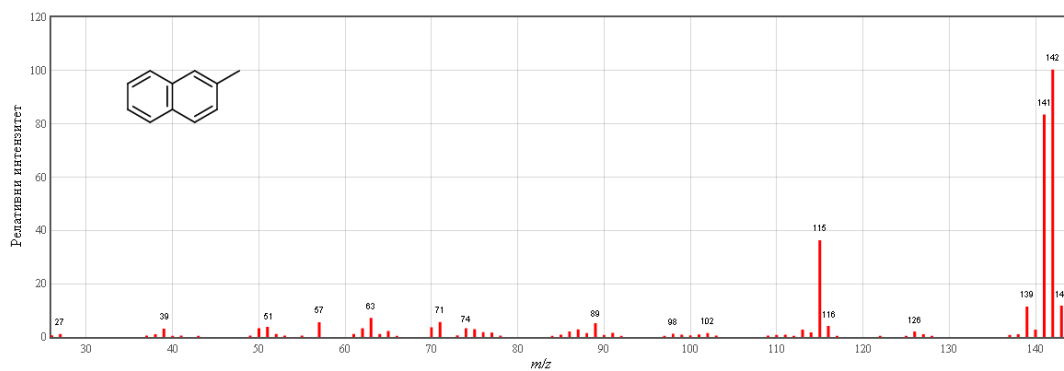


Слика 9. Структура и масени спектар *n*-тетрадецилбензена (NIST Mass Spec Data Center; бр. 13246).

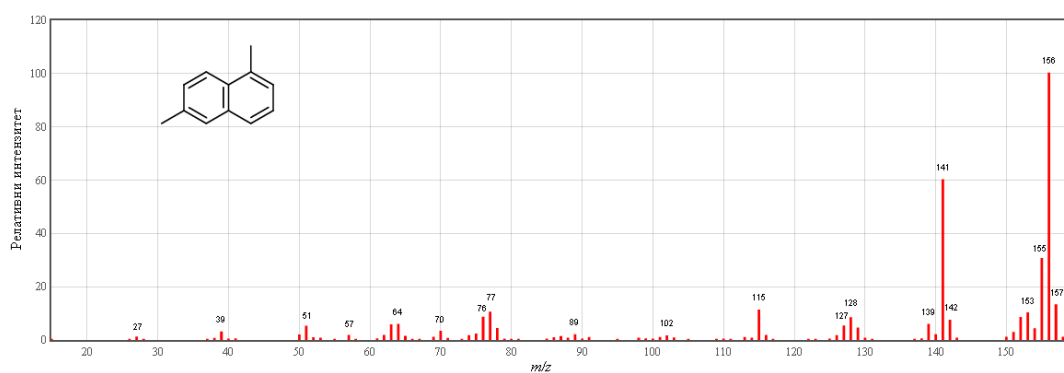
2.5.1.8. Алкилнафталени

Алкилнафталени су класа дицикличних ароматичних једињења, широко распрострањених у седиментној органској супстанци; тако се њихов садржај у нафтама креће до 10 % (Головко и др., 2002). Највећа количина ових једињења настаје при термичкој разградњи керогена. Нека од њих су присутна у живом свету, нпр. кадален (1,6-диметил-4-(1-метилетил)-нафтален), који се јавља у смолама сувоземних биљака (Weiss, Edwards, 1980), а бројни алкилнафталени могу да настану дефункционализацијом и ароматизацијом биолошких терпеноида.

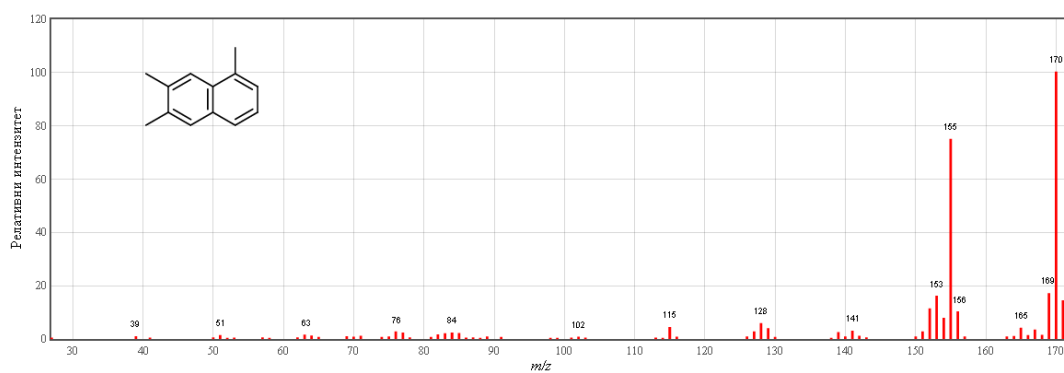
Два кондензована ароматична прстена чине структуру алкилнафталена врло стабилном, тако да је код метил-, диметил- и триметилнафталена молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слике 10-12). Код метилнафталена (MN) изражени су и јони $m/z = 141$, тј. $(M-H)^+$ јон и $m/z = 115$, који одговара инденској структури насталој контракцијом једног од нафталенских прстенова ретро-Дилс-Алдеровим (Diels-Alder) механизмом.



Слика 10. Структура и масени спектар 2-метилнафталена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 291510).



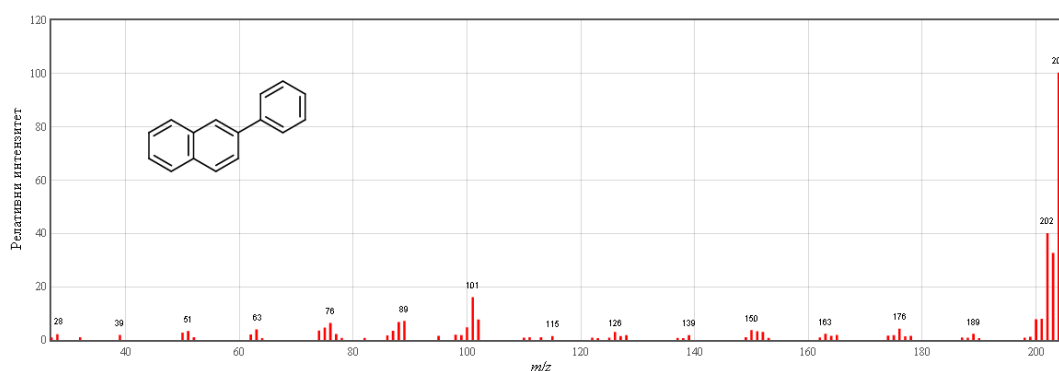
Слика 11. Структура и масени спектар 1,6-диметилнафталена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 230548).



Слика 12. Структура и масени спектар 1,6,7-триметилнафталена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 229746).

Код диметил- (DMN) и триметилнафталена (TMN) изражени су и (M-15)⁺ јони. Због фрагментације етил-групе, јон (M-15)⁺ је код етилнафталена израженији од молекулског јона. Релативна обилност алкилнафталена одређује се из хроматограма јона $m/z = 142, 156$ и 170 .

И структура фенилнафталена (PhN) је веома стабилна. Молекулски јон M⁺ је истовремено најобилнији јон у масеном спектру, а уочљиви су и јони (M-1)⁺, (M-2)⁺ и (M-2)²⁺ јон, тј. $m/z = 101$ (слика 13). Релативна обилност фенилнафталена одређује се из хроматограма јона $m/z = 204$.



Слика 13. Структура и масени спектар 2-фенилнафталена (NIST Mass Spec Data Center; бр. 113420).

Матурациони параметри се код алкилнафталена углавном заснивају на изомеризацији алкил-група. Оне могу да се одвијају и унутар керогенских структура, али су ти процеси ипак знатно бржи на слободним молекулима (Radke, 1987; Radke et al., 1982b; van Aarssen et al., 1999). До сада је дефинисан веома велики број алкилнафталенских матурационих параметара. У овој дисертацији, матурационе промене на испитиваним узорцима су анализирани на основу вредности следећих параметара:

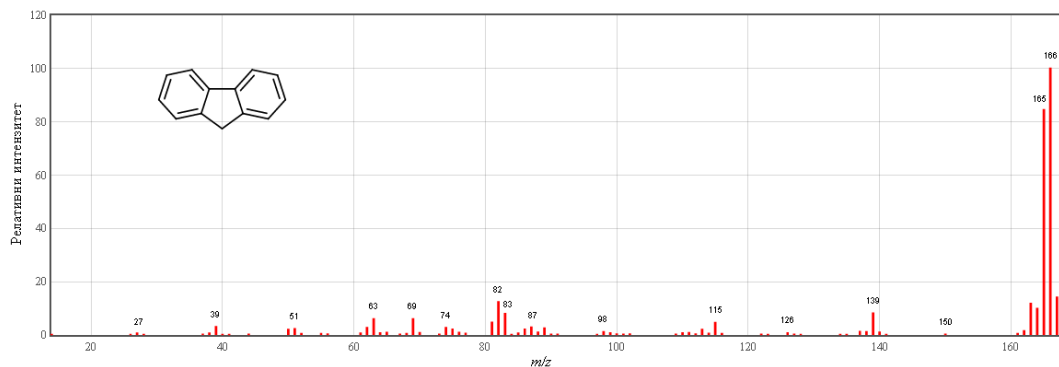
- $DNR\ 1 = (2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN})/1,5\text{-DMN}$ (Radke et al., 1982a);
- $DMNR = (2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN})/(1,4\text{-DMN} + 1,5\text{-DMN} + 1,6\text{-DMN} + 2,3\text{-DMN} + 2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN})$ (Yawanarajah, Kruge, 1994);
- $DNr_x = (2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN})/1,6\text{-DMN}$ (Ahmed, George, 2004);
- $TNR\ 1 = 2,3,6\text{-TMN}/(1,3,5\text{-TMN} + 1,4,6\text{-TMN})$ (Alexander et al., 1985);

- $TNR\ 2 = (1,3,7-TMN + 2,3,6-TMN)/(1,3,5-TMN + 1,3,6-TMN + 1,4,6-TMN)$ (Radke et al., 1986);
- $TMNR = 1,3,7-TMN/(1,2,5-TMN + 1,3,7-TMN)$ (van Aarssen et al., 1999) и
- $PhNR = 2-PhN/1-PhN$ (Marynowski et al., 2001).

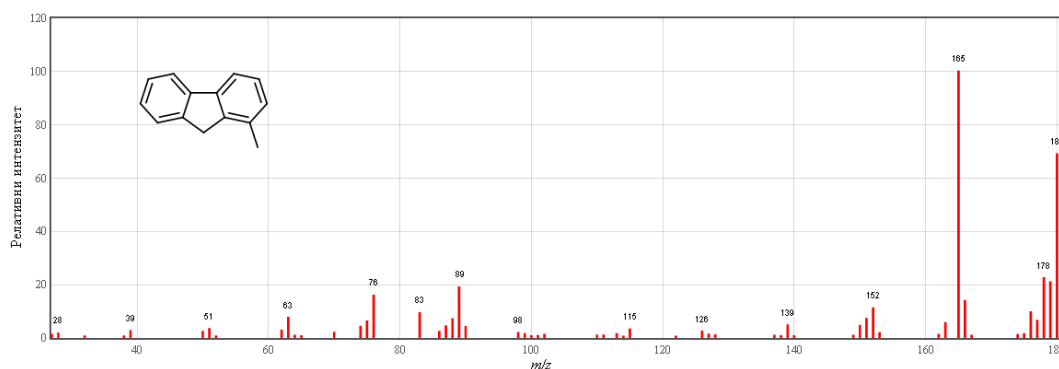
2.5.1.9. Алкилфлуорени

Алкилфлуорени представљају класу трицикличних ароматичних угљоводоника која је широко распрострањена у природи, али у релативно ниским концентрацијама. Присутни су у седиментним стенама и нафтама (Hallett et al., 1983; Rovere et al., 1983), али се јављају и као производи антропогеног загађења, при непотпуном сагоревању фосилних горива и биљне биомасе (Behumer, Hites, 1984; Ramdahl, Becher, 1982; Schirmer et al., 1984). С обзиром да се формирају при пиролизи керогена (нпр. van Graas et al., 1981) и немају директне биолошке прекурсоре, највеће количине алкилфлуорена највероватније настају термичком разградњом керогена.

Кондензована структура флуорена (F) веома је стабилна, тако да је молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слика 14). Висока је обилност $(M-1)^+$ јона, што није карактеристично за несупституисане полицикличне ароматичне угљоводонике. Она је последица лаког одвајања H^+ радикала од sp^3 хибридизованог угљениковог атома C-9. Знатно нижу стабилност имају M^{2+} и $(M-2)^{2+}$ јони ($m/z = 83$ и 82). Код метилфлуорена (MF), јон $(M-15)^+$ је нешто стабилнији од молекулског јона (слика 15). Релативна обилност флуорена одређује се из хроматограма јона $m/z = 166$ или 165 , а метилфлуорена из хроматограма јона $m/z = 180$ или 165 .



Слика 14. Структура и масени спектар флуорена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 228672).

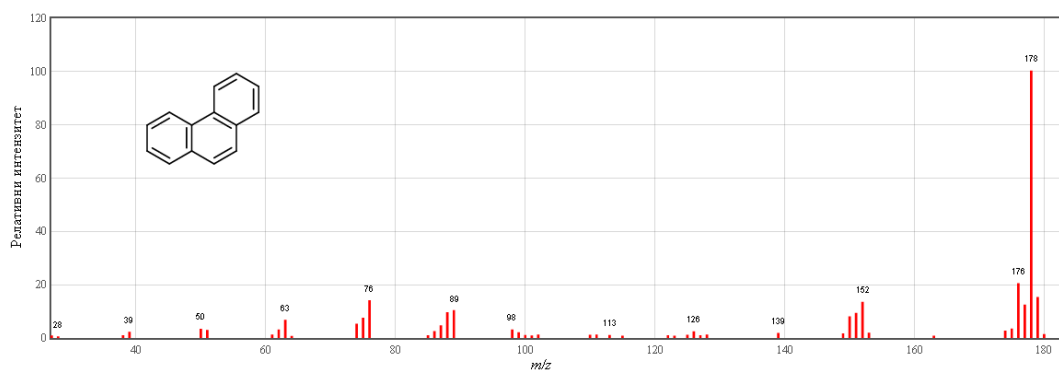


Слика 15. Структура и масени спектар 1-метилфлуорена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 113291).

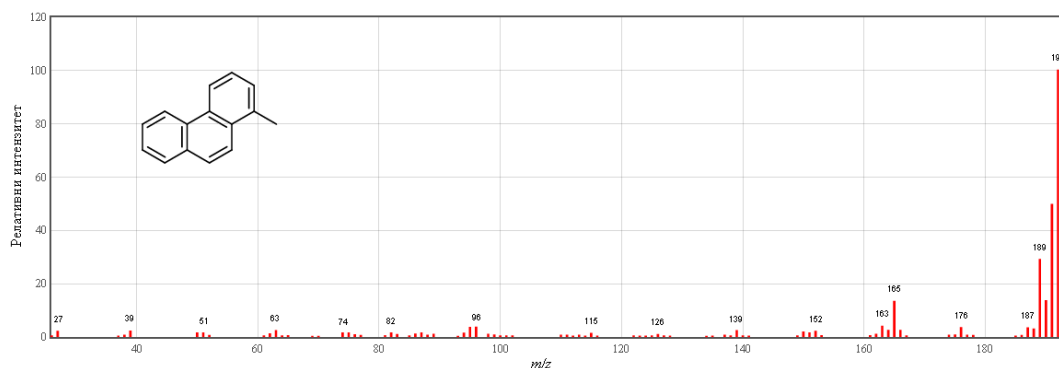
2.5.1.10. Алкилфенантрени

Алкилфенантрени су широко распрострањена класа ароматичних једињења у седиментној органској супстанци, од великог значаја у органско-геохемијским истраживањима. Они могу да настану дефункционализацијом и ароматизацијом биолошких терпеноида и стероида; нпр. ретен (1-метил-7-(1-метилетил)-фенантрен) је структурно сродан дитерпеноидима из смола сувоземних биљака (Simoneit, 1986). Међутим, највећа количина алкилфенантрена се ствара при катагенетским трансформацијама керогена (Ishiwatari, Fukushima, 1979; Radke, 1987).

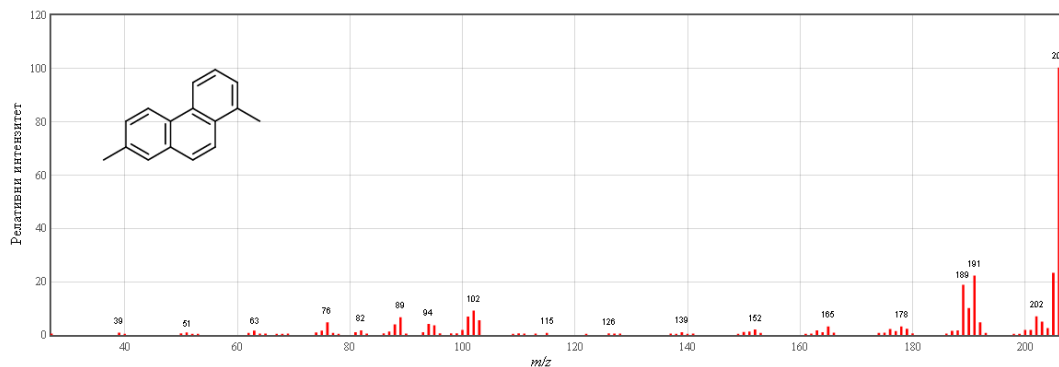
Структура алкилфенантрена са три ортокондензована ароматична прстена чини ове молекуле веома стабилним, тако да је код фенантрена (P), метилфенантрена (MP) и диметилфенантрена (DMP) молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слике 16-18). Деметилувани јон практично није присутан код метилфенантрена, код диметилфенантрена је слабо изражен, а код етилфенантрена (EP) је обилнији од молекулског јона. Релативна обилност алкилфенантрена одређује се из хроматограма јона $m/z = 178, 192$ и 206 .



Слика 16. Структура и масени спектар фенантрена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 113931).



Слика 17. Структура и масени спектар 1-метилфенантрена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 155122).



Слика 18. Структура и масени спектар 1,7-диметилфенантрена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 243624).

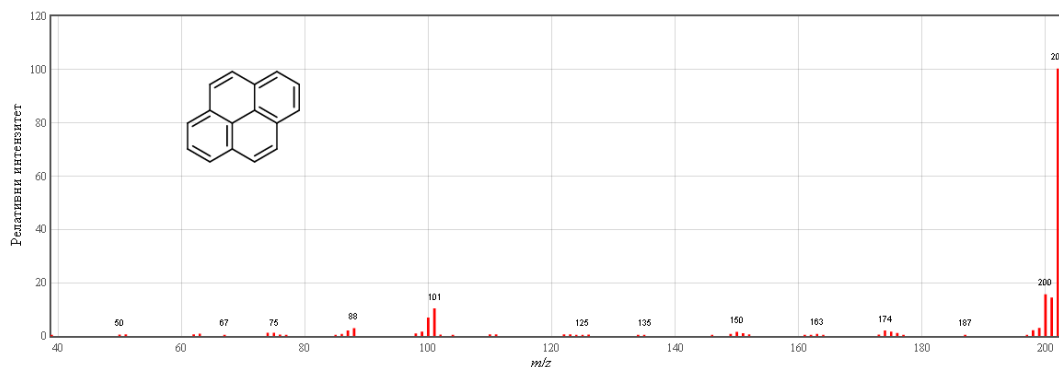
Матурациони параметри се код алкилфенантрена заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима. До сада је дефинисан веома велики број алкилфенантренских матурационих параметара. У овој дисертацији, матурационе промене на испитиваним узорцима су анализирани на основу вредности следећих параметара:

- $MPI\ 1 = 1,5 \cdot (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)$ (Radke et al., 1982b);
- $MPI\ 3 = (2-MP + 3-MP)/(1-MP + 9-MP)$ (Radke, 1987);
- $MPDF = (2-MP + 3-MP)/(1-MP + 2-MP + 3-MP + 9-MP)$ (Kvalheim et al., 1987);
- $R_c(MPI\ 1) = 0,9 \cdot (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP) + 0,37$ (Radke, Welte, 1983);
- $DMPI\ 1 = 4 \cdot (2,6-DMP + 2,7-DMP + 3,5-DMP + 3,6-DMP + 1-EP + 2-EP + 9-EP)/(P + 1,3-DMP + 1,6-DMP + 1,7-DMP + 2,5-DMP + 2,9-DMP + 2,10-DMP + 3,9-DMP + 3,10-DMP)$ (Radke et al., 1982b);
- $DMPI\ 2 = (2,6-DMP + 2,7-DMP + 3,5-DMP)/(1,3-DMP + 1,6-DMP + 2,5-DMP + 2,9-DMP + 2,10-DMP + 3,9-DMP + 3,10-DMP)$ (Radke et al., 1982a);
- $PAI\ 1 = \Sigma(MP)/P$ (Ishiwatari, Fukushima, 1979) и
- $PAI\ 2 = \Sigma(EP, DMP)/P$ (Ishiwatari, Fukushima, 1979).

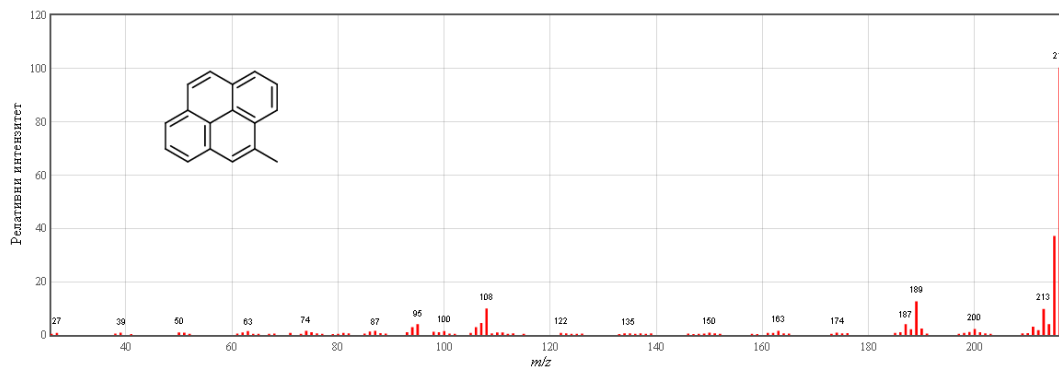
2.5.1.11. Алкилпирени

Алкилпирени су класа перикондензованих тетрацикличних ароматичних угљоводоника, која се пре свега сврстава у групу пирогених супстанци. У значајним количинама настају непотпуним сагоревањем фосилних горива и дрвне биомасе, па тако настају и при шумским пожарима; важни су састојци катрана дрвеног и каменог угља (Page et al., 1999). Ван директног утицаја антропогеног загађења, пирогена ароматична једињења представљају свега неколико процента укупних полицикличних ароматичних угљоводоника у седиментној органској супстанци (Peters et al., 2005b). Међутим, алкилпирени су ипак редовни састојци нафте и битумена седиментних стена (Fang et al., 2015; Popl et al., 1974). Коинјектирањем аутентичних стандарда, Fang et al. (2015) су утврдили тачне ретенционе индексе метилпирена (МПу), кориговали неисправну идентификацију изомера 2-МПу и 4-МПу (која је била у употреби већ неколико десетина година, нпр. код Garrigues et al. (1988)) и потврдили значај алкилпирена у органско-геохемијским истраживањима.

Структура алкилпирена са четири перикондензована ароматична прстена је изузетно стабилна, тако да је код пирена (Пу) и метилпирена молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слике 19 и 20). Знатно нижу стабилност има M^{2+} јон. Деметилувани јон практично није присутан код метилпирена. Релативна обилност алкилпирена одређује се из хроматограма јона $m/z = 202$ и 216 .



Слика 19. Структура и масени спектар пирена (NIST Mass Spec Data Center; бр. 227992).



Слика 20. Структура и масени спектар 4-метилпирена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 155268).

Мали број матурационих параметара је дефинисан на основу расподела и обилности алкилпирена. Као и код других полицикличних ароматичних угљоводоника, они се заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима. У овој дисертацији, матурационе промене на испитиваним узорцима анализирани су на основу вредности следећих алкилпиренских параметара:

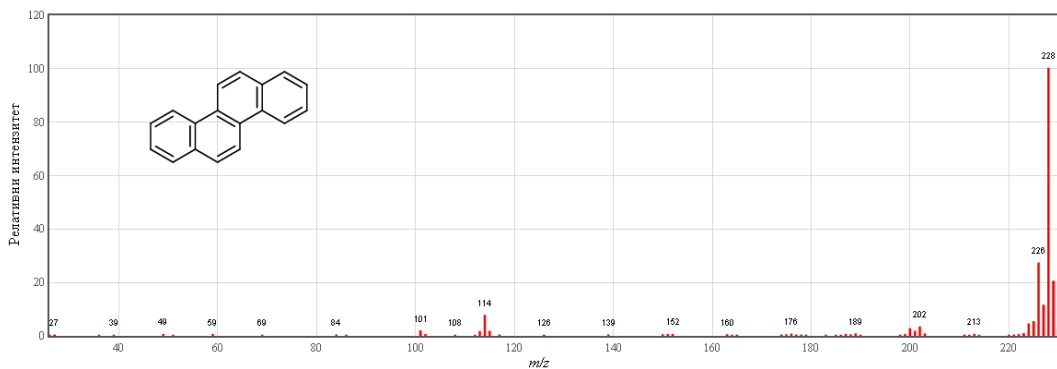
- $MPYR = 2-MPy / (1-MPy + 2-MPy)$ (Krüge, 2000);
- $MPyI\ 1 = 3 \cdot 2-MPy / (Py + 1-MPy + 4-MPy)$ (Garrigues et al., 1988) и
- $MPyI\ 2 = 2-MPy / (1-MPy + 4-MPy)$ (Garrigues et al., 1988).

2.5.1.12. Алкилхризени

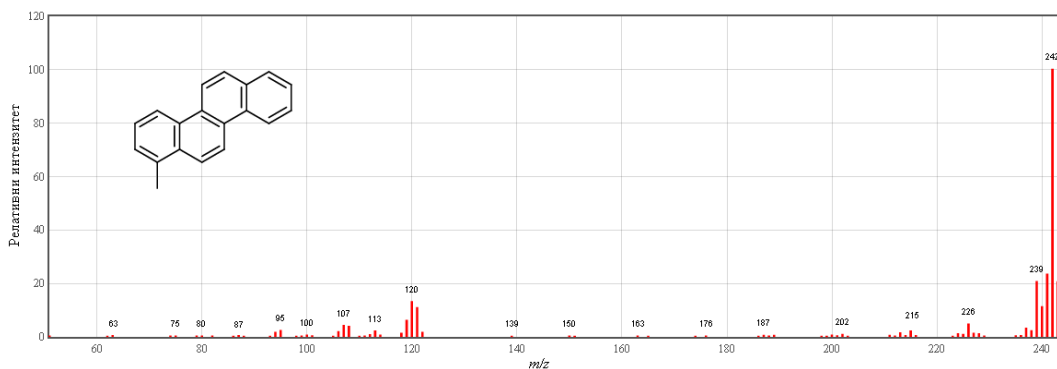
Алкилхризени припадају класи ортокондензованих тетрацикличних ароматичних угљоводоника. Значајни су састојци нафте и битумена седиментних стена, у којима су откривени још средином XX века (Moore et al., 1953). Највећа количина алкилхризена се ствара при катагенетским трансформацијама керогена, али они могу да настану и у току дијагенезе од биолошких прекурсора (Killops, Massoud, 1992). Један од тих механизма је ароматизација прстенова A-D и деградација прстена E код хопаноида (Borrego et al., 1997a).

Алкилхризени имају изузетно стабилну структуру изграђену од четири ортокондензована ароматична прстена, тако да им је молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слике 21 и 22). Знатно нижу стабилност има M^{2+} јон код

хризена (C), односно $(M-2)^{2+}$ јон код метилхризена (MC). Деметиловани јон код метилхризена практично није присутан. Релативна обилност алкилхризена одређује се из хроматограма јона $m/z = 228$ и 242 .



Слика 21. Структура и масени спектар хризена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 149624).



Слика 22. Структура и масени спектар 1-метилхризена
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 250337).

Мали број матурационих параметара је дефинисан на основу расподела и обилности алкилхризена. Као и код других полицикличних ароматичних угљоводоника, они се заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима. У овој дисертацији, матурационе промене на испитиваним узорцима су анализирани на основу вредности следећих алкилхризенских параметара:

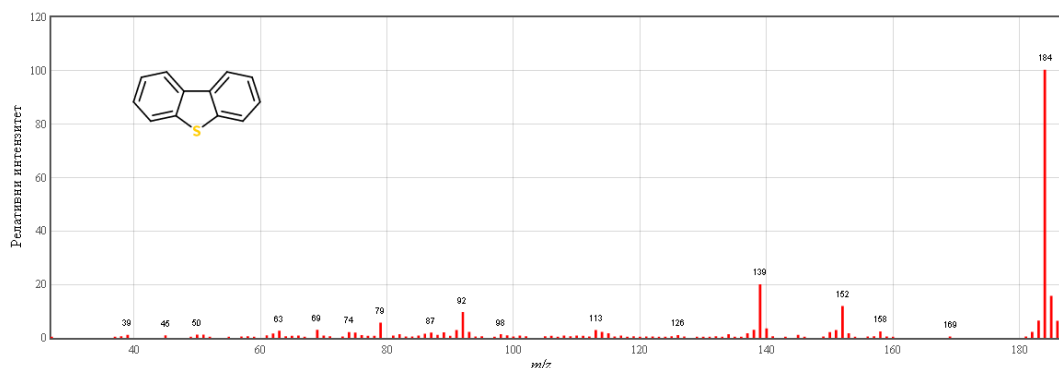
- $MCI\ 1 = 1,5 \cdot (2-МС + 3-МС)/(C + 1-МС + 4-МС + 5-МС + 6-МС)$ (Garrigues et al., 1988);
- $MCI\ 2 = (2-МС + 3-МС)/(1-МС + 4-МС + 5-МС + 6-МС)$ (Garrigues et al., 1988) и
- $MCHR = 2-МС/(1-МТр + 1-МС + 2-МС + 4-МС + 6-МС)$
(1-МТр – 1-метилтрифенилен; модификовано према Krüge (2000)).

2.5.1.13. Алкилдибензотиофени

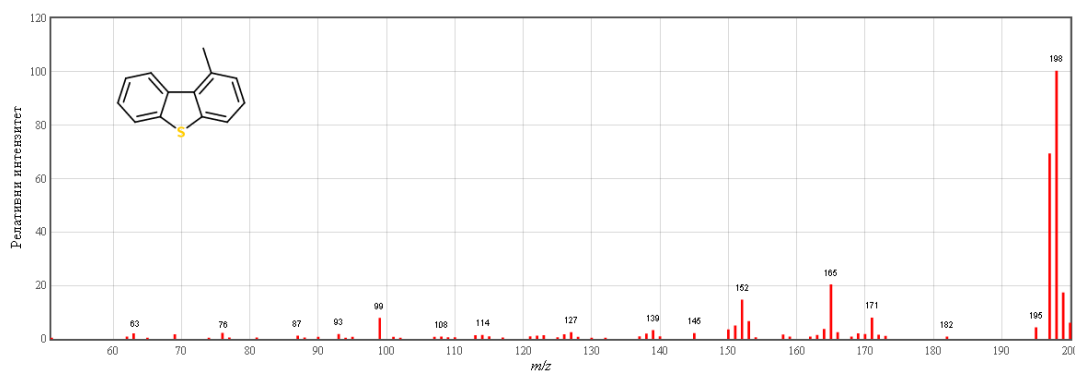
Сумпор је веома важан елемент у седиментној органској супстанци. У нафтама и битуменима он је најзаступљенији елемент после угљеника и водоника, где се јавља у сумпорним ароматичним једињењима као што су бензотиофен, дибензотиофен, бензонафтотиофени и њихови алкил-деривати (Li et al., 2012). Ова једињења немају директне биолошке прекурсоре. Њихов настанак је везан за реакције сумпора или водоник-сулфида са органском супстанцом у седиментима, на повишеним температурама (Douglas, Mair, 1965). То је и експериментално показано синтезом дибензотиофена и метилдибензотиофена реакцијом бифенила, односно метилбифенила са сумпором (Xia, Zhang, 2002). За ослобађање алкилдибензотиофена из керогенских структура током катагенезе потребно је мање енергије него за ослобађање ароматичних угљоводоника (Waples, 1985), а присуство дибензотиофена и алкилдибензотиофена утврђено је у бројним узорцима нафте, угљева и седиментних стена (нпр. Radke, Willsch, 1994; Santamaria-Orozco et al., 1998).

Структура алкилдибензотиофена са два ароматична прстена кондензована са тиофенским прстеном чини ове молекуле врло стабилним, тако да је код дибензотиофена (DBT) и метилдибензотиофена (MDBT) молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слике 23 и 24). У масеном спектру дибензотиофена уочљив је и јон $m/z = 152$, који настаје одласком сумпора из молекулског јона; јон $m/z = 139$ настаје сукцесивним губитком угљеник-моносулфида и радикала H[•] из молекулског јона. Код метилдибензотиофена није присутан деметилувани јон, већ прво долази до губитка радикала H[•] ($m/z = 197$), а фрагментација даље може да се настави губитком сумпора ($m/z = 165$), губитком

етина ($m/z = 171$) или sukcesивним губитком CS и H ($m/z = 152$; Herrera et al., 2009). Релативна обилност алкилдибензотиофена одређује се из хроматограма јона $m/z = 184$ и 198.



Слика 23. Структура и масени спектар дибензотиофена (NIST Mass Spec Data Center; бр. 408598).



Слика 24. Структура и масени спектар 1-метилдибензотиофена (NIST Mass Spec Data Center; бр. 326053).

Као и код полицикличних ароматичних угљоводоника, матурациони параметри код алкилдибензотиофена се заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима. У органско-геохемијским истраживањима се користи релативно мали број алкилдибензотиофенских матурационих параметара, зато што при рутинској GC-MS анализи дибензотиофен коелуира са нафтотиофенима, а 1-MDBT коелуира са 3-MP (Garrigues et al., 1988; Radke, 1987). У овој дисертацији,

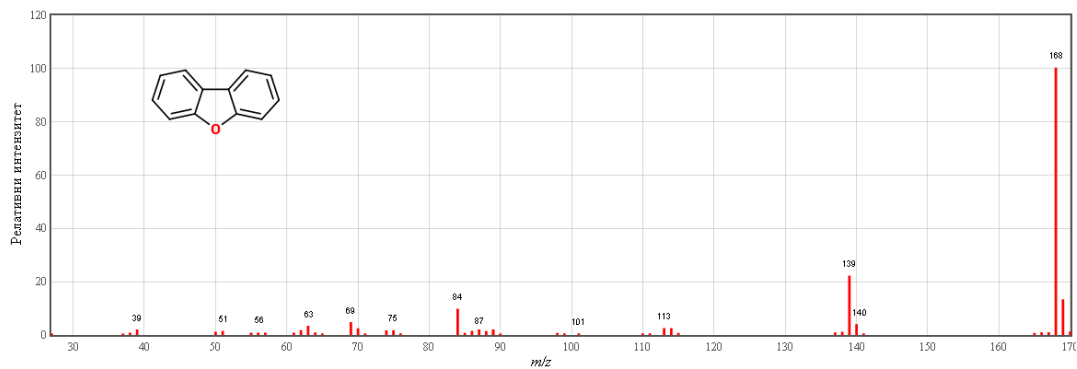
матурационе промене на испитиваним узорцима анализирани су на основу вредности следећих параметара:

- $\text{MDBTR} = 4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$ (Radke et al., 1986);
- $R_c(\text{MDBTR}) = 0,2633 \cdot \ln(4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}) + 0,9034$ (Dzou et al., 1995) и
- $\text{DBT}/\Sigma(\text{MDBT}) = \text{DBT}/(1\text{-MDBT} + 2\text{-MDBT} + 3\text{-MDBT} + 4\text{-MDBT})$.

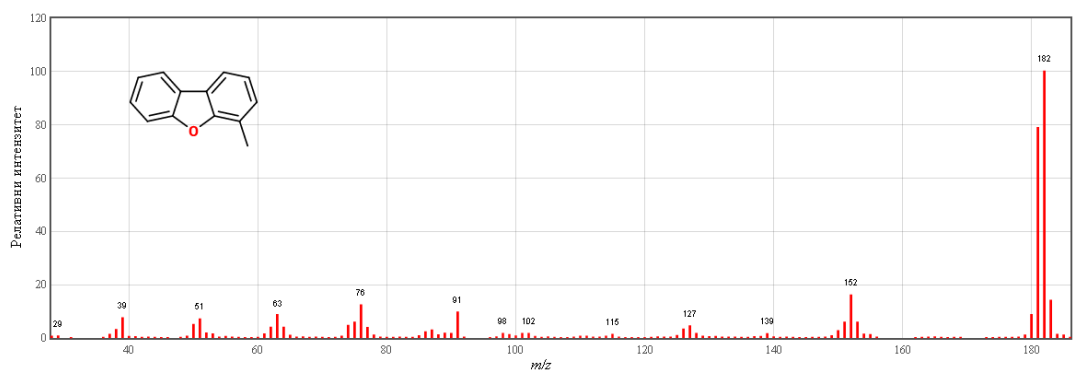
2.5.1.14. Алкилдибензофурани

Дибензофуранске јединице изграђују значајан део керогенских структура камених угљева. На ту појаву је указало селективно оксидационо разлагање угљева (Hayatsu et al., 1978), као и стварање великих количина кисеоничних хетероцикличних једињења при производњи катрана каменог угља (Karr et al., 1967; Lang, Eigen, 1967). Метилдибензофурани обично преовлађују над метилдибензотиофенима у битуменима угљева са рефлексijом витринита између 0,7 и 1,7 % (Radke et al., 1982a). Сматра се да је кисеоник у алкилдибензофуранима, ослобођеним при катагенетском разлагању керогена, углавном наслеђен из биолошких прекурсора керогена (Radke et al., 2000). Неке врсте лишажева су способне да синтетишу дибензофуранске структуре (Marynowski et al., 2001; Radke et al., 2000).

Структура алкилдибензофурана са два ароматична прстена кондензована са фуранским прстеном чини ове молекуле врло стабилним, тако да је код дибензофурана (DBFu) и метилдибензофурана (MDBFu) молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слике 25 и 26). У масеном спектру дибензофурана уочљиви су и јони M^{2+} ($m/z = 84$) и $m/z = 139$, који настаје сукцесивним губитком угљеник-моноксида и радикала H^\cdot из молекулског јона. Код метилдибензофурана није присутан деметилувани јон, али јесте $(\text{M-H})^+$, тј. $m/z = 181$, који сукцесивним губитком угљен-моноксида и још једног H^\cdot радикала даје јон $m/z = 152$. Релативна обилност алкилдибензофурана одређује се из хроматограма јона $m/z = 168$ и 182 .



Слика 25. Структура и масени спектар дибензофурана
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 228192).



Слика 26. Структура и масени спектар 4-метилдибензофурана
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 30279).

Као и код алкилдибензотиофена и полицикличних ароматичних угљоводоника, матурациони параметри код алкилдибензофурана се заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима. У овој дисертацији, матурационе промене на испитиваним узорцима анализирани су на основу вредности параметра $DBFu/\Sigma(MDBFu) = DBFu/(1-MDBFu + 2-MDBFu + 3-MDBFu + 4-MDBFu)$.

2.5.2. Асфалтени угља

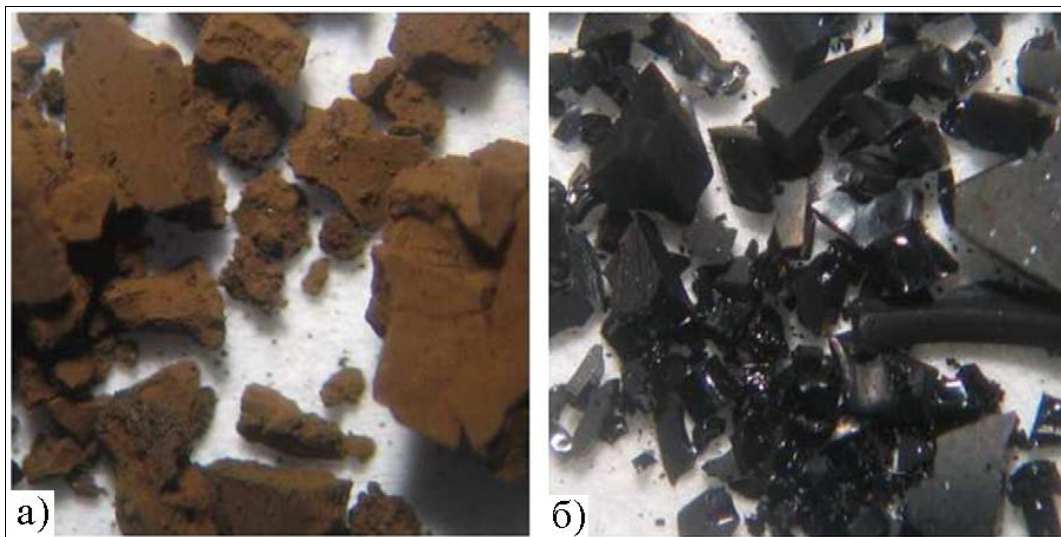
2.5.2.1. Опште карактеристике асфалтена угља

Састојци нафте, битумена угљева и битумена седиментних стена са највећим молекулским масама називају се асфалтенима. У незрелој органској супстанци, нпр. у лигнитима, асфалтени представљају структуре настале дијагенетским процесима. Даљом еволуцијом седимента, они могу да се уграде у веома сложену макромолекулску структуру керогена или делом да претрпе трансформацију у малтене и гас за време катагенезе и метагенезе. Један део асфалтена представља растворне и хемијски измењене делове керогена, ослобођене из макромолекулских структура у току катагенезе.

У битуменима и нафтама се јављају заједно са NSO-једињењима, zasiћеним и ароматичним угљоводонцима, где чине најполарнију и најмање растворну фракцију. Када се изолују из битумена или нафте, асфалтени имају изглед аморфне чврсте супстанце, мрке до црне боје. Веома су крти, са земљастом или сјајном воскастом текстуром. У инертној атмосфери, на вишим температурама не долази до њиховог стапања, већ се термички разарају.

Асфалтени се уобичајено дефинишу као компоненте нафте или битумена растворне у толуену, а нерастворне у *n*-хептану. Ово је оперативна дефиниција, којом није утврђено њихово порекло, састав или структура. Њоме се само поставља оквир за експерименталну процедуру изоловања асфалтена. Шта више, ни избор супстанци за растварање и таложење асфалтена није једнозначан. Постоје и стандардизоване процедуре, као што је ASTM D6560-12 (2012), али већина органско-геохемијских лабораторија користи сопствене експерименталне поступке. Тако се за суспензију битумена или нафте користе толуен, бензен, хлороформ, дихлорметан и други растварачи, а за таложење асфалтена *n*-хептан, *n*-хексан, *n*-пентан или петрол-стар. У лабораторијској процедури изоловања асфалтена, поред врсте растварача треба да буду дефинисани и масени (или запремински) односи растварача и битумена или нафте, температура на којој се врши суспендовање и таложење, време које мора да протекне пре изоловања асфалтена, метода сепарације (центрифугирање, филтрација) и услови при којима се обавља изоловање (порозност филтера, брзина филтрације, брзина

центрифугирања), пошто сви ови фактори могу да утичу на количину, састав и својства изолованих асфалтена (Theuerkorn et al., 2008). Сама замена *n*-хептана *n*-пентаном доводи до лако уочљивих разлика у боји и текстури изолованих асфалтена (слика 27; Langevin, Argillier, 2016).



Слика 27. Асфалтени исталожени из нафте помоћу *n*-пентана (а) и *n*-хептана (б) (Langevin, Argillier, 2016).

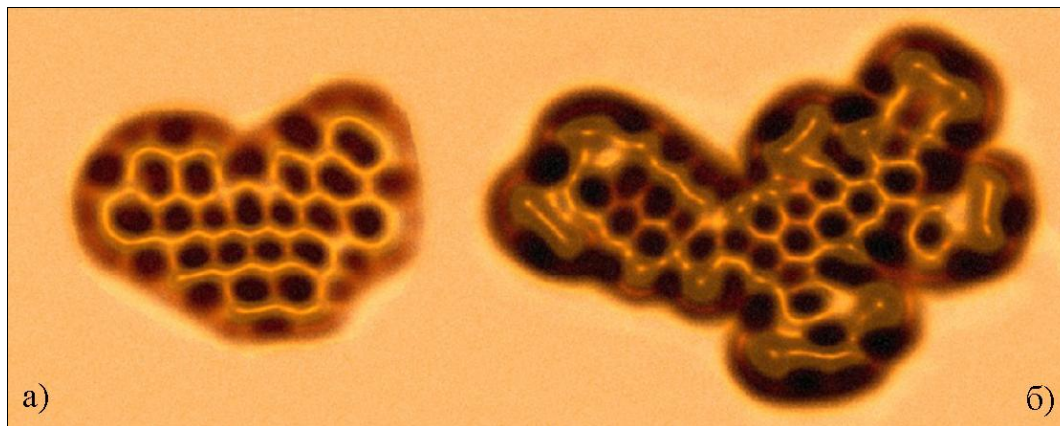
Асфалтени се састоје углавном од угљеника, водоника, сумпора, азота и кисеоника, а садрже и трагове ванадијума и никла (Lewan, 1984). Атомски однос угљеника и водоника износи око 0,8 и зависи од порекла органске супстанце (Peng et al., 1997). Асфалтени су изграђени од поликондензованих ароматичних и хетероатомних структура и периферних алкил-низова. Сумпор се налази претежно у тиюфенским прстеновима, азот у пиролским и пиридинским, кисеоник у карбоксилним и фенолним групама, а ванадијум и никл у порфиринским структурама (Langevin, Argillier, 2016). Због доминантно ароматичне структуре и велике поларности, молекули асфалтена имају тенденцију међусобног привлачења, што доводи до стварања асфалтенских агрегата. Међутим, асфалтенски агрегати не дају одзив при дифракционим експериментима са рендгенским зрацима, што упућује на то да не постоји правилност у слагању полицикличних ароматичних структура и да је унутрашњост агрегата

највероватније неуређена (Langevin, Argillier, 2016), што представља основу за оклудовање (инкапсулацију) мањих молекула у структуре асфалтенских агрегата.

Велике контроверзе су владале последњих неколико деценија по питању релативних молекулских маса асфалтена, од тога да износе неколико стотина, па до тога да могу да иду и до милион. Међутим, велики број истраживача сада наглашава да су релативне молекулске масе асфалтена ретко веће од 1000 (Badre et al., 2006; Groenzin, Mullins, 2000; Hurt et al., 2013; Langevin, Argillier, 2016; Sirota, 2005). Према њиховим закључцима, асфалтенски агрегати су раније погрешно протумачени као појединачни асфалтенски молекули, тако да су и многоструко увећане масе (тј. масе целокупних агрегата) погрешно проглашене за релативне молекулске масе асфалтена. Такође, асфалтени немају много веће молекулске масе од NSO-једињења; шта више, масе и димензије молекула NSO-једињења и асфалтена чине непрекидни низ (Groenzin, Mullins, 2000; Sirota, 2005). Раније су широко била заступљена тумачења да асфалтене у нафтама и битуменима у раствору одржавају NSO-једињења, која имају сличан састав и структуру, али наводно знатно мање молекуле. Sirota (2005) критикује стару „пријемчиву слику“ асфалтенске суспензије у нафти: уређена структура са асфалтенским агрегатима у језгру, потпуно окружена опном NSO-једињења у функцији сурфактанта, и ароматични угљоводоници који штите цео такав систем од доминантних засићених угљоводоника. Очекивано, таква грађа колоидног система се показала нетачном; утврђено је да су асфалтени наноколоидно суспендовани било у нафтама, било у толуенским растворима, тако да сурфактанти (NSO-једињења) нису неопходни да би се одржала наноколоидна суспензија (Mansoori, 2005).

Централни део структуре молекула асфалтена је систем поликондензованих ароматичних прстенова (слика 28; Schuler et al., 2015). На основу овог структурног елемента развијени су модели „острва“ и „архипелага“ за структуру асфалтена. По моделу „острва“, појединачни молекул асфалтена се састоји од једног поликондензованог ароматичног система, са алкил-низовима који се гранају углавном од рубова таквог језгра. По моделу „архипелага“, појединачни молекул асфалтена се састоји од већег броја поликондензованих ароматичних система, међусобно повезаних алифатичним мостовима (Mullins,

Sheu, 1998). Међутим, резултати новијих истраживања указују да молекули са структуром „острва“ преовлађују, а да је број поликондензованих система у молекулу ретко већи од два (Badre et al., 2006; Groenzin, Mullins, 2000; Hurt et al., 2013).



Слика 28. Снимак молекула асфалтена изолованих из угља (а) и нафте (б) под микроскопом атомских сила (изоштрено Лапласовим филтром; Schuler et al., 2015).

У бројним истраживањима је утврђено да асфалтени у угљевима имају мање молекулске масе од асфалтена у нафтама (Groenzin, Mullins, 2000; Hurt et al., 2013; Steedman, 1985). Поредећи структуру асфалтена из угља са структуром асфалтена из нафте, Hurt et al. (2013) су дошли до неколико важних закључака: релативне молекулске масе асфалтена из угљева крећу се од 200 до 800, са просеком од 443 ± 33 ; релативне молекулске масе асфалтена из нафте варирају од 275 до 1500, са просеком од 708 ± 14 ; асфалтени из угљева и нафте имају сличан број кондензованих ароматичних прстенова (у просеку 8); укупан број угљеникових атома у бочним низовима асфалтена из угљева износи свега 3 до 6 (просечно 4 атома), а укупан број угљеникових атома у бочним низовима асфалтена из нафте износи од 6 до 35 (просечно 22 атома). Ако се посматрају молекули сличних маса, асфалтени из угљева имају краће алкил-низове и већа ароматична језгра него асфалтени из нафте.

При испитивањима биодegradованих нафти, асфалтени се често користе за интерпретацију полазних супстрата. Да би се из асфалтенске фракције изоловали или произвели малтени неопходни за даља геохемијска испитивања, асфалтени се подвргавају екстракцији ацетоном (Liao et al., 2006a), пиролизи (Geng, Liao, 2002; Liao et al., 2006a) или благом оксидационом третману (Liao, Geng, 2002; Silva et al., 2008).

2.5.2.2. Пиролиза асфалтена

Као што је претходно објашњено, асфалтени се састоје од поликондензованих ароматичних језгара и периферних алифатичних ланаца. Приликом пиролизе, позиција и врста функционалних група у алифатичним структурама утичу на расподелу добијених производа (Liao et al., 2009). Тако препознавање специфичности производа пиролизе и начина њиховог постанка може да пружи значајне информације о прекурсорским структурама у асфалтенима или керогену (Hartgers et al., 1995). *n*-Алкани и *n*-алкени воде порекло од виших масних киселина и алкохола, који су везани за асфалтенске и керогенске структуре естарским везама; декарбоксилацијом ових веза долази до ослобађања алифатичних ланаца (Kawamura, Ishiwatari, 1985; Saiz-Jimenez, 1995). При том, од естара масних киселина претежно настају *n*-алкани, а од естара масних алкохола *n*-алк-1-ени (Tegelaar et al., 1989). При температурама од 350 до 400 °C у асфалтенима се претежно раскидају C-S везе, а на температурама већим од 400 °C раскидање C-C веза постаје доминантно (Zhao et al., 2001). Због резонантне стабилизације, ароматични прстенови су стабилни до 410-550 °C (Gray, McCaffrey, 2002).

При пиролизи асфалтена настају коксни остатак, асфалтени, малтени и гасовити производи. То што међу производима постоји и асфалтенска фракција не значи да тај део узорка није претрпео никакву промену. Трансформације тих молекула само нису биле толико интензивне да је промењена њихова растворљивост у толуену и *n*-хептану (на чему се једино и заснива дефиниција асфалтена). Тако су Douda et al. (2004) пиролизом асфалтена изолованих из нафте (на температури од 400 °C, у трајању од 30 минута) добили 57,7 % коксног

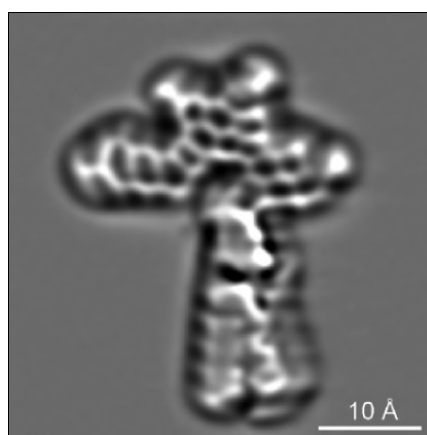
остатка, 11,4 % асфалтена, 11,9 % малтена и 19 % гаса. Међу малтенима су доминирала ароматична једињења из класа алкилбензена, нафталена, аценафтена, флуорена, фенантрена, пирена, хризена, бензотиофена, дибензотиофена, бензонафтотиофена, дибензофурана и других, али били су присутни и алифатични ациклични и полициклични угљоводоници.

Објављених истраживања о пиролизи асфалтена изолованих из угљева има релативно мало (нпр. Steedman, 1985; Thomson et al., 1984). С друге стране, експериментална пиролиза асфалтена већ више од тридесет година има примену у корелационим студијама нафта-матична стена (Behar et al., 1984; Meredith et al., 2008; Rubinstein et al., 1979; Rullkötter, Michaelis, 1990; Wilhelms et al., 1994; Xiong, Geng, 2000). Основна премиса је да асфалтени задржавају биомаркерска обележја (алифатичне делове у структури) својствене њиховим изворима – седиментној формацији или керогену; то подразумева да алифатичне структуре нису промењене биодеградацијом и да њихова првобитна расподела није нарушена (Vonnamu et al., 1987). Такође, пиролитичко испитивање асфалтена из нафте представља алтернативу анализи керогена матичне стене, у случајевима кад је матична стена недоступна. Анализом асфалтена могу да се изведу закључци по питању типа керогена и степена његове термичке зрелости, али и да се утврди потенцијал асфалтена за секундарно стварање угљоводоника у резервоарским стенама (Geng, Liao, 2002). Међутим, велики број истраживача истиче да постоје одређене сличности при пиролизи керогена и асфалтена, али и да постоје јасне разлике у приносу одређених производа и у релативном односу специфичних изомера биомаркера (нпр. Bowden et al., 2006; Thompson, 2002).

2.5.2.3. Контролисана оксидација асфалтена

У асфалтенским молекулима је утврђен значајан удео алифатичних структура; то нарочито важи за асфалтене у нафтама, који могу да садрже и до 30-40 алифатичних угљеникових атома (Bergmann et al., 2000; Hurt et al., 2013; Strausz et al., 1999a,b). Ови бочни сегменти могу да буду савијени и просторно изувијани (слика 29; Schuler et al., 2015), па да направе неку врсту кавеза унутар молекула или агрегата асфалтена, у којима могу да буду оклудовани други мањи

молекули (Acevedo et al., 1997; Liao et al., 2006a,b; Liao, Geng, 2002; Mujica et al., 2000; Schabron, Speight, 1998). Такве структуре могу да пруже ефикасну заштиту оклудованим једињењима, тј. да спрече њихов контакт са страним агенсима, минералним катализаторима, микроорганизмима, водом и сл. Из тог разлога су у нафтним лежиштима, тј. резервоарским стенама, оклудована једињења врло слабо изложена секундарним алтерацијама, па се претпоставља да представљају остатке првостворене нафте (Behar et al., 1984; Ekweozor, 1984, 1986; Peng et al., 1997, 1999).



Слика 29. Алифатичне структуре (у доњем делу) везане за полициклично ароматично језгро у молекулу асфалтена изолованог из нафте (под микроскопом атомских сила, изоштрено Лапласовим филтром; Schuler et al., 2015).

Пиролиза асфалтена може да ослободи оклудована једињења, па се сматра корисним оруђем у корелационим студијама и проценама зрелости резервоарских стена (Jones et al., 1988; Magnier, Huc, 1995; Rubinstein et al., 1979; Sofer, 1988; van Graas, 1986). Међутим, при пиролизи долази и до разарања ковалентних веза и кидања алифатичних структура из молекула асфалтена, па тиме и до мешања пирогених производа и оклудованих једињења. Ови проблеми могу да се избегну благим оксидационим третманом асфалтена, па да се тим поступком изолују само једињења оклудована у асфалтенским структурама. Уколико оксидационим третманом дође до одвајања било које алифатичне групе ковалентно везане за асфалтенски скелет, на месту кидања ће се формирати функционална група, па ће

од тог фрагмента да настане нпр. карбоксилна киселина (Liao et al., 2006a,b; Liao, Geng, 2002). Оклудована биомаркерска једињења не подлежу оксидацији, јер су њихове С–С везе стабилније од везе на бензилном угљенику у молекулу асфалтена (Silva et al., 2008). Овај механизам осигурава да угљоводоници који су добијени оксидацијом асфалтена нису створени кидањем веза (тј. нису производ алифатичних структура хемијски везаних у асфалтенским молекулима) и да представљају искључиво једињења која су била оклудована унутар асфалтенских молекула и агрегата.

Peng et al. (1997) су асфалтене, који су из битумена исталожени помоћу *n*-пентана, подвргнули екстракцији ацетоном. Ацетон је растворио око 20 % масе третираних асфалтена; испитан је састав засићених угљоводоника из добијене фракције и утврђено је да је сличан саставу засићених угљоводоника из главне малтенске фракције. Ацетоном екстраховани угљоводоници представљају део адсорбованих малтена, тј. супстанци слабо везаних за површину асфалтенских агрегата. Они су у сталном контакту са остатком малтена у битумену или нафти, па је могућа њихова измена на површини асфалтенских агрегата, што доводи до тога да им је састав веома сличан главној малтенској фракцији (Liao et al., 2006a). Из тог разлога је неопходно да се асфалтени пречисте пре оксидационих експеримената, нпр. екстракцијом помоћу *n*-хептана или ацетона, како би се уклонила сва адсорбована једињења.

Пошто су асфалтени најполарнији састојци нафте и битумена седиментних стена, код њих се јављају јаке интрамолекулске и интермолекулске интеракције, што доводи до њихове самоагрегације чак и у растворима ниске концентрације (Bergmann et al., 2000; Groenzin, Mullins, 1999). Да би оксидационо разлагање асфалтена било ефикасно, неопходно је да се ове поларне интеракције ублаже. H^+ јони могу лако да се везују за поларна места у молекулима асфалтена (Laux et al., 2000; Pan, Firoozabadi, 2000) и на тај начин смање поларне интеракције. Из тог разлога је препоручљиво да се оксидационо разлагање асфалтена изводи у киселој средини. Најчешће коришћени реагенси су водоник-пероксид са сирћетном киселином као регулатором киселости и натријум-перјодат са натријум-дихидрогенфосфатом као регулатором киселости (Liao et al., 2005; Liao et al., 2006a,b; Liao, Geng, 2002; Silva et al., 2008; Yang et al., 2009; Zhao et al., 2010a).

NSO-једињења су главни састојци производа добијених благом оксидацијом асфалтена, што упућује на то да оксидација делује само на најслабије везе у структури и доводи до сасвим благе измене молекула асфалтена, без значајнијих модификација њихове структуре (Liao et al., 2005; Liao et al., 2006a,b; Liao, Geng, 2002; Silva et al., 2008; Yang et al., 2009; Zhao et al., 2010a). Принос засићених угљоводоника у односу на почетну масу асфалтена креће се у опсегу од 0,15 до 0,65 %, а добијена једињења садрже до 40 угљеникових атома (Liao et al., 2005; Liao et al., 2006a; Zhao et al., 2010a). Ова метода није валидна за проучавање ароматичних и NSO-једињења оклудованих у асфалтенима, с обзиром да се у ове фракције уносе функционализована једињења, тј. једињења која садрже кисеоник уграђен при оксидационим процесима (Liao et al., 2006a).

С обзиром да асфалтенске структуре пружају ефикасну заштиту оклудованим биомаркерима, који су онда врло слабо изложени секундарним алтерацијама, експерименти контролисане оксидације асфалтена имају велики значај у истраживању геохемијских проблема као што су корелације нафта-нафта, корелације нафта-матична стена и секундарне алтерације у резервоарским странама (Liao, Geng, 2002). Оклудовани угљоводоници су нарочито важни у испитивањима интензивно биодеградваних нафти и при утврђивању порекла нафтних загађивача, код којих су биомаркерска једињења готово у потуности разложена и где је веома тешко доћи до релевантних геохемијских информација (Liao et al., 2006b).

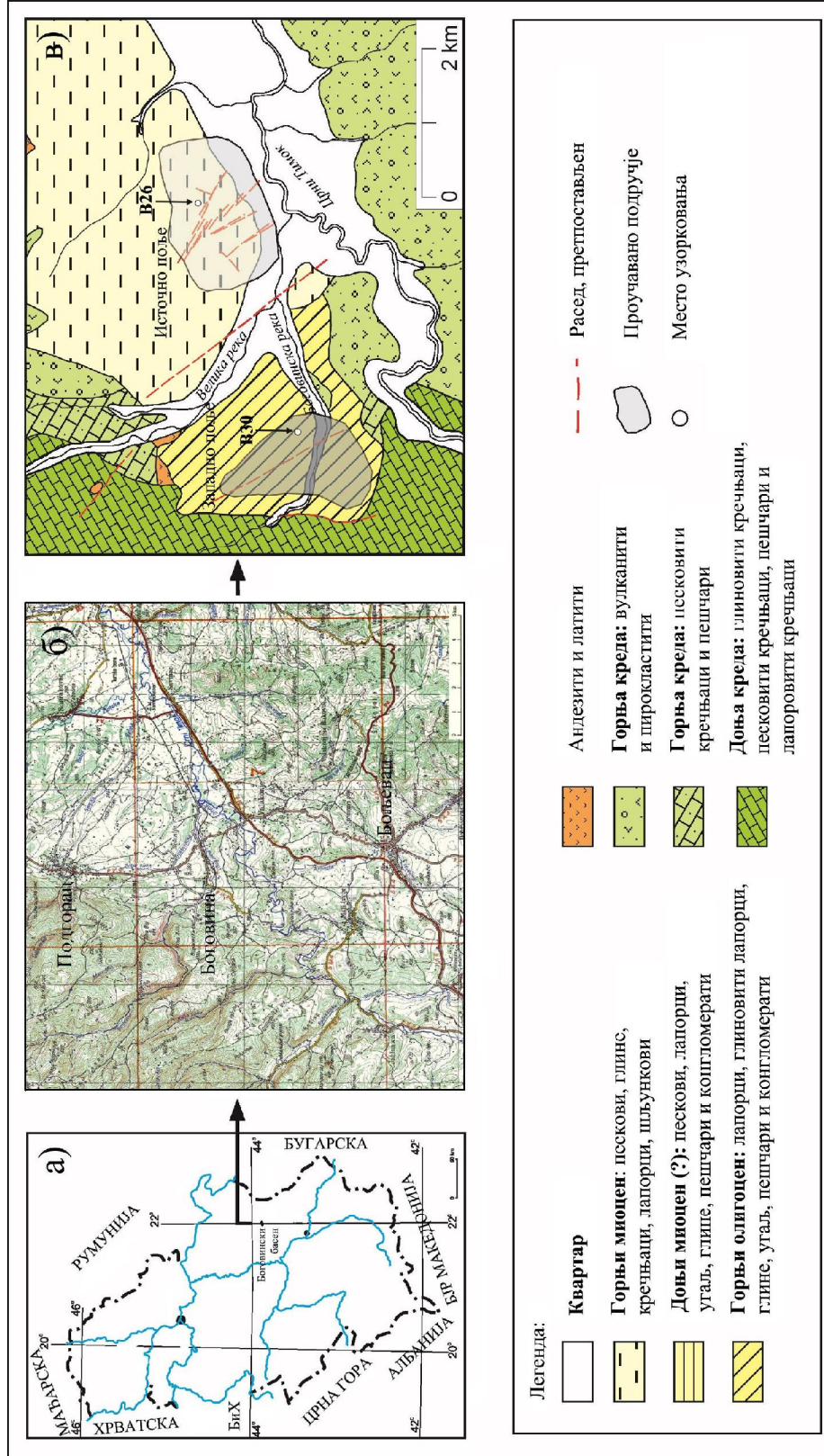
3. Основне геолошке карактеристике подручја узорковања

Боговински угљоносни басен налази се у источној Србији, у близини села Боговина, општина Бољевац ($43^{\circ}53'33''$ СГШ и $21^{\circ}56'50''$ ИГД; слике 30а и 30б). Представља тектонску депресију издужену у правцу СИ-ЈЗ, дужине око 25 km и ширине око 2,5 km, са укупном површином од око 70 km². Боговински басен је подељен на два угљоносна поља, Западно и Источно поље (слика 30в). У Западном пољу налазио се слој каменог угља сложене грађе ($R_r = 0,62\%$, Životić et al., 2010), који је експлоатисан готово 90 година, а сада је исцрпљен. У Источном пољу налазе се два слоја мрког угља: старији (хипсометријски нижи) Главни угљени слој ($R_r = 0,42 \pm 0,04\%$) и млађи (хипсометријски виши) Повлатни угљени слој ($R_r = 0,41 \pm 0,04\%$; Животић, 2008; Životić et al., 2010).

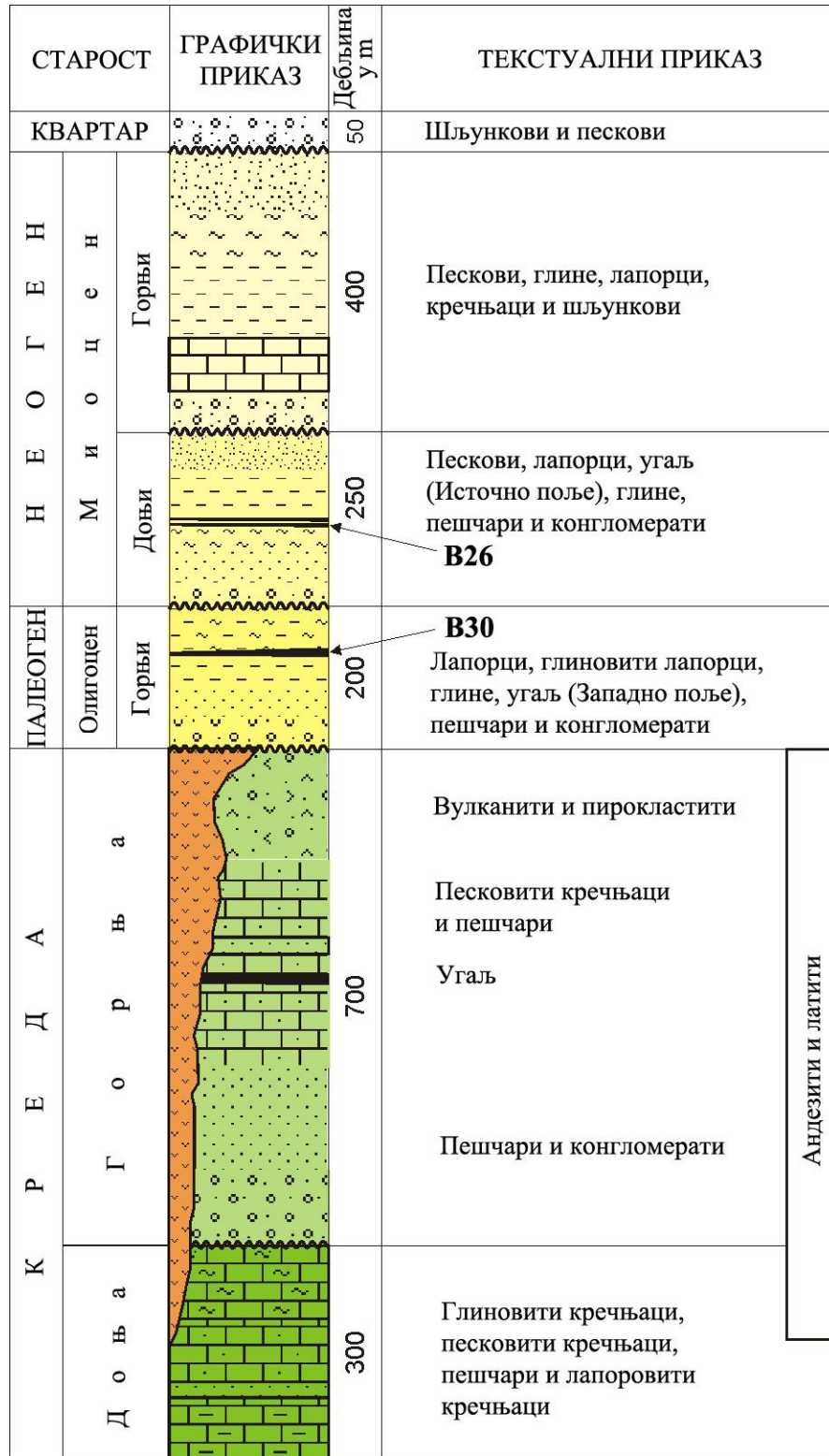
У геолошкој грађи Боговинског угљоносног басена највећи значај имају терцијарни седименти, дебљине до 380 m, који трансгресивно леже преко горњокредних вулканогено-седиментних творевина Тимочког магматског комплекса и доњокредних седиментних стена (слике 30в и 31). Терцијарни седименти су подељени у три серије.

Слатководна горњоолигоценска угљоносна серија (у Западном пољу) почиње конгломератима и лапорцима са сочивима лапоровитих и угљевитих глина. Угљоносни хоризонт се састоји од једног угљеног слоја сложене грађе, са прослојцима бентонитске глине и лапорца, дебљине од 0,8 до 15,8 m (Цветићанин, Новковић, 1975).

Слатководна доњомиоценска угљоносна серија (у Источном пољу) лежи трансгресивно преко горњоолигоценске угљоносне серије и изграђена је од лапораца, глина и пескова, са два слоја мрког угља сложене грађе, на међусобном растојању од 5 до 25 m (Ерцеговац, 1998; Животић, 2008). Главни угљени слој се одликује сложеном грађом, са прослојцима угљевите глине и лапорца мале дебљине, и у највећем делу лежишта лежи преко бентонитских глина. Дебљина слоја варира од 0,1 до 7,2 m (Миленковић, Рамовић, 2005). Повлатни угљени слој је сложене грађе, са честим смењивањем танких прослојака угља и белих



Слика 30. Географски положај (а, б) и прегледна геолошка карта Боговинског угљоносног басена (в) (према ОГК СФРЈ, лист Бољевац, Веселиновић и др., 1970).



Слика 31. Геолошки стуб Боговинског угљоносног басена (према ОГК СФРЈ, лист Бољевац; Веселиновић и др., 1970; допуњено Životić et al., 2010).

лапораца, дебљине од 0,2 до 4,5 m. Знатна разлика у степену карбонификације угља из ова два поља, као и литолошке разлике између хоризоната ова два поља (одсуство бентонита унутар угљеног слоја у Источном пољу), јасно указују на различите услове и време таложења органске материје. Због недостатка новијих стратиграфских и седиментолошких података из Источног поља, време таложења органске материје на простору Источног поља не може да се утврди са сигурношћу. Свакако је касније у односу на време таложења органске материје на простору Западног поља, па вероватно припада доњем миоцену (Животић, 2008).

Горњомиоценска серија је представљена лапорцима, лапоровитим глинама, песковима и конгломератима, који трансгресивно леже преко горњоолигоценске и доњомиоценске угљоносне серије.

Квартар је представљен алувијалним наносима Злотске реке и Црног Тимока, укупне дебљине око 25 m.

У тектонском погледу, Боговински басен припада Карпато-балканској металогенетској провинцији и одликује се интензивним тектонским деформацијама. Најзначајнији раседи пружају се правцем СЗ-ЈИ и ССИ-ЈЈЗ (слика 30в). Западно угљоносно поље представља брахисинклиналу са правцем пружања С-Ј. Падни угао слоја варира од 5 до 10° у централним деловима и око 70° на крилима брахисинклинале (Цветићанин, Новковић, 1975). Структура је деформисана и испресеца на попречним раседима са скоковима од 10 до 50 m. У структурном погледу, Источно поље представља моноклиналу са генералним пружањем И-З. Угљоносна серија у Источном пољу генерално тоне према југу, под углом од 10 до 22° (Миленковић, Рамовић, 2005). У оквиру лежишта је уочено присуство раседа и раседних зона, правца пружања СЗ-ЈИ и ССИ-ЈЈЗ, који су условили блоковску грађу. Моноклинала је деформисана раседима и издељена на тектонске блокове. Раседи су гравитационог типа, са генералним пружањем СЗ-ЈИ. Дужине ових раседа унутар поља износе од 500 до 750 m, а скокови раседа од 5 до 100 m (Миленковић, Рамовић, 2005).

4. План и циљ истраживања

Основни циљеви ове дисертације су утврђивање реактивности мацерала угљева и карактеризација производа њиховог разлагања. При томе, истраживањима изведеним у оквиру ове дисертације треба да се утврди који матурациони параметри су најприменљивији за процену зрелости органске супстанце хумусних угљева у једном ширем опсегу матурације (од касне дијагенезе до полуантрацитског степена карбонификације), односно у ком опсегу зрелости органске супстанце одређени параметри могу да се примењују. Наредни циљ дисертације је одређивање најефикасније методе за третирање асфалтена угља, чиме би се утврдио потенцијал асфалтенске фракције за карактеризацију органске супстанце угља, односно оценила репрезентативност производа добијених трансформацијом асфалтена у односу на оригиналну расподелу угљеводоника у угљу. На крају, отворена је могућност да се при детаљној анализи фракција засићених и ароматичних угљеводоника идентификују нови изомери или нове класе једињења. У том случају, треба да се процени могућност њихове примене у корелационим студијама геолошких супстрата.

Два узорка угља су употребљена у својству полазних супстрата у овој дисертацији. Мрки угаљ са ознаком В26 и камени угаљ са ознаком В30 су узорковани са чела два радилишта у јамским рудницима Боговинског угљоносног басена (слике 30 и 31). Узорак В30 потиче из централног дела угљеног слоја из рудника Боговина – Западно поље (горњоолигоценска угљоносна серија, старости 30-25 милиона година; Životić et al., 2010), а узорак В26 из доњег дела главног угљеног слоја из рудника Боговина – Источно поље (доњомиоценска угљоносна серија, старости 20-16 милиона година (?); Životić et al., 2010). Ова два узорка су одабрана за супстрате пиролитичких и оксидационих експеримената на основу ранијих испитивања (Životić et al., 2010) и то према следећим критеријумима:

1. показали су високе садржаје липтинита;
2. уочено је присуство секундарног липтинитског мацерала ексудатинита;
3. показали су релативно ниске рефлексije витринита.

На основу високих садржаја липтинита закључено је да узорци В26 и В30 имају висок потенцијал за стварање течних угљеводоника. Присуство

ексудатинита је означило да је тај процес већ започет у угљеном слоју, а релативно ниске рефлексije витринита дозвољавају испитивање матурационих промена у релативно широком интервалу зрелости органске супстанце.

Сачињен је следећи план истраживања, како би се испунили постављени циљеви ове дисертације:

- Петрографска анализа узорака угљева (одређивање мацералног састава, рефлексije витринита и спектра флуоресценције липтинита);
- Изоловање битумена екстракцијом по Soxhlet-у;
- Изоловање асфалтена из битумена угљева помоћу *n*-хептана;
- Пиролиза екстрахованих угљева на 250 °C;
- Пиролиза екстрахованих угљева на 400 °C;
- Пиролиза асфалтена на 250 °C;
- Пиролиза асфалтена на 400 °C;
- Контролисана оксидација асфалтена помоћу смеше H₂O₂ и CH₃COOH;
- Контролисана оксидација асфалтена помоћу раствора NaIO₄ и NaH₂PO₄;
- Екстракција течних производа пиролизе угљева, течних производа пиролизе асфалтена и малтенске фракције добијене контролисаном оксидацијом асфалтена;
- Изоловање фракције засићених угљоводоника и фракције ароматичних угљоводоника из битумена и течних производа из пиролитичких и оксидационих експеримената, методом хроматографије на колони;
- GC-MS анализа фракција засићених и ароматичних угљоводоника;
- Петрографска анализа чврстих производа пиролизе угљева (одређивање мацералног састава, рефлексije витринита и спектра флуоресценције липтинита);
- Анализа чврстих производа пиролизе угљева, чврстих производа пиролизе асфалтена и асфалтенских остатака након оксидационих експеримената скенирајућом електронском микроскопијом;
- Припрема HCl-концентрата угљева и чврстих производа њихове пиролизе;
- Елементарна анализа угљева и чврстих производа њихове пиролизе;
- Додатни поступци пречишћавања и карактеризације супстанци, у случају идентификације нових изомера или нових класа једињења.

GC-MS анализа фракција засићених и ароматичних угљоводоника треба да обухвати идентификацију следећих једињења:

- *n*-алкана и изопреноидних алкана ($m/z = 71$);
- хопана ($m/z = 191$, из фракције засићених угљоводоника);
- стерана ($m/z = 217$);
- бензохопана ($m/z = 191$, из фракције ароматичних угљоводоника);
- *n*-алкилбензена ($m/z = 92$);
- метил-, диметил-, триметил- и фенилнафталена ($m/z = 142, 156, 170$ и 204);
- флуорена, метил- и диметилфлуорена ($m/z = 166, 180$ и 194);
- фенантрена, метил-, диметил- и фенилфенантрена ($m/z = 178, 192, 206$ и 254);
- пирена и метилпирена ($m/z = 202$ и 216);
- хризена и метилхризена ($m/z = 228$ и 242);
- бензофлуорантена, бензопирена и перилена ($m/z = 252$);
- *n*-алкилтиофена ($m/z = 97$);
- метил- и диметилбензо[b]тиофена ($m/z = 148$ и 162);
- дибензотиофена, метил-, диметил- и фенилдибензотиофена ($m/z = 184, 198, 212$ и 260);
- фенантро[4,5-bcd]тиофена и метилфенантро[4,5-bcd]тиофена ($m/z = 208$ и 222);
- бензонафтотиофена ($m/z = 234$);
- пиренотиофена ($m/z = 258$);
- дибензофурана, метил- и фенилдибензофурана ($m/z = 168, 182$ и 244);
- бензонафтофурана ($m/z = 218$);
- метил-естара *n*-алканских киселина ($m/z = 74$) и
- етил-естара *n*-алканских киселина ($m/z = 88$).

За већину набројаних класа једињења потребно је да се обави интеграција јонских хроматограма и израчунавање матурационих параметара на основу релативних обилности појединачних изомера.

5. Експериментални део

5.1. Мацерална анализа и одређивање рефлексије витринита

У циљу одређивања ранга и мацералног састава, као и органско-геохемијских испитивања, узорци угљева су уситњени на величину честица од ≤ 1 mm. За потребе микроскопских испитивања, припремљени су полирани препарати за одбијену светлост, утапањем уситњених узорака угљева и чврстих остатака пиролизе угљева у епоксидну смолу. Мацерална анализа је обављена на микроскопу модел Leitz DMLP, у рефлектованој монохроматској видљивој и ултраљубичастој светлости, у имерзији, на 500 мерних тачака у угљу (ISO 7404-3, 2009). Мацерали су идентификовани на основу стандарда приказаних у ICCP (1998) за мацерале из групе витринита, ICCP (2001) за мацерале из групе липтинита и Taylor et al. (1998) за мацерале из групе инертинита. Рефлексије витринита су измерене у монохроматској светлости таласне дужине 546 nm, на микроскопу модел Leitz MPVII, уз употребу оптичких стандарда са рефлексијом од 0,589 % и 1,699 %, у уљној имерзији, а према процедури приказаној у Taylor et al. (1998). Ранг угљева и чврстих производа пиролизе угљева одређен је мерењем рефлексије на мацералу колотелиниту Б. Наведена испитивања су обављена на Катедри за економску геологију Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду и на Геолошком и геофизичком институту Мађарске у Будимпешти.

5.2. Спектрална флуоресцентна анализа

На Институту за геонауке Федералног универзитета у Рио де Жанеиру у Бразилу анализирана су флуоресцентна својства следећих мацерала липтинитске групе: алгинита, споринита, кутинита, резинита, битуминита и ексудатинита. Мерења флуоресценције су обављена у опсегу између 420 и 750 nm, на микроскопу модел Zeiss Axioskop 2 Plus са Zeiss ултраљубичастим филтерским системом (ексцитациони филтер G 365, променљиви филтер FT 395 и заштитни филтер LP 420), при увеличању од 50 пута, у имерзији ($n_e = 1,518$ на 23 °C). Примењени поступак калибрације описан је у Агаџо et al. (2002), а корекциони фактор је добијен калибрацијом извора зрачења према Baranger et al. (1991).

Приказани усредњени спектри добијени су компилацијом 10 појединачних мерења на сваком од испитиваних мацерала. Анализирана су два спектрална параметра: таласна дужина максимума спектралне криве (λ_{\max}) и количник спектралне флуоресценције, тј. однос релативних интензитета флуоресценције на 650 и 500 nm ($Q_{650/500}$).

5.3. Конфокална ласерска скенирајућа микроскопија

Конфокална ласерска скенирајућа микроскопска (CLSM) испитивања су обављена на Институту за хистологију и ембриологију Медицинског факултета Универзитета у Београду, на инвертном конфокалном микроскопу модел Leica SP2. Микроскоп је опремљен са три ласера за побуђивање, тј. добијање парцијалних конфокалних фотографија: мултилинијским Ar-јонским (таласних дужина $\lambda = 454,5-514,5$ nm), зеленим HeNe ($\lambda = 543$ nm) и црвеним HeNe ($\lambda = 633$ nm), имерзионим објективом HCX PL APO (увеличања 63 пута и нумеричке апертуре 1,4) и оперативним софтвером *Leica confocal software v.2.61*. Конфокални снимци су добијени као композитне фотографије RGB формата, при чему је палета лажних боја програмски примењена на комбинацију три осмобитна сигнала примарних боја, тј. на комбинацију интензитета рефлектованих ласерских линија.

5.4. Скенирајућа електронска микроскопија

Узорци угљева, чврсти производи пиролизе угљева и асфалтена и остаци асфалтена након оксидационих експеримената испитивани су скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) на Департману за минералологију, кристалографију, петрологију и геохемију Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду. Коришћен је микроскоп модел JEOL JSM-6610LV, са волфрамским извором електрона, при следећим радним условима: напон убрзања електрона 20 kV, јачина струје снопа 0,1 nA, радна дистанца (фокус) од 10 mm и увеличање од 50-2000 пута. Узорци су прекривени слојем злата од 15 nm ради

остваривања електричне проводљивости и снимани су у условима високог вакуума (150 μ Pa).

5.5. Одређивање садржаја органског угљеника, сумпора, азота и водоника

Елементарна анализа, са циљем одређивања садржаја сумпора, азота, водоника и органског угљеника у угљевима и чврстим остацима пиролизе угљева, урађена је на Катедри за органску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду, на инструменту модел Elementar Analysensysteme GmbH – Vario EL III CHNS/O Element Analyzer. Садржај органског угљеника је мерен након уклањања карбоната, дејством разблажене хлороводоничне киселине (10,6 % HCl).

5.6. Изоловање и анализа растворне органске супстанце

Екстракција битумена угљева, изоловање асфалтена, пиролитички и оксидациони експерименти, као и GC-MS анализе изолованих фракција засићених и ароматичних угљеводоника обављене су на Катедри за примењену хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду. Из спрашених узорака угљева, битумен је екстрахован азеотропном смешом дихлорметана и метанола (92,7 мас. % CH_2Cl_2 + 7,3 мас. % CH_3OH) током 72 h у Сокслетовим (Soxhlet) екстрактору. На овај начин екстраховани угљеви коришћени су у пиролитичким експериментима.

Асфалтени су исталожени из битумена угљева додатком *n*-хептана, у масеном односу 1:40. Малтени адсорбовани на изолованој асфалтенској фракцији екстраховани су *n*-хептаном током 240 h у Сокслетовим екстрактору и придружени главном делу малтенске фракције. Асфалтени угљева, пречишћени на овај начин, коришћени су у пиролитичким и оксидационим експериментима.

Из малтенске фракције угљева, као и малтенске фракције производа пиролитичких и оксидационих експеримената (видети у наредним поглављима), изоловане су фракција засићених угљеводоника и фракција ароматичних угљеводоника, поступком хроматографије на колони. Формиран је адсорпциони

стуб у пропорцији од 2,25 g силика-гела и 1,65 g алуминијум-оксида на 10 mg одговарајућег узорка. Фракција засићених угљоводоника је елуирана помоћу 22,5 cm³ *n*-хексана, а фракција ароматичних угљоводоника помоћу 37,5 cm³ смеше *n*-хексана и бензена (60 зап. % *n*-C₆H₁₄ + 40 зап. % C₆H₆) на 10 mg узорка. NSO-фракција није елуирана са адсорпционог стуба.

Фракције засићених и ароматичних угљоводоника анализиране су гаснохроматографско-масеноспектрометријском (GC-MS) техником на гасном хроматографу модел Agilent 7890A GC (опремљеним Agilent HP-5MS капиларном колоном, дужине 30 m, унутрашњег пречника 0,25 mm и дебљине адсорпционог филма 0,25 μm), повезаним са масеним спектрометром модел Agilent 5975C MSD (са монолитним хиперболичним квадрополом и троосним детектором са електронским појачивачем). Узорци су растворени у *n*-хексану (у пропорцији 10 μl *n*-хексана на 1 mg фракције) и ручно инјектирани у инструмент. GC-MS анализе су изведене при следећим условима: температура испаривача 250 °C, разделник 1:5, проток хелијума од 1,5 cm³/min, вишефазни температурни програм колоне (загревање брзином 2 °C/min од 80 до 300 °C, са 20 min задршке на 300 °C, праћено загревањем од 10 °C/min од 300 до 310 °C, са задршком од 1 min на 310 °C), енергија електронске јонизације од 70 eV, температура електронског извора 230 °C, температура квадропола 150 °C и распон релативних јонских маса од 45,0 до 550,0. Добијени хроматограми и масени спектри су анализирани у софтверу *MSD Productivity ChemStation Enhanced Data Analysis Software, Agilent Technologies Inc. 2008*. Једињења су идентификована поређењем добијених масених спектра и ретенционих индекса са литературним подацима и подацима из библиотеке масених спектра NIST5a. Квантитативни параметри добијени су интеграцијом површина хроматографских максимума на одговарајућим хроматограмима.

Изоловање бензохопана, са циљем утврђивања њихове расподеле и структуре појединих изомера, обављено је у Геолошком заводу Данске и Гренланда у Копенхагену. Фракције ароматичних угљоводоника из једног каменог угља су раздвојене на 8 подфракција користећи течну хроматографију под високим притиском (HPLC) на реверзним фазама (HPLC колона Phenomenex C18, дужине 250 mm, унутрашњег пречника 10 mm, са честицама величине 5 μm;

мобилна фаза 70 зап. % ацетона + 30 зап. % ацетонитрила, проток од 2 cm³/min; приближно 20 mg узорка при појединачном инјектирању). Најнеполарнија подфракција, која је садржала углавном бензохопане, у још једном кораку је раздвојена на 20 фракција (на истој колони, мобилна фаза 80 зап. % ацетона + 20 зап. % ацетонитрила, проток од 2 cm³/min). Фракције обогаћене појединачним изомерима бензохопана су изоловане помоћу колоне другачије селективности: Vydac 201TP C18, дужине 250 mm, унутрашњег пречника 4,6 mm, са честицама величине 5 μm; мобилна фаза 80 зап. % ацетона + 20 зап. % ацетонитрила, проток од 0,8 cm³/min.

Гаснохроматографско-масеноспектрометријско-масеноспектрометријска (GC-MS/MS) анализа обављена је у Геолошком заводу Данске и Гренланда у Копенхагену. Коришћен је гасни хроматограф модел Agilent 6890N GC (опремљен Agilent HP-5 капиларном колоном дужине 30 m, унутрашњег пречника 0,25 mm и дебљине адсорпционог филма 0,10 μm), повезан са двоструким квадрополним масеним спектрометром модел Waters Micromass Quattro Micro. Температурни програм колоне био је следећи: загревање брзином 30 °C/min од 70 до 100 °C, а затим брзином 4 °C/min од 100 до 308 °C, са задршком од 8 min на 308 °C. Као колизиони гас у масеноспектрометријско-масеноспектрометријским испитивањима коришћен је аргон.

NMR спектри изолованих бензохопана су снимљени на спектрометру модел Bruker Avance 600 FT-NMR, на 600 MHz за ¹H и 150 MHz за ¹³C, опремљеним са 5 mm TCI CryoProbe™. Ове анализе су изведене на Департману за хемију Универзитета у Ослу, у Норвешкој. Пречишћени бензохопани су растворени у приближно 0,5 ml CDCl₃ (99,8% D), а ¹H и ¹³C хемијски помаци су калибрисани према резидуалном CHCl₃ (¹H, 7,26 ppm) или CDCl₃ (¹³C, 77,00 ppm). За сва једињења изведена је секвенца 1D и 2D експеримената, која укључује 1D ¹H NMR, DEPT135, 2D NOESY, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC и ¹H-¹³C HMBSC, користећи пулсне програме из стандардне библиотеке Bruker BioSpin. Декупловани 1D ¹³C подаци су добијени помоћу Z-повратних спин-ехо експеримената (Nytoft et al., 2014; Xia et al., 2008).

5.7. Пиролиза угљева и асфалтена

Пиролитички експерименти изведени су у наменски конструисаном прохромском аутоклаву, запремине приближно 450 cm^3 . Преко прикључака на свом поклопцу, аутоклав је повезиван са температурним сензором (сондом), манометром и боцом са инертним гасом (азот чистоће 99,999 %). Загреван је у цилиндричној пећи направљеној од рефракторног материјала, а режим загревања је контролисан дигиталним контролером повезаним са температурним сензором у аутоклаву. Пиролизи су били подвргнути: а) узорци угља, приближне масе 6 g, из којих је претходно екстрахован битумен и б) асфалтени, приближне масе 0,2 g, исталожени из битумена угља. Узорци су пиролизовани на температурама од 250 и 400 °C, у трајању од 4 сата, у инертној атмосфери азота. Почетни притисак гаса у аутоклаву, на собној температури, износио је 600 kPa.

Течни производи пиролизе екстраховани су помоћу хлороформа, комбинујући пажљиво испирање унутрашњости аутоклава врелим растварачем и екстракцију из чврстог остатка пиролизе током 36 h у Сокслетовим екстрактору. Из добијеног пиролитичког уља *n*-хептаном (у масеном односу 1:40) исталожени су присутни асфалтени, а изолована малтенска фракција даље је третирана аналогно малтенској фракцији из угљева. Гасовити производи нису анализирани, мада је промена притиска у аутоклаву након пиролизе указала на њихово стварање.

5.8. Контролисана оксидација асфалтена

Експериментима контролисане оксидације подвргнути су асфалтени исталожени из битумена угља, приближне масе 0,2 g. Коришћене су две врсте оксидационог реагенса: водоник-пероксид са сирћетном киселином као регулатором киселости (4 cm^3 30 % H_2O_2 + 15 cm^3 99,75 % CH_3COOH) и натријум-перјодат са натријум-дихидрогенфосфатом као регулатором киселости ($0,1 \text{ g NaIO}_4$ + $0,115 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$). Асфалтени су најпре у стакленој посуди суспендовани у 50 cm^3 бензена, а затим је у танком млазу додат оксидациони реагенс и диспергован употребом магнетне мешалице.

Након 12 h непрекидног мешања, реакциона смеша је пренета у левак за одвајање, уз додатак 50 cm³ бензена и 40 cm³ zasiћеног раствора NaCl. Органски слој је одвојен за даљу анализу. Из воденог слоја су органске супстанце екстраховане још неколико пута, додатком малих порција бензена, укупне запремине 50 cm³. Коначно, водени слој је одбачен, а укупна органска фаза осушена анхидрованим Na₂SO₄. Бензен је из ње уклоњен помоћу ротационог вакуум-упаривача. Из добијеног екстракта *n*-хептаном (у масеном односу 1:40) исталожени су присутни асфалтени, а изолована малтенска фракција даље је третирана аналогно малтенској фракцији из битумена и пиролитичког уља.

6. Резултати

6.1. Карактеристике нерастворне органске супстанце

6.1.1. Петрографска анализа

Вредност рефлексije витринита потврдила је да угаљ из Источног поља Боговинског басена, према степену хемијске зрелости, припада мрким угљевима, $R_r (B26) = 0,42 \pm 0,03 \%$, а из Западног поља рангу камених угљева са високим садржајем испарљивих материја, $R_r (B30) = 0,56 \pm 0,03 \%$ (табела 2).

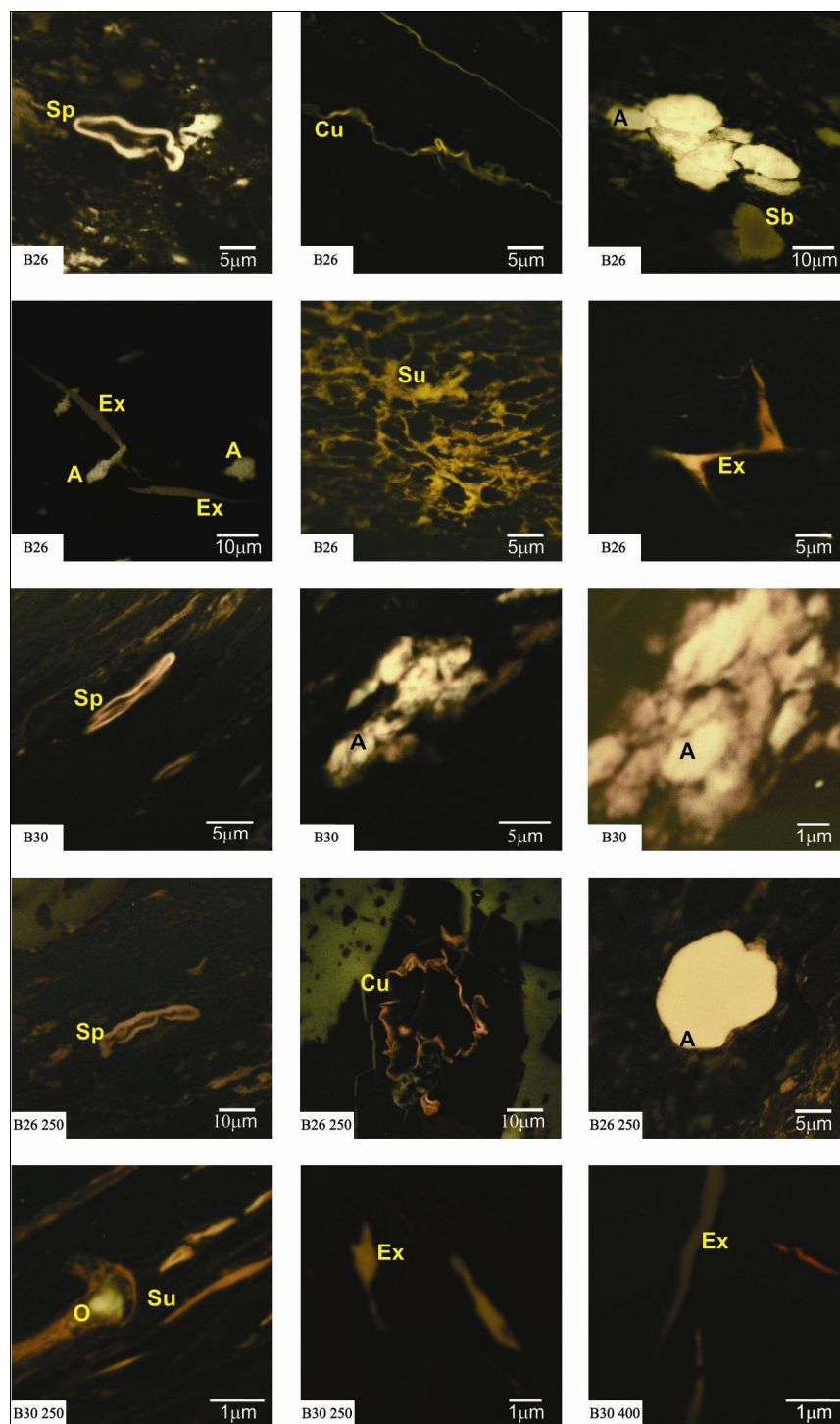
Резултати мацералне анализе су приказани у табели 2, укључујући минералне материје. Мрки угаљ В26 одликује се високим садржајем витринита и липтинита, а релативно ниским садржајем инертинита. Најзаступљенији мацерал групе витринита је колодетринит, док је садржај колотелинита, гелинита, корпогелинита и телинита значајно нижи. Колотелинит и телинит су импрегнисани смолама и одликују се релативно слабом флуоресценцијом, док се колодетринит појављује у виду основне масе, унутар које се налазе поједини мацерали липтинитске (споринит, кутинит, резинит и липтодетринит) и инертинитске групе (инертодетринит, фунгинит). Најзаступљенији мацерали групе липтинита су липтодетринит и споринит, праћени нешто нижим садржајима резинита, алгинита и кутинита. Ексудатинит, суберинит, флуоринит и битуминит се јављају у ниским концентрацијама (слика 32). Међу мацералима инертинитске групе најзаступљенији су инертодетринит и фунгинит, док се семифузинит, фузинит, макринит и микринит јављају у ниским концентрацијама. У оквиру минералних материја преовлађују минерали глина, праћени приближно једнаким садржајима пирита и карбоната.

Камени угаљ В30 одликује се изузетно високим садржајем витринита, релативно високим садржајем липтинита и релативно ниским садржајем инертинита (табела 2). Најзаступљенији мацерали групе витринита су колотелинит и колодетринит, док је садржај гелинита, телинита и корпогелинита значајно нижи. Од мацерала липтинитске групе преовлађују споринит и липтодетринит, док се суберинит, алгинит, резинит, кутинит, ексудатинит, флуоринит и битуминит подређено јављају (слика 32). Међу инертинитима су најзаступљенији инертодетринит и семифузинит, са значајно мањим учешћем

фунгинита, фузинита, макринита и микринита. Садржај минералних материја је прилично низак; представљене су приближно једнаким садржајима минерала глина и пирита.

Табела 2. Мацерални састав и рефлексивита витринита (R_r) испитиваних угљева и чврстих остатака добијених њиховом пиролизом

Узорак	B26	B26 250	B26 400	B30	B30 250	B30 400
<i>Удео мацерала (зап.%)</i>						
Телинит	1,7	3,1	2,3	3,8	7,8	5,0
Колотелинит	5,9	9,3	6,6	32,4	31,7	47,2
Колодетринит	42,9	38,5	55,0	30,7	29,4	23,4
Гелинит	3,3	10,4	26,6	6,8	9,8	20,6
Корпогелинит	3,1	3,0	0,4	3,4	3,9	1,0
Укупно витринита	56,9	64,3	90,9	77,0	82,6	97,2
Споринит	6,2	3,3		5,3	3,4	0,4
Кутинит	2,1	2,4		0,6	2,3	
Резинит	3,3	3,3	0,4	0,8	0,2	0,2
Суберинит	0,7	0,3		1,3	1,2	
Алгинит	2,4	0,5		1,1	0,2	
Липтодетринит	6,9	9,2	0,2	4,4	3,0	
Битуминит	0,3					
Флуоринит	0,5			0,2	0,4	0,2
Ексудатинит	0,9	2,5	0,4	0,6		
Укупно липтинита	23,3	21,5	1,0	14,3	10,7	0,8
Фузинит	0,3	0,6	0,8	0,4	0,2	0,4
Семифузинит	0,7	1,6	0,6	1,3	0,4	0,2
Макринит	0,2	0,2		0,2	0,2	
Фунгинит	2,1	2,0	0,4	0,6	0,8	
Микринит		0,6	0,2	0,2	0,4	
Инертодетринит	3,3	6,6	4,6	2,4	3,5	0,6
Укупно инертинита	6,6	11,6	6,6	5,1	5,5	1,2
Глине	8,6	0,5	0,4	1,6	0,4	0,4
Пирит	2,4	1,3	1,1	1,5	0,4	0,4
Карбонати	2,2	0,2				
Остало		0,6		0,4	0,4	
Укупно минер. материје	13,2	2,6	1,5	3,5	1,2	0,8
R_r (%)	0,42±0,03	0,75±0,04	1,78±0,04	0,56±0,03	0,78±0,04	1,83±0,04



Слика 32. Конфокални снимци липтинитских мацерала у узорцима B26, B30, B26 250, B30 250 и B30 400.

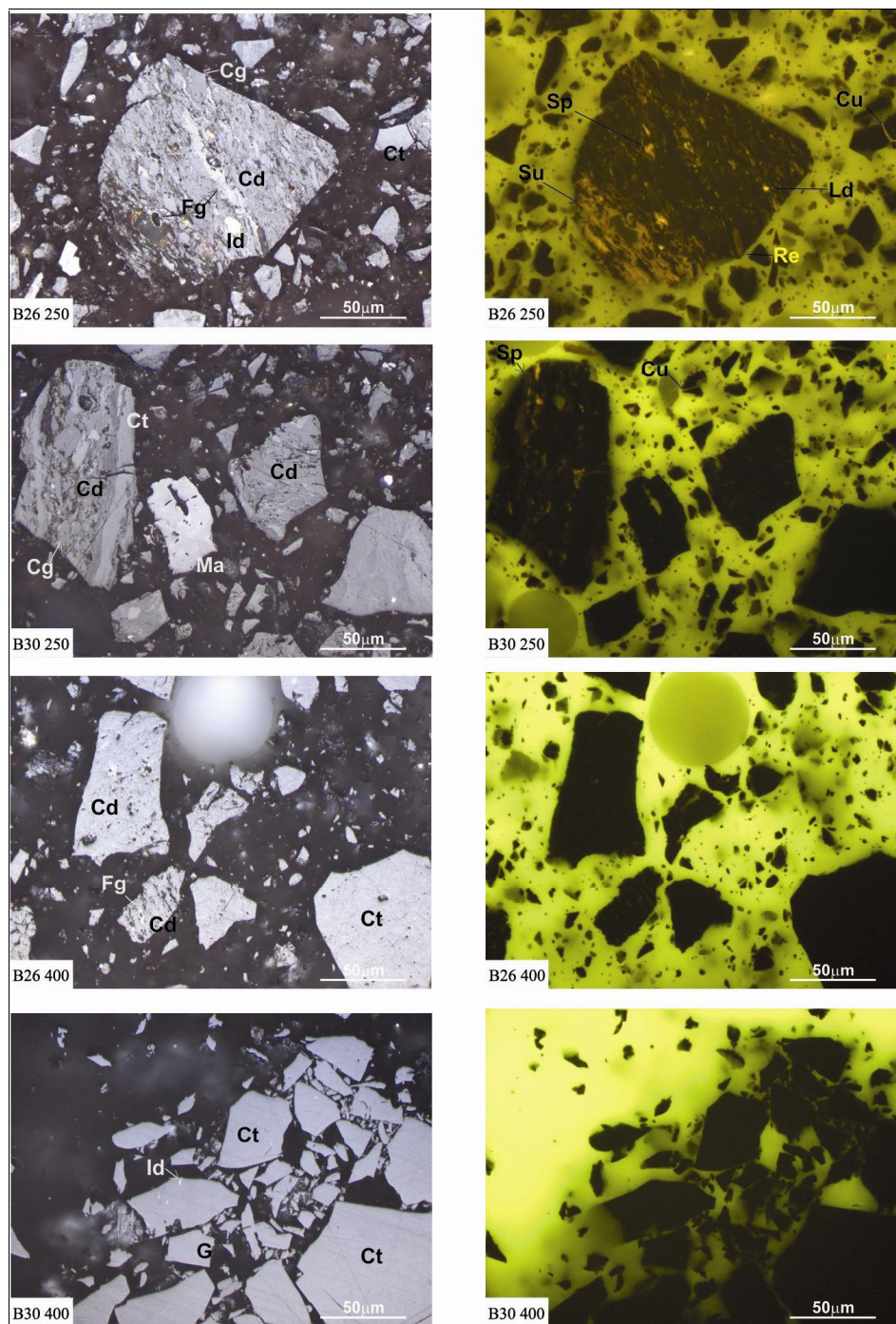
Легенда: A – алгинит; Cu – кутинит; Ex – ексудатинит; O – пиролитичко уље; Sb – битумен; Sp – споринит; Su – суберинит.

Повећање степена рефлексије витринита након пиролизе испитиваних угљева (табела 2) је у сагласности са запажањима код геолошких серија угљева растућег ранга (Taylor et al., 1998), као и са бројним експериментима у којима је матурација угљева симулирана (нпр. Cohen, Bailey, 1997; Huang, 1996; Yao et al., 2006). Пиролиза на 250 °C је довела до благог повећања рефлексије витринита (0,75-0,78 %), док је промена на 400 °C била знатно израженија (1,78-1,83 %), сврставајући ове производе пиролизе у полуантрацитски ранг. Упадљиво је да су на одговарајућим температурама пиролизе (250 °C, односно 400 °C) вредности рефлексија витринита у чврстим производима пиролизе оба угља веома блиске, без обзира на почетне разлике у рангу испитиваних угљева.

У производима пиролизе угљева на 250 °C (у даљем тексту: B26 250 и B30 250) запажено је благо повећање укупног садржаја витринита и благо смањење укупног садржаја липтинита (слика 33, табела 2). Садржај инертинита је порастао у оба узорка, међутим много израженије у узорку B26 250. Садржај минералних материја је вишеструко нижи.

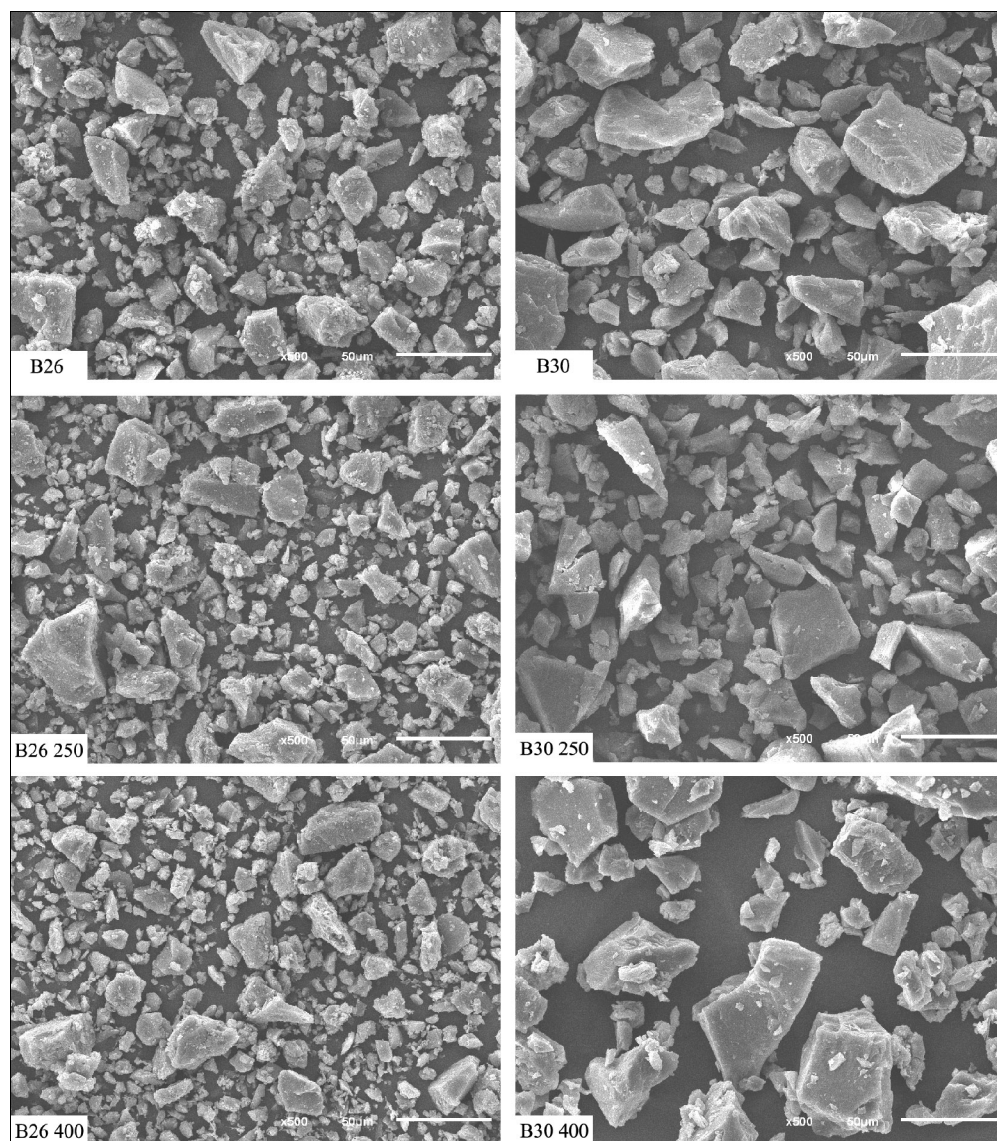
Производи пиролизе угљева на 400 °C (у даљем тексту: B26 400 и B30 400) показују изразито повећање укупног садржаја витринита (слика 33, табела 2). Сем корпогелинита код B26 400, као и корпогелинита и колодетринита код B30 400, садржаји свих појединачних мацерала групе витринита су виши. Липтинити су готово у потпуности ишчезли. Укупни садржај инертинита је остао непромењен у мрком угљу, али је зато вишеструко смањен у каменом угљу. Смањење садржаја минералних материја још је израженије него при пиролизи на 250 °C.

Скенирајућа електронска микроскопија није показала упадљиве промене у изгледу и расподели величина честица угљева пре и после пиролизе на 250 и 400 °C (слика 34). С друге стране, асфалтени из угљева су претрпели значајне текстурне промене након оксидационог (узорци B26 Asf H₂O₂, B30 Asf H₂O₂ и B30 Asf NaIO₄) и пиролитичког третмана (B26 Asf 250, B30 Asf 250 и B30 Asf 400; слика 35).

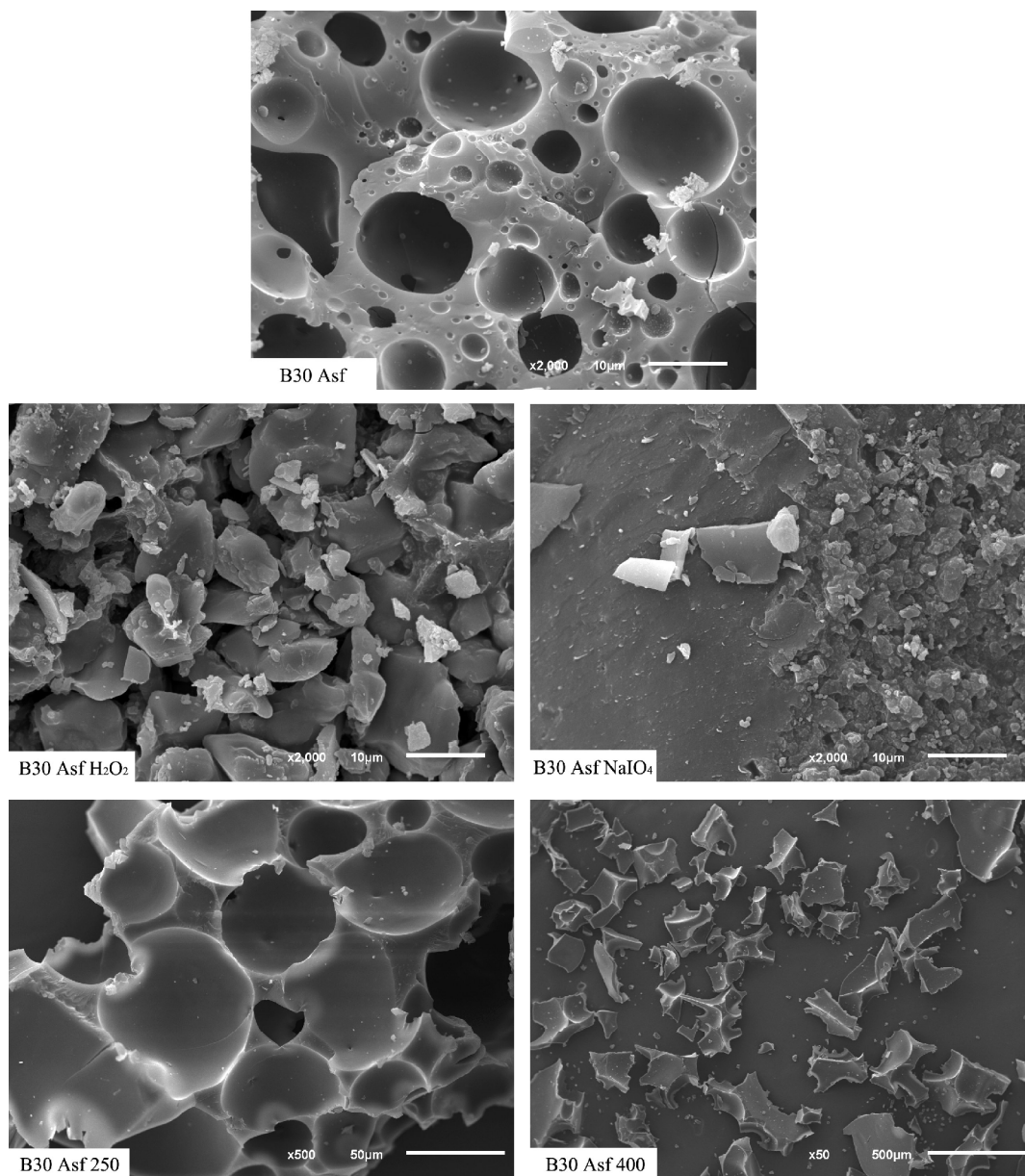


Слика 33. Чврсти производи пиролизе угља у рефлектованој видљивој светлости (лево) и ултраљубичастој светлости (десно).

Легенда: Cd – колодетринит; Cg – корпогелинит; Ct – колотелинит; Cu – кутинит; Fg – фунгинит; G – гелинит; Id – инертдетринит; Ld – липтодетринит; Ma – макринит; Re – резинит; Sp – споринит; Su – суберинит.



Слика 34. Екстраховани угљеви и чврсти производи пиролизе угљева под скенирајућим електронским микроскопом.



Слика 35. Асфалтени из каменог угља В30 под скенирајућим електронским микроскопом, пре и после оксидационих и пиролизичких експеримената.

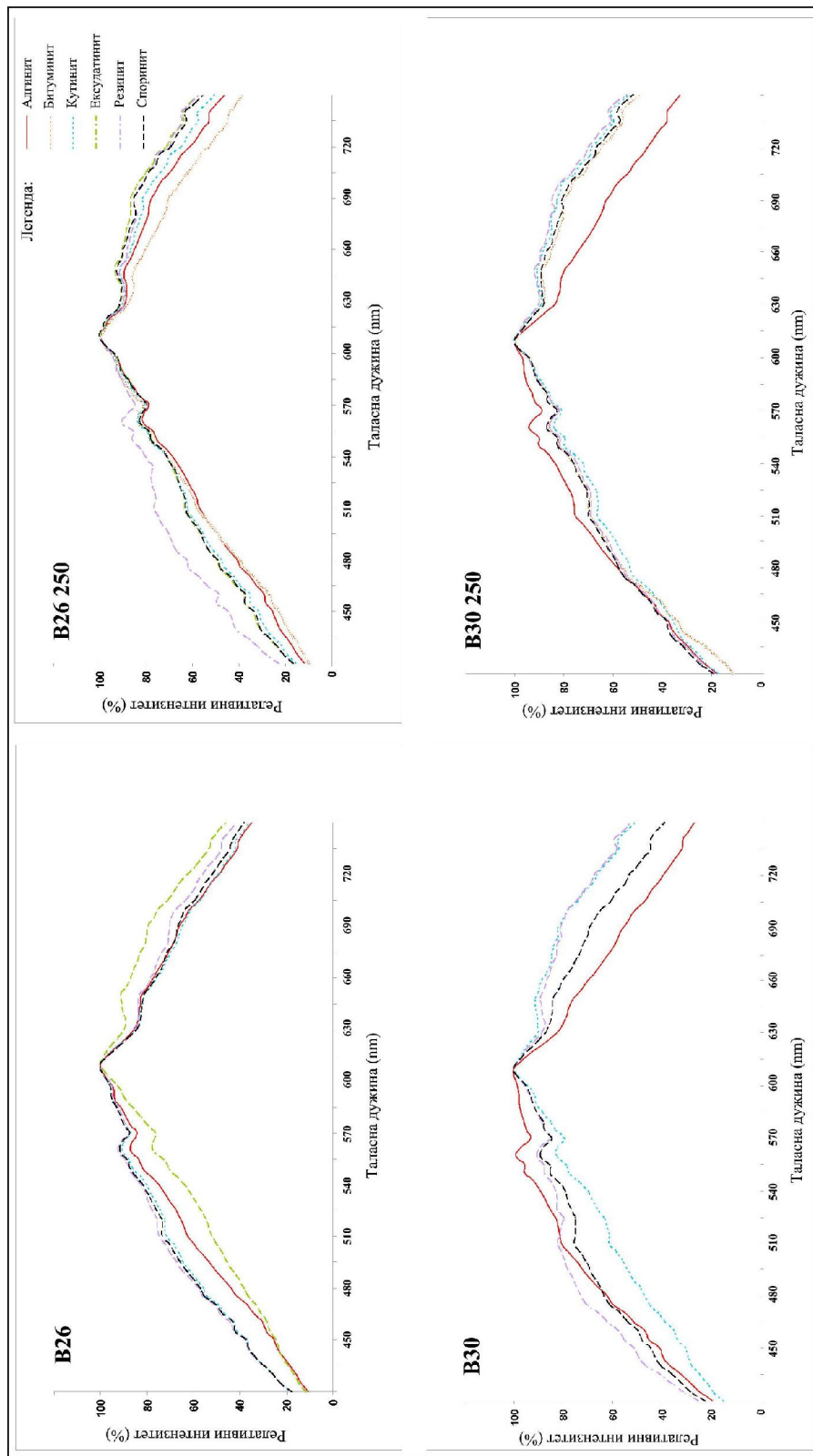
6.1.2. Спектрална флуоресцентна анализа

Липтинити анализираних угљева и чврстих остатака након пиролизе на 250 °С одликују се униформним вредностима просечних спектралних параметара флуоресценције (табела 3, слика 36). Ово нарочито важи за таласну дужину

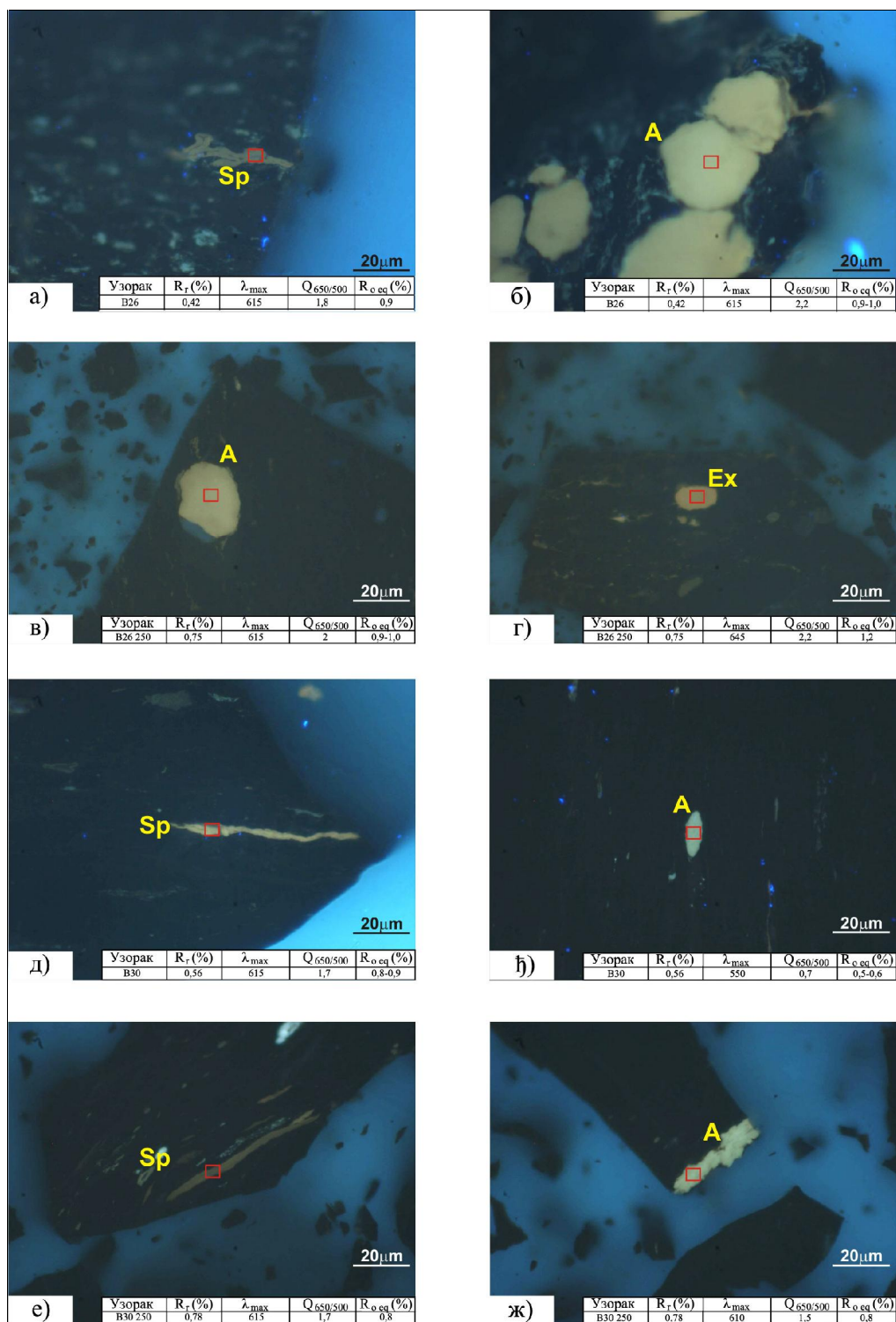
максимума спектралне криве – λ_{\max} , која у свим узорцима показује просечну вредност од 610 nm, мада резултати појединачних мерења варирају између 550 и 645 nm (слика 37). Однос релативних интензитета флуоресценције на 650 и 500 nm ($Q_{650/500}$) показује бољу осетљивост на термичке промене, у односу на λ_{\max} . $Q_{650/500}$ показује више вредности у производима пиролизе на 250 °C него у одговарајућим угљевима за већину испитиваних мацерала групе липтинита, са изузетком ексудатинита у узорку В26 и кутинита у узорку В30. Вредности еквивалентне рефлексије витринита ($R_{o\ eq}$) израчунате су на основу појединачних мерења спектра флуоресценције липтинита (Mukhopadhyay, 1994) и врло су блиске измереним вредностима рефлексије витринита у узорцима В30 и В30 250, али се знатно разликују од измерених вредности R_r у узорцима В26 и В26 250 (табела 2, слика 37). Интензивно разлагање липтинита у производима пиролизе угљева на 400 °C (табела 2) онемогућило је мерење спектра флуоресценције на узорцима В26 400 и В30 400.

6.2. Групни органско-геохемијски параметри

Садржај битумена у угљевима и принос производа пиролизе, као и садржај малтенске фракције у угљевима и њен принос при оксидационим експериментима, приказани су у табелама 4а и 4б. У наведеним табелама је приказан и групни састав одговарајуће растворне органске супстанце. Садржај битумена нешто је виши у каменом него у мрком угљу. Приноси растворне органске супстанце добијене пиролизом угља (тј. пиролитичког уља) на одговарајућим температурама су слични код В26 и В30, са нешто вишим приносом пиролитичког уља по маси органског угљеника код В26. У односу на садржај битумена у угљевима, принос уља при пиролизи угљева на 250 °C био је нижи приближно 50-70 %, а при пиролизи угљева на 400 °C приближно 30-45 % нижи. Пиролизом асфалтена изолованих из угљева добијени су многоструко већи приноси уља, с тим да је пиролизом на 250 °C добијена дупло већа количина уља него пиролизом на 400 °C. Контролисано оксидацијом асфалтена изолованих из угљева добијене су малтенске фракције 2-5 пута обилније од садржаја слободних малтена у испитиваним угљевима.



Слика 36. Спектралне криве интензитета флуоресценције липгинита у узорцима B26, B26 250, B30 и B30 250.



Слика 37. Липтинитски мацерали и тачке мерења спектра флуоресценције у узорцима B26 (а, б), B26 250 (в, г), B30 (д, ђ) и B30 250 (е, ж).

Легенда: А – алгинит; Ех – ексудатинит; Sp – споринит.

Табела 3. Спектрални параметри флуоресценције липтинита у угљевима и производима пиролизе угљева на 250 °C

Узорак	Алгинит		Споринит		Кутинит		Резинит		Битуминит		Ексудатинит	
	λ_{\max}^a	$Q_{650/500}^b$	λ_{\max}	$Q_{650/500}$	λ_{\max}	$Q_{650/500}$	λ_{\max}	$Q_{650/500}$	λ_{\max}	$Q_{650/500}$	λ_{\max}	$Q_{650/500}$
B26	610	1,47	610	1,20	610	1,23	610	1,20			610	1,94
B26 250	610	1,72	610	1,58	610	1,58	610	1,25	610	1,63	610	1,59
B30	610	1,02	610	1,18	610	1,64	610	1,13				
B30 250	610	1,15	610	1,37	610	1,49	610	1,43	610	1,37		

^a λ_{\max} – таласна дужина максимума спектралне криве; ^b $Q_{650/500}$ – количник спектралне флуоресценције.

Табела 4а. Садржај битумена у угљевима, принос производа пиролизе и групни састав растворне органске супстанце

Узорак	Нерастворни остатак (%)	Принос гаса и губици при пиролизи (%)	Садржај растворне органске супстанце (%)	Садржај растворне органске супстанце (mg/g C _{org})	Групни састав битумена или течних производа пиролизе			
					ZF ^a (%)	AF ^b (%)	PF ^b (%)	ASF ^c (%)
B26	/	/	1,50	28,23	1,68	1,78	29,70	66,84
B26 250	85,72	13,58	0,70	13,37	5,90	11,81	59,04	23,25
B26 400	63,92	35,00	1,08	20,63	1,36	5,03	18,10	75,51
B26 Asf 250	65,58	7,68	26,74	/	2,71	5,42	91,87 ^d	91,87 ^d
B30	/	/	2,07	31,76	1,69	2,34	34,85	61,12
B30 250	86,82	12,53	0,65	10,20	8,43	11,43	58,76	21,38
B30 400	67,36	31,50	1,14	17,89	0,47	3,85	23,64	72,04
B30 Asf 250	75,17	4,60	20,23	/	2,72	5,19	92,10 ^d	92,10 ^d
B30 Asf 400	58,61	31,25	10,13	/	2,96	10,84	86,21 ^d	86,21 ^d

^a ZF – фракција засићених угљоводоника, ^b AF – фракција ароматичних угљоводоника, ^b PF – поларна (NSO) фракција,

^c ASF – асфалтенска фракција, ^d (PF + ASF) – поларна + асфалтенска фракција (%).

Табела 46. Садржај малтенске фракције у угљевима, њен принос при контролисаној оксидацији асфалтена и групни састав изолованих малтенских фракција

Узорак	Садржај малтенске фракције (%)	Групни састав малтенске фракције		
		ZF ^a (%)	AF ^b (%)	PF ^b (%)
B26	0,49	5,07	5,37	89,57
B26 Asf H ₂ O ₂	2,54	11,43	11,43	77,14
B30	0,81	4,35	6,02	89,63
B30 Asf H ₂ O ₂	2,89	6,90	6,90	86,21
B30 Asf NaIO ₄	1,65	9,09	9,09	81,82

^a ZF – фракција засићених угљоводоника, ^b AF – фракција ароматичних угљоводоника,

^b PF – поларна (NSO) фракција.

Битумени угљева имају веома сличан групни састав, где преовлађују асфалтенска и поларна фракција. Групни састав пиролизата асфалтена на 250 °C и пиролизата угљева на 400 °C донекле је сличан групном саставу битумена угљева, док су пиролизати асфалтена на 400 °C и пиролизати угљева на 250 °C богатији засићеним и ароматичним угљоводоницима (табела 4а). Малтени ослобођени контролисаном оксидацијом асфалтена генерално су богатији засићеним и ароматичним угљоводоницима у односу на слободне малтене из одговарајућих угљева (табела 4б).

Удели чврстих остатака након пиролизе угља на одговарајућим температурама су веома слични, без обзира на ранг третираних угљева. У пиролитичким експериментима су створени и гасовити производи, настали примарним разлагањем керогена и/или секундарним разлагањем пиролитичког уља. Ови производи нису даље анализирани, али је на њихово присуство указивала промена притиска у аутоклаву, након хлађења до собне температуре. Промена притиска након пиролизе асфалтена ($\approx 0,2$ g) била је минимална, док се након пиролизе угљева (≈ 6 g) притисак у охлађеном аутоклаву повећао приближно 30 % за експерименте изведене на 250 °C, односно приближно 50 % за експерименте изведене на 400 °C.

Елементарни састав угљева приказан је у табели 5. Садржај органског угљеника очекивано је већи у узорку каменог него у узорку мрког угља. Са повећањем температуре пиролизе садржај органског угљеника и укупног азота је

порастао, док је дошло до смањења садржаја укупног водоника и укупног сумпора у чврстим остацима пиролизе угљева.

Табела 5. Елементарни састав угљева и чврстих остатака након њихове пиролизе

Узорак	C _{org} (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C _{org} /S
B26	53,13	3,82	1,10	6,01	8,84
B26 250	55,01	3,54	1,22	4,43	12,42
B26 400	60,59	2,47	1,27	3,66	16,54
B30	65,12	4,59	1,79	5,11	12,75
B30 250	66,75	4,21	1,88	3,87	17,25
B30 400	72,98	2,75	2,03	3,17	23,02

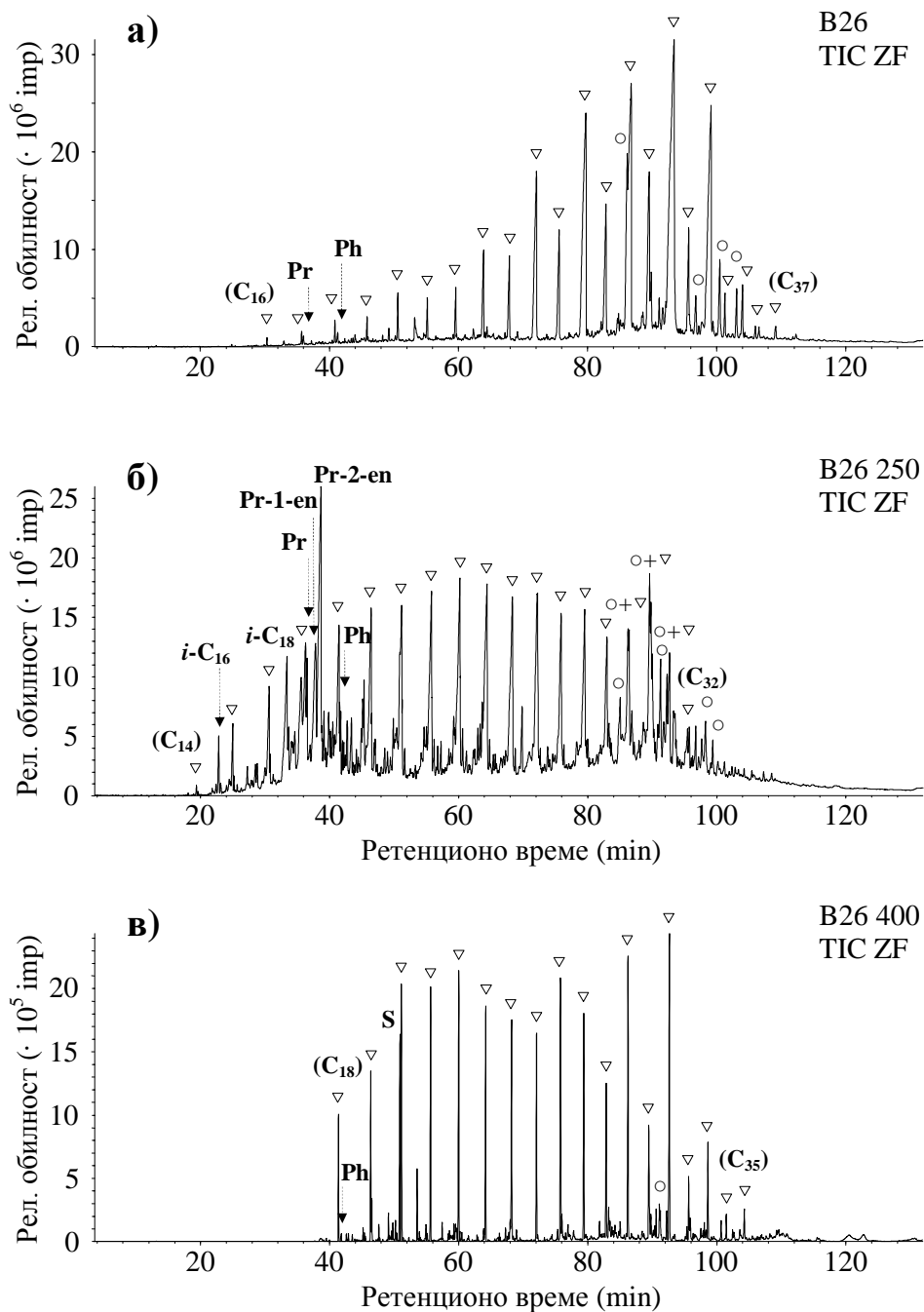
6.3. Растворна органска супстанца испитиваних узорака

6.3.1. Опште карактеристике

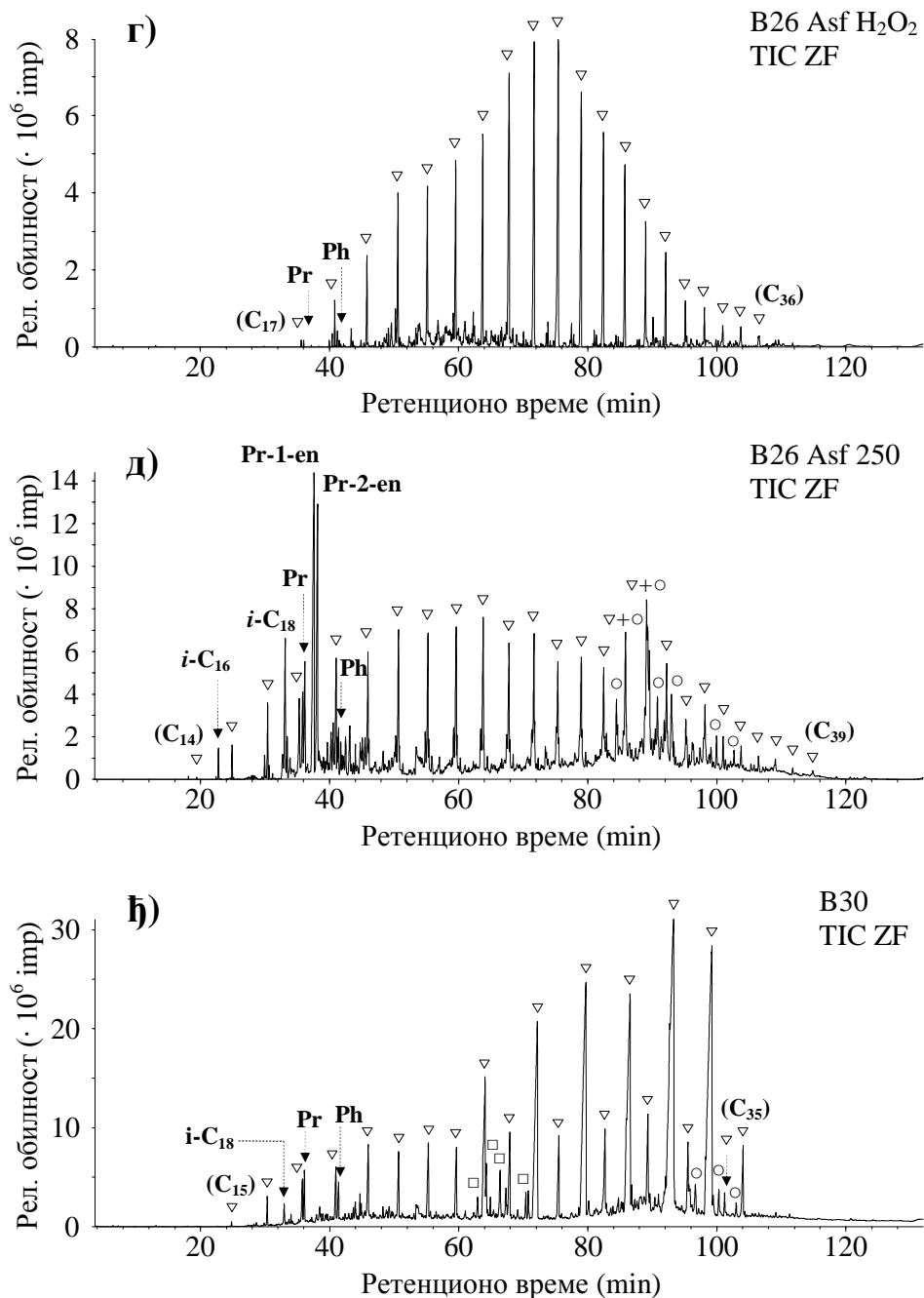
Најзаступљенија једињења у фракцији засићених угљоводоника свих испитиваних узорака су *n*-алкани (слика 38). Битумени оба угља се одликују изразитом доминацијом непарних дуголанчаних *n*-алкана. Код производа пиролизе угљева на 250 °С, пиролизе асфалтена на 250 °С и благе оксидације асфалтена преовлађују средњеланчани *n*-алкани, са приближно једнаком заступљеношћу хомолога са парним и непарним бројем угљеникових атома. Код производа пиролизе угљева и асфалтена на 400 °С преовлађују кратколанчани *n*-алкани, такође са приближно једнаком обилношћу парних и непарних хомолога.

Значајно је и присуство изопреноидних алкана и алкена. Пристан и фитан се јављају у свим узорцима. Нарочито високе концентрације пристана, фитана, изопреноидних алкана са 16 и 18 угљеникових атома и изопреноидних алкена (пристенских изомера) карактеристичне су за производе пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С (слика 38).

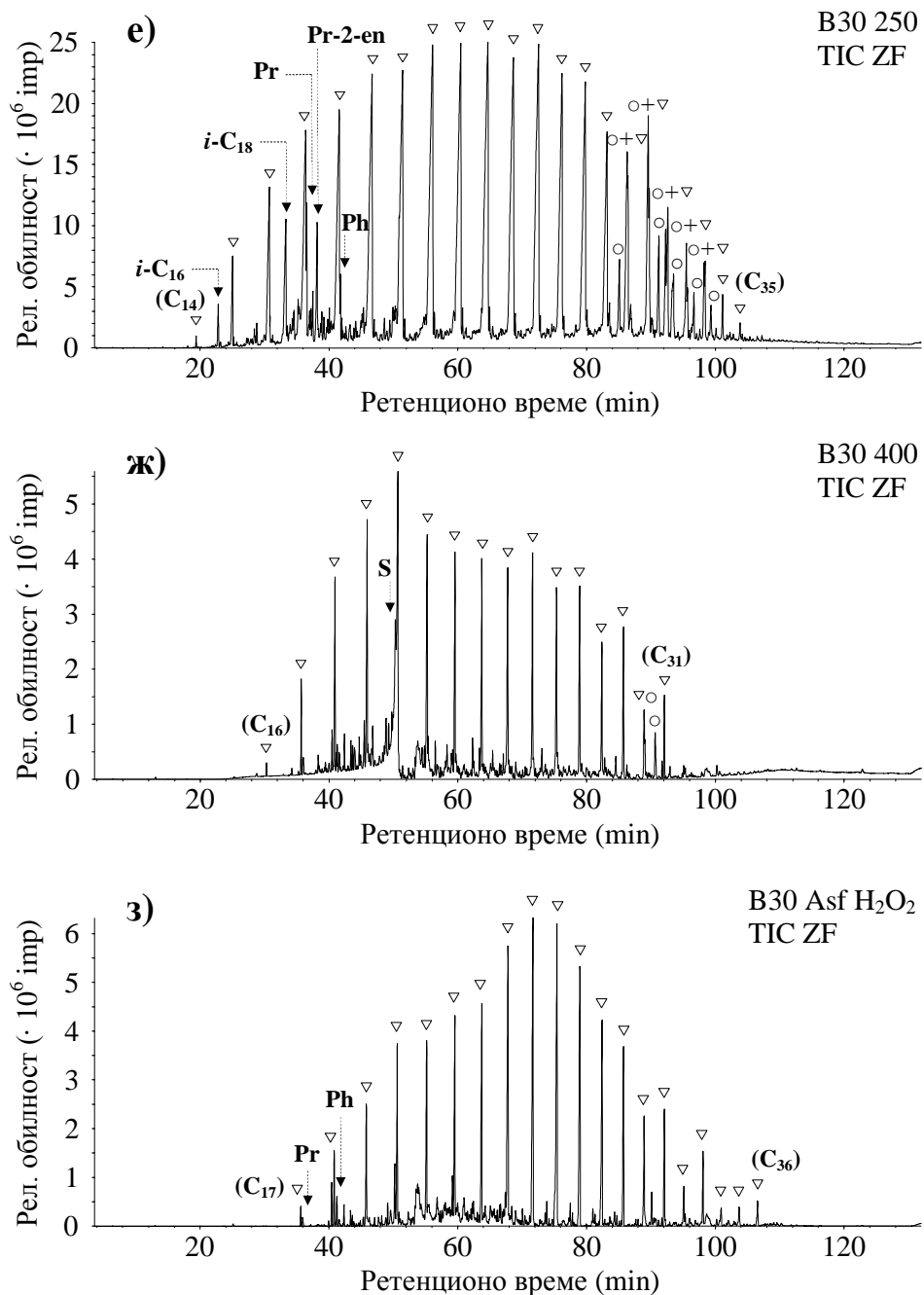
Остали састојци фракције засићених угљоводоника су представљени хопанима и хопенима (прокариотским биомаркерима), стеранима (еукариотским биомаркерима), а у случају битумена каменог угља В30 и нехопаноидним тритерпеноидима са деградованим А-прстеном (де-А-олеаненима и де-А-лупаном, који су типични биомаркери скривеносеменица). У производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °С упадљиво је присуство елементарног сумпора (слика 38).



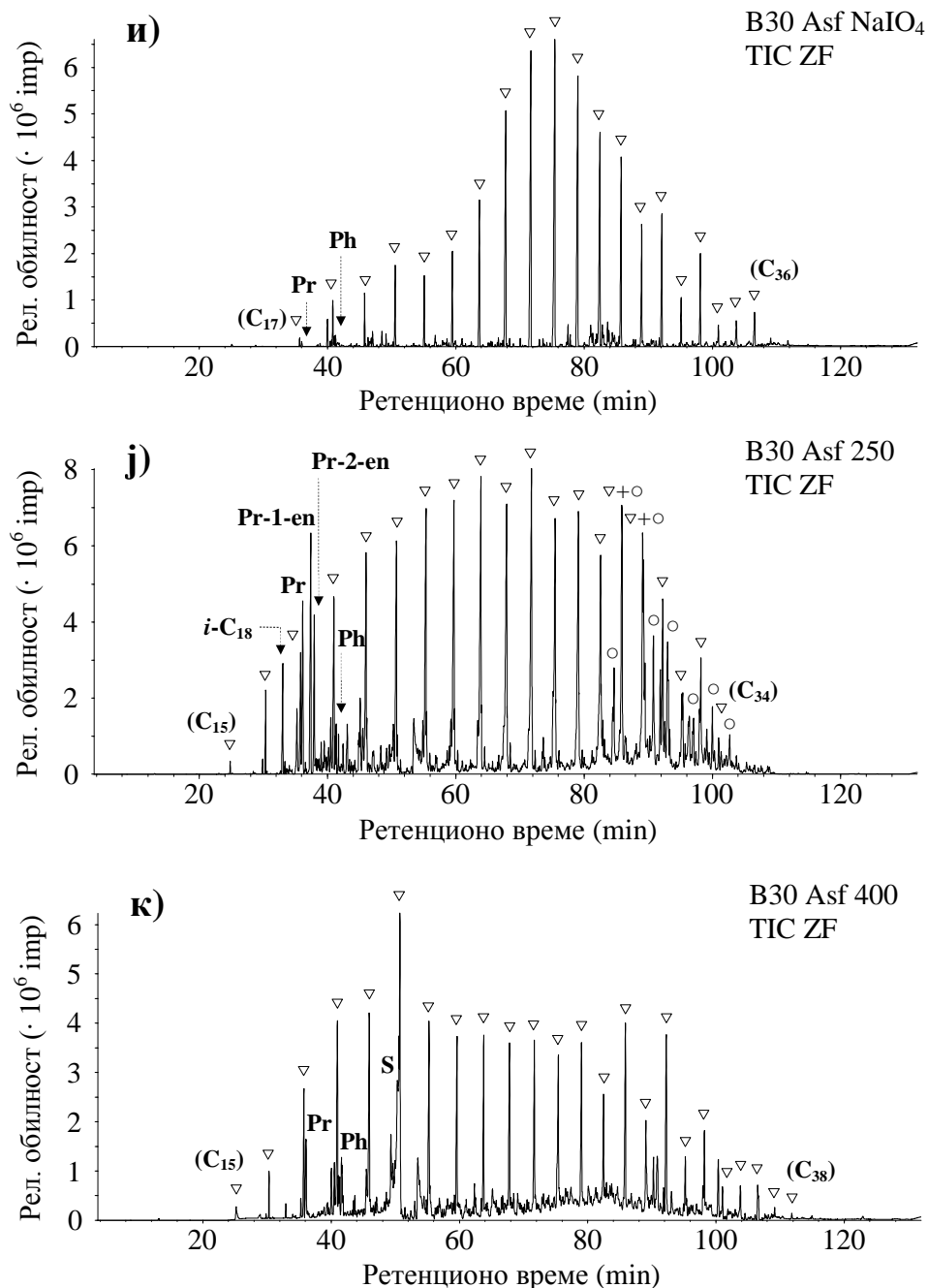
Слика 38. Фракција засићених угљоводоника, хроматограми укупне јонске струје (наставак на следећој страни).



Слика 38, наставак (слика се наставља и на следећој страни).



Слика 38, наставак (слика се наставља и на следећој страни).



Слика 38, наставак.

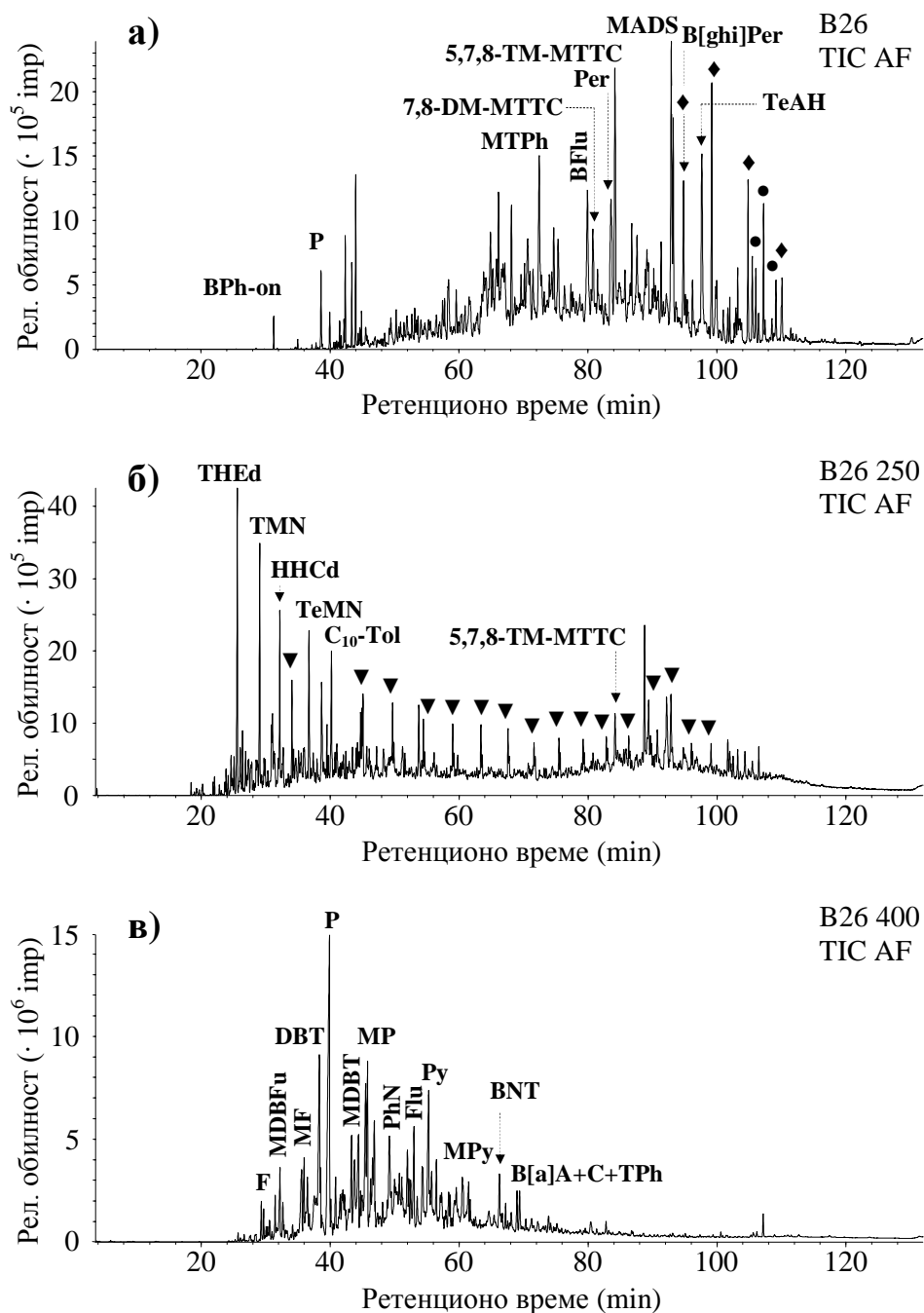
Легенда: ZF – фракција засићених угљоводоника, TIC – хроматограм укупне јонске струје (скраћено од енг. *total ion current*); ∇ – *n*-алкан; \circ – хопаноидни алкан; \square – нехопаноидни тритерпеноид са деградованим А-прстеном; C_(x) – *n*-алкан са x угљеникових атома (за најкраћи и најдужи члан хомологог низа); *i*-C_(x) – изопреноидни алкан са x угљеникових атома; Pr – пристан; Ph – фитан; Pr-1-en – прист-1-ен; Pr-2-en – прист-2-ен; S – сумпор.

За разлику од фракције засићених угљоводоника, која се у свим узорцима одликује доминацијом *n*-алкана, фракција ароматичних угљоводоника показује веома различит састав од узорка до узорка (слика 39). Битумен мрког угља садржи значајне количине фенантрена, метилтрифенилена, бензофлуорантена, перилена, бензоперилена, бензохопана, али и кисеоничних једињења, као што су бензофенон, деривати изопреноидних хромана и метил-естри масних киселина (слика 39а). Битумен каменог угља одликује присуство триметилнафталена, еудалена, тетраметилнафталена, кадалена, фенантрена, метилфенантрена, *n*-нонил- и *n*-ундецилнафталена, ароматизованих нехопаноидних тритерпеноида са деградованим А-прстеном, тетраароматичног хопа (7-метил-3'-етил-1,2-циклопентанохризена), бензохопана, као и метил-естара масних киселина (слика 39ђ).

Фракција ароматичних угљоводоника производа пиролизе угљева на 250 °С одликује се присуством триметилнафталена, тетраметилнафталена, деривата еудалена, кадалена и ретена, *n*-децилтолуена, деривата изопреноидних хромана, као и серије *n*-алкилбензена (слике 39б и 39е).

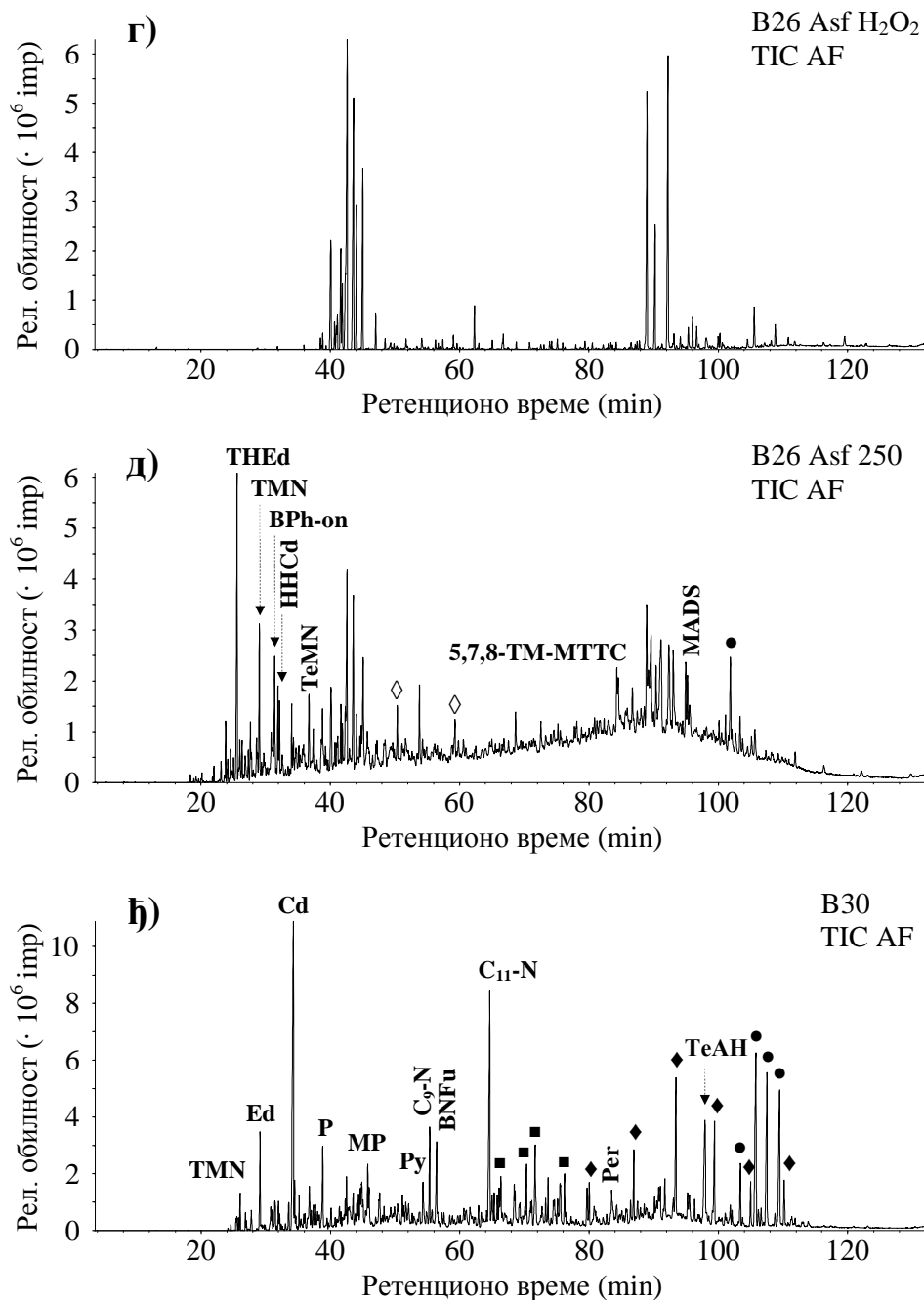
У фракцији ароматичних угљоводоника производа пиролизе асфалтена на 250 °С врло су заступљени деривати нафталена: тетрахидроеудален, хексахидрокадален, кадален, триметил-, тетраметил- и фенилнафталени. Поред њих, у значајним концентрацијама се јављају и бензофенон, фенантрен и његови метил-деривати, тетрахидроретен, дибензотиофен и метилдибензотиофени, етил-естри масних киселина и бензохопани циклизоване на С-16 (слике 39д и 39ј).

Фракција ароматичних угљоводоника производа пиролизе угљева на 400 °С представљена је метилованим нафталенима, флуоренима, фенантренима, пиренима, дибензофуранима и дибензотиофенима, а затим и фенилнафталенима и несупституисаним ароматичним једињењима: флуореном, фенантеном, флуорантеном, пиреном, бензо[а]антраценом, хризеном, дибензофураном, дибензотиофеном и бензонафтофенима (слике 39в и 39ж).



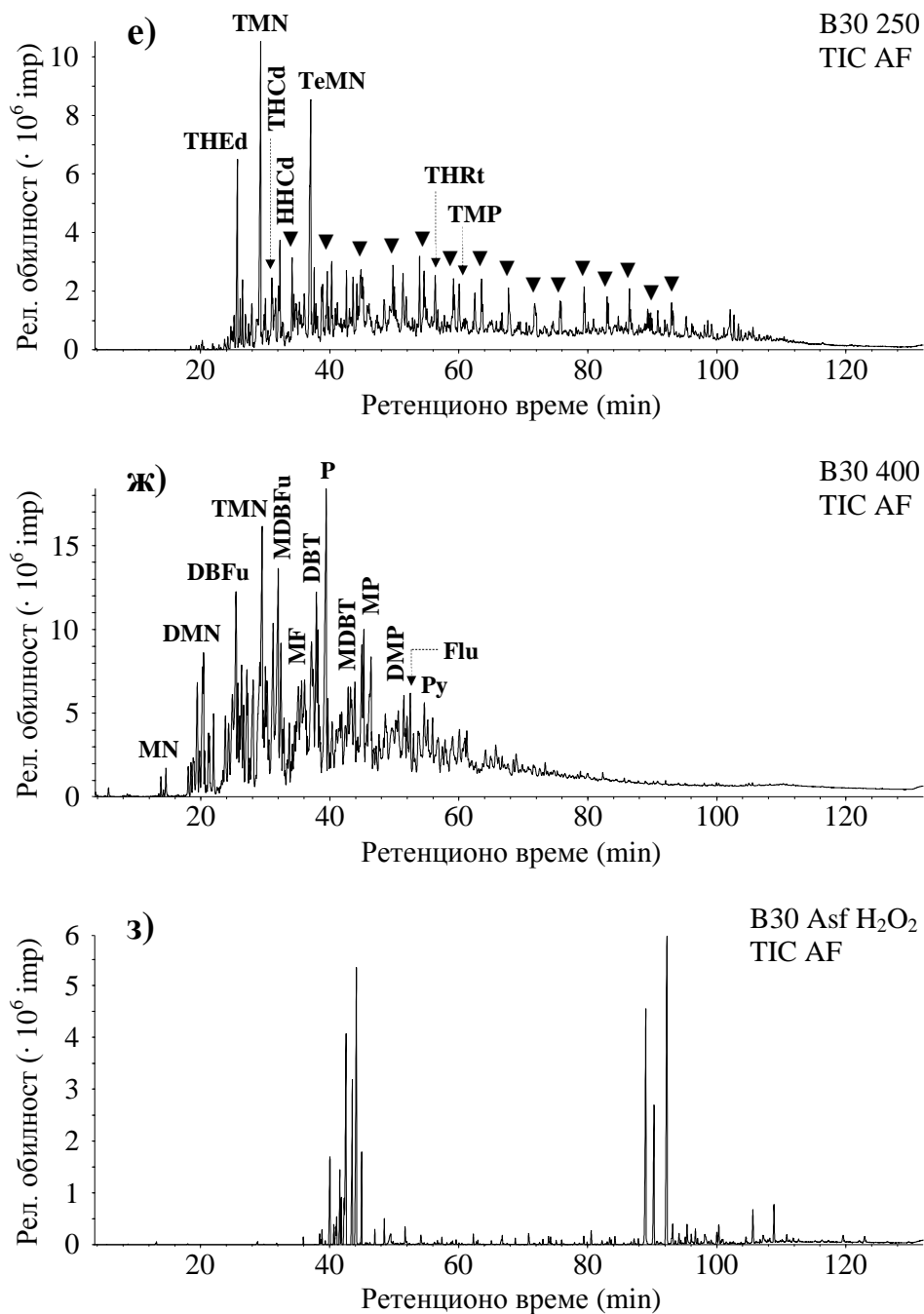
Слика 39. Фракција ароматичних угљоводоника, хроматограми укупне јонске струје (наставак на следећој страни).

Легенда: AF – фракција ароматичних угљоводоника, TIC – хроматограм укупне јонске струје (*total ion current*); \blacklozenge – метил-естар масне киселине; \blacklozenge – етил-естар масне киселине; \blacksquare – ароматизовани нехопаноидни тритерпеноид са деградованим А-прстеном; TeAH – тетраароматични хопан (7-метил-3'-етил-1,2-циклопентанохризен); \bullet – бензохопан;



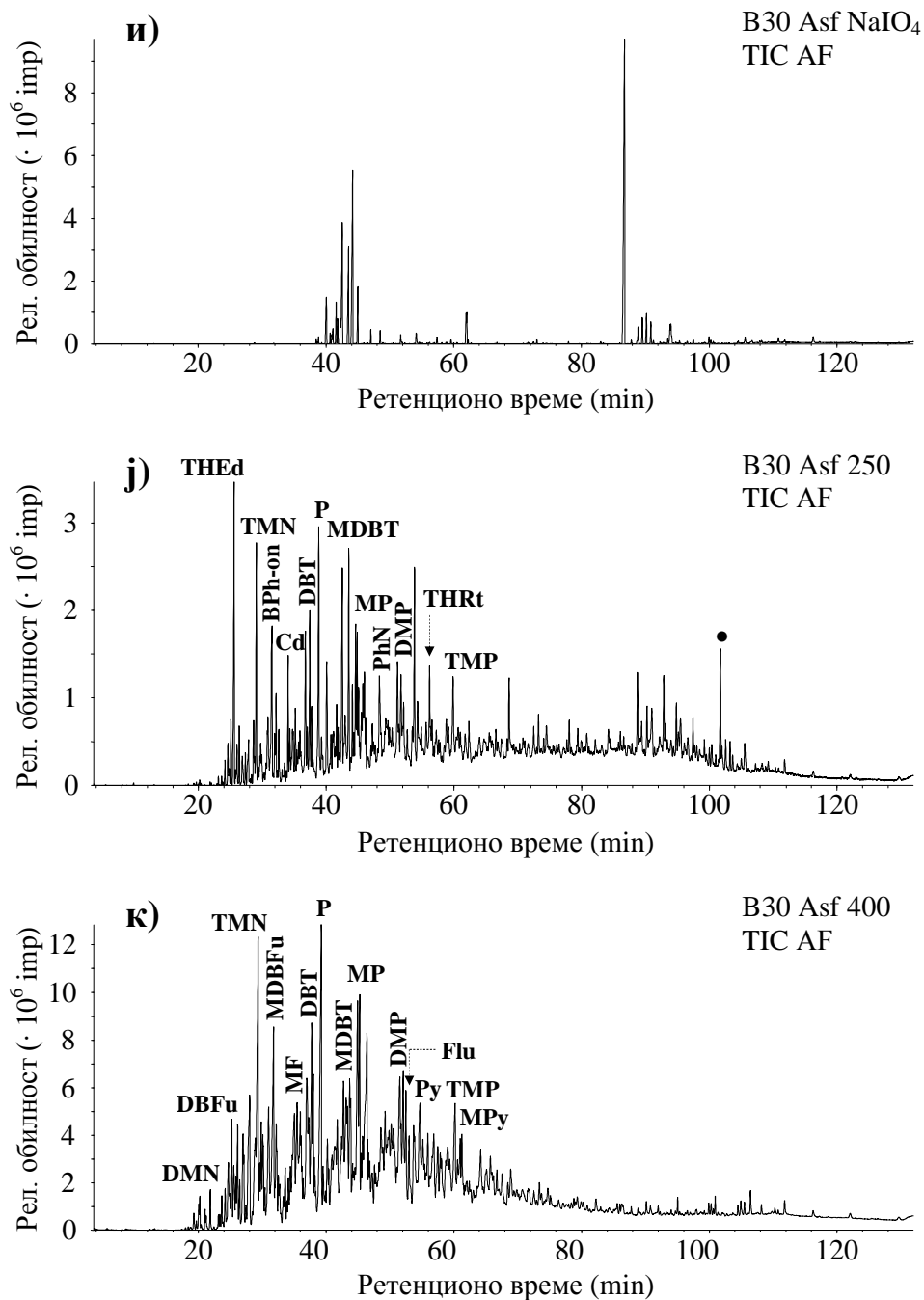
Слика 39, наставак (слика се наставља и на следећој страни).

Легенда, наставак: MADS – стероид са ароматичним D-прстеном; ▼ – *n*-алкилбензен; C₁₀-Tol – *n*-децилтолуен; MN – метилнафталени; DMN – диметилнафталени; TMN – триметилнафталени; TeMN – тетраметилнафталени; PhN – фенилнафталени; C₉-N – *n*-нонилнафтален; C₁₁-N – *n*-ундецилнафтален; Ed – еудален; THEd – тетрахидрооеудален; Cd – кадален; THCd – тетрахидрокадален; HHCd – хексахидрокадален; F – флуорен;



Слика 39, наставак (слика се наставља и на следећој страни).

Легенда, наставак: MF – метилфлуорени; P – фенантрен; MP – метилфенантрени; DMP – диметилфенантрени; TMP – триметилфенантрени; THRt – тетрахидроретен; Flu – флуорантен; Py – пирен; MPy – метилпирени; B[a]A – бензо[а]антрацен; C – хризен; TPh – трифенилен; MTPH – метилтрифенилени; BFlu – бензофлуорантени; Per – перилен; B[ghi]Per – бензо[ghi]перилен; DBFu – дибензофуран; MDBFu – метилдибензофуран;



Слика 39, наставак.

Легенда, наставак: BPh-on – бензофенон; BNFu – бензонафтофуран; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-ТМ-МТТС – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофени; BNT – бензонафтотиофени.

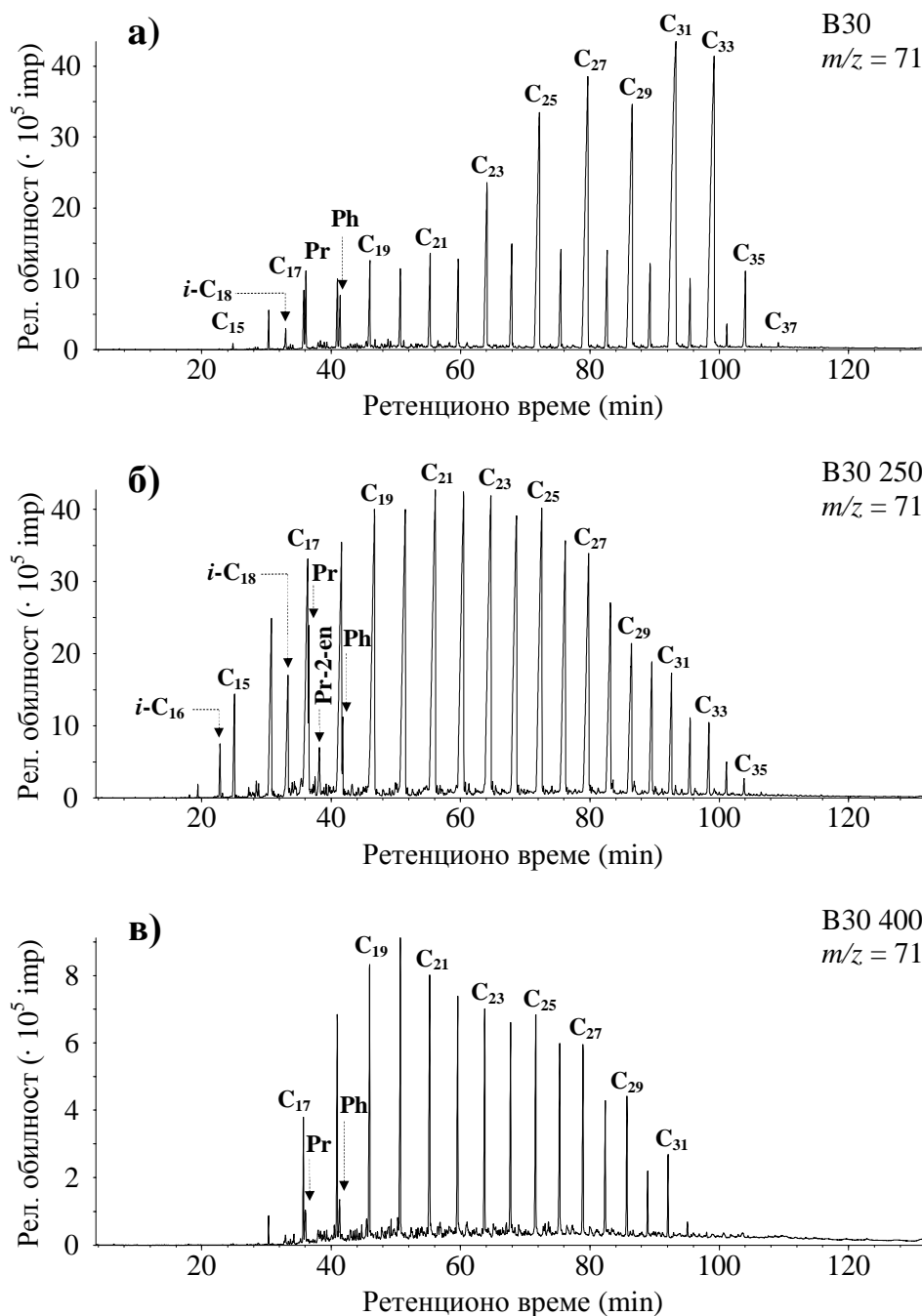
У фракцији ароматичних угљоводоника производа пиролизе асфалтена на 400 °С јављају се метиловани нафталени, флуорени, фенантрени, пирени, дибензофурани и дибензотиофени. Високи су и садржаји несупституисаних аромата: флуорена, фенантрена, флуорантена, пирена, дибензофурана и дибензотиофена, а поред њих су присутна и бројна друга једињења (слика 39к).

У фракцији ароматичних угљоводоника ослобођених контролисаном оксидацијом асфалтена преовлађују две групе једињења. Прву групу представљају естри бензоеве и фталне киселине (ретенциона времена од 40-45 min на сликама 39г, 39з и 39и), а другу функционализовани производи оксидације хопаноидних и стероидних једињења (ретенциона времена од 85-110 min на сликама 39г, 39з и 39и). Поред њих су уочљиви и естри масних киселина, у првом реду метил-палмитат и метил-стеарат.

6.3.2. Засићени угљоводоници

На сликама 38 и 39 су за све узорке приказани хроматограми укупне јонске струје (TIC, скраћено од енг. *total ion current*), како би расподеле и обилности различитих класа једињења биле јасно видљиве у сваком од испитиваних узорака. У овом и у наредним поглављима биће приказани само одабрани хроматограми, како би се број графичких приказа за појединачне класе једињења редуковао са 12 на разумно мањи број (1-3).

n-Алкани су најзаступљенија једињења у класи засићених угљоводоника, а поред њих су у свим испитиваним узорцима присутни и изопреноиди пристан и фитан. Изопреноидни алкани са 16 и 18 угљеникових атома, као и 1- и 2-пристен, присутни су у значајним концентрацијама у производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С. На слици 40а приказан је хроматограм јона $m/z = 71$ за узорак В30; готово идентичну расподелу показује и узорак В26. На слици 40б приказан је хроматограм узорка В30 250, а врло сличну расподелу показује В26 250 и још пет узорака: код В26 Asf 250 и В30 Asf 250 садржаји изопреноидних алкана и алкена још су већи, а код В26 Asf H₂O₂, В30 Asf H₂O₂ и В30 Asf NaIO₄ *n*-алкански максимуми су померени ка C₂₅ и C₂₆, уз ниске садржаје изопреноидних алкана.



Слика 40. Распада и обилност n -алкана и изопреноидних алкана у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 71$).

Легенда: $C_{(x)}$ – n -алкан са x угљеникових атома (због прегледности означени су само непарни n -алкани); $i-C_{(x)}$ – изопреноидни алкан са x угљеникових атома; Pr – пристан; Ph – фитан; Pr-2-en – прист-2-ен.

На слици 40в приказан је хроматограм узорка В30 400; веома сличну расподелу показују и узорци В26 400 и В30 Asf 400, код којих су нешто повећане обилности виших n -алкана (C_{29} , C_{31} и C_{33}). Вредности n -алканских параметара свих испитиваних узорака приказане су у табели 6.

Табела 6. Параметри израчунати на основу обилности n -алкана и изопреноидних алкана

Узорак	Опсег	Мах	CPI	N/P	ACL	LHCPI	Pr/Ph
В26	C_{15} - C_{37}	C_{31} , C_{33}	4,17	4,12	28,85	0,09	0,78
В26 250	C_{14} - C_{33}	C_{21} , C_{23}	1,15	1,16	22,87	1,87	2,46
В26 400	C_{17} - C_{33}	C_{20}	1,13	1,13	25,22	0,84	0,25
В26 Asf H_2O_2	C_{16} - C_{41}	C_{25}	0,98	0,97	25,10	0,70	0,20
В26 Asf 250	C_{14} - C_{40}	C_{23}	1,19	1,16	24,04	1,23	2,82
В30	C_{15} - C_{37}	C_{31} , C_{33}	6,13	6,11	28,20	0,19	1,38
В30 250	C_{14} - C_{35}	C_{21} , C_{23}	1,13	1,11	22,86	1,92	2,66
В30 400	C_{16} - C_{33}	C_{19} , C_{20}	1,10	1,09	23,01	1,79	1,01
В30 Asf H_2O_2	C_{16} - C_{38}	C_{25}	1,02	1,01	24,99	0,76	0,25
В30 Asf $NaIO_4$	C_{16} - C_{39}	C_{26}	1,05	1,04	25,95	0,41	0,24
В30 Asf 250	C_{15} - C_{35}	C_{23}	1,20	1,18	24,10	1,18	3,40
В30 Asf 400	C_{15} - C_{40}	C_{20}	1,23	1,19	23,73	1,39	1,35

Мах – најзаступљенији n -алкан;

$$CPI = \frac{\sum_{x=9}^{17} C_{2x-1}}{2 \cdot \sum_{x=9}^{17} C_{2x-2}} + \frac{\sum_{x=9}^{17} C_{2x-1}}{2 \cdot \sum_{x=9}^{17} C_{2x}} \quad (\text{за опсег } C_{16}-C_{34});$$

$$N/P = \frac{\sum_{x=8}^{17} C_{2x-1}}{\sum_{x=8}^{17} C_{2x}} \quad (\text{за опсег } C_{15}-C_{34});$$

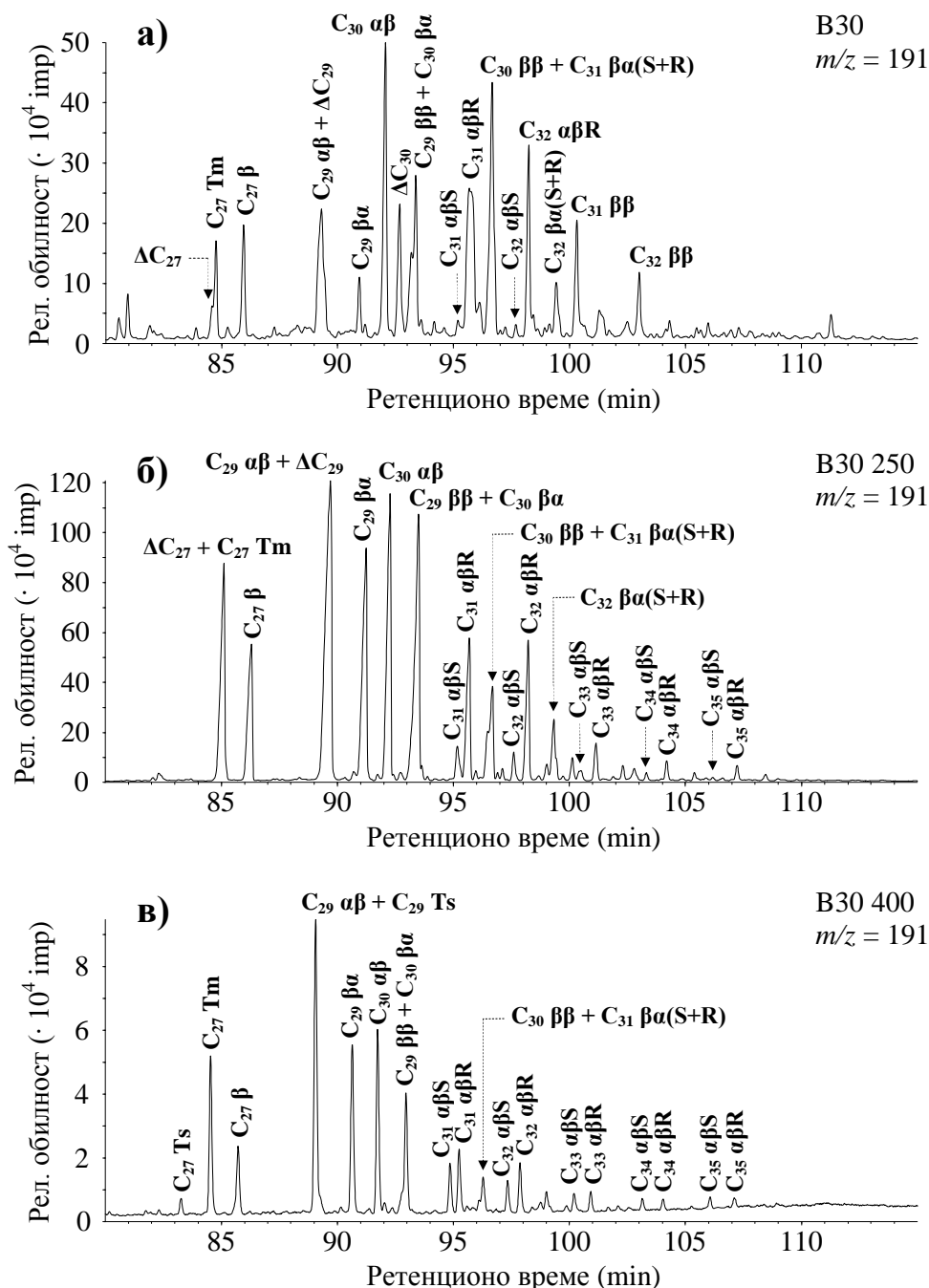
$$ACL = \frac{\sum_{x=15}^{34} x \cdot C_x}{\sum_{x=15}^{34} C_x} \quad (\text{за опсег } C_{15}-C_{34});$$

$$LHCPI = \frac{\sum_{x=15}^{24} C_x}{\sum_{x=25}^{34} C_x} \quad (\text{за опсег } C_{15}-C_{34});$$

Pr/Ph = пристан/фитан; x – број угљеникових атома у молекулу n -алкана.

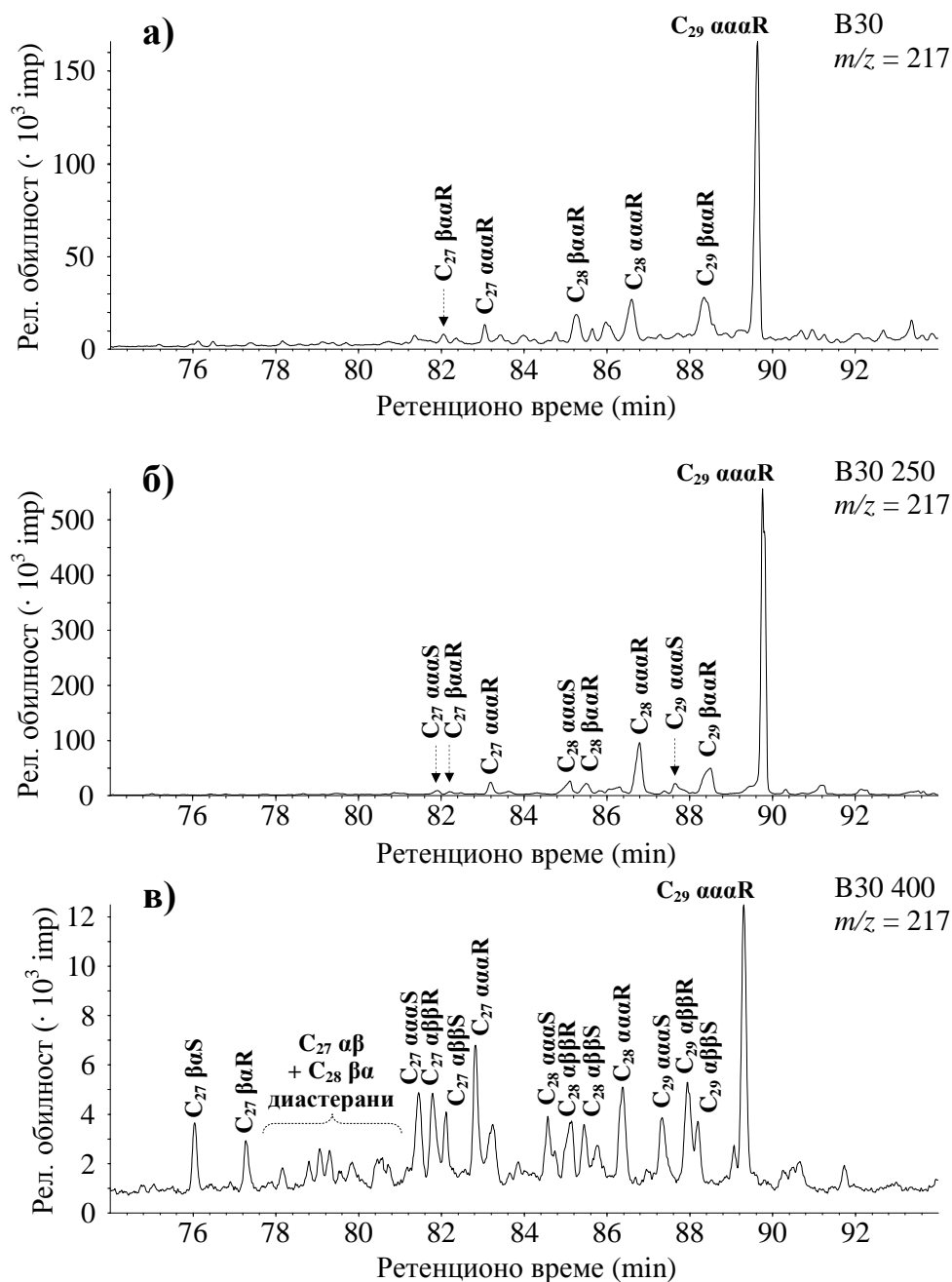
Хопани су присутни у свим узорцима. На слици 41а приказан је хроматограм јона $m/z = 191$ за узорак В30; врло сличну расподелу, са нешто повишеним садржајима $17\beta(\text{H})$ - и $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопана, показује и узорак В26. На слици 41б приказан је хроматограм узорка В30 250; готово идентичну расподелу показује В26 250, док су код узорака В26 Asf 250 и В30 Asf 250 $17\beta(\text{H})$ -хопани, $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопани и хопени са двоструком везом између С-13 и С-18 знатно више заступљени. На слици 41в приказан је хроматограм узорка В30 400; готово идентичну расподелу показује В30 Asf 400, док је код узорака В26 400, В26 Asf H_2O_2 , В30 Asf H_2O_2 и В30 Asf NaIO_4 снижена обилност C_{27} и C_{29} хопана. В26 Asf H_2O_2 додатно показује повишене садржаје $17\beta(\text{H})$ - и $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопана. Вредности хопанских параметара приказане су у табели 7.

Стерани су такође присутни у свим узорцима, али у нешто нижим концентрацијама од хопанских биомаркера. На слици 42а приказан је хроматограм јона $m/z = 217$ за узорак В30; готово идентичну расподелу показује узорак В26. На слици 42б приказан је хроматограм узорка В30 250, а врло сличну расподелу показују и узорци В26 250, В26 Asf 250 и В30 Asf 250. На слици 42в приказан је хроматограм узорка В30 400; расподелу истог типа показују В26 400, В26 Asf H_2O_2 , В30 Asf H_2O_2 , В30 Asf NaIO_4 и В30 Asf 400 (код узорка В30 Asf 400 садржај $\text{C}_{29}5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})20\text{R}$ -стерана је нешто нижи). Вредности стеранских параметара приказане су у табели 8.



Слика 41. Распедела и обилност хопана и хопена у каменом угљу V30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °C (хроматограми јона $m/z = 191$).

Легенда: $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ означавају конфигурације водоникових атома на угљениковим атомима C-17 и C-21 у молекулу хопана; R и S означавају апсолутну конфигурацију атома C-22 у молекулу хопана; ΔC_{27} – C_{27} триснорхоп-13(18)-ен; ΔC_{29} – C_{29} норхоп-13(18)-ен; ΔC_{30} – C_{30} хоп-13(18)-ен; $C_{27}Tm$ – $C_{27}17\alpha(H)$ -22,29,30-триснорхопан; $C_{27}\beta$ – $C_{27}17\beta(H)$ -22,29,30-триснорхопан; $C_{27}Ts$ – $C_{27}18\alpha(H)$ -22,29,30-триснорнеохопан; $C_{29}Ts$ – $C_{29}18\alpha(H)$ -30-норнеохопан.



Слика 42. Распада и обилност стерана у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 217$).

Легенда: $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\beta$ и $\beta\alpha\alpha$ означавају конфигурације водоникових атома на угљениковим атомима С-5, С-14 и С-17 у молекулу стерана; $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ означавају конфигурације водоникових атома на угљениковим атомима С-10 и С-13 у молекулу диастерана; R и S означавају апсолутну конфигурацију атома С-20 у молекулу стерана или диастерана.

Табела 7. Параметри израчунати на основу обилности хопана

Узорак	Ts/Tm	$C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta$	$C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta$	$C_{30}\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta)$	$C_{31}\alpha\beta/S/(S+R)$	$C_{27}\alpha$ (%)	$C_{29}\alpha\beta$ (%)	$C_{30}\alpha\beta$ (%)	$C_{31}\alpha\beta$ (%)
B26	0,00	0,64	0,54	0,67	0,12	14,59	35,26	23,35	26,80
B26 250	0,00	0,56	0,69	0,10	0,25	22,00	43,68	19,52	14,80
B26 400	0,47	0,41	0,32	0,00	0,52	12,35	31,17	30,30	26,18
B26 Asf H ₂ O ₂	0,56	0,40	0,25	0,37	0,48	7,37	22,91	36,75	32,97
B26 Asf 250	0,00	0,43	0,90	0,43	0,23	14,19	48,93	21,48	15,40
B30	0,00	0,22	0,52	0,43	0,15	8,58	25,43	29,46	36,53
B30 250	0,00	0,55	0,61	0,07	0,21	20,01	41,07	24,09	14,83
B30 400	0,12	0,55	0,45	0,00	0,44	19,99	41,47	22,94	15,60
B30 Asf H ₂ O ₂	0,70	0,22	0,19	0,00	0,51	5,99	21,87	38,01	34,13
B30 Asf NaIO ₄	0,77	0,19	0,18	0,00	0,52	5,53	22,60	37,03	34,84
B30 Asf 250	0,00	0,60	0,78	0,29	0,20	20,15	38,07	24,94	16,84
B30 Asf 400	0,36	0,41	0,45	0,00	0,54	15,47	34,15	26,98	23,40

$$Ts/Tm = C_{27}18\alpha(H)\text{-неохопан}/C_{27}17\alpha(H)\text{-хопан};$$

$$C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta = C_{29}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан}/C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан};$$

$$C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta = C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан}/C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан};$$

$$C_{30}\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta) = C_{30}17\beta(H)21\beta(H)\text{-хопан}/(C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан} + C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан} + C_{30}17\beta(H)21\beta(H)\text{-хопан});$$

$$C_{31}\alpha\beta S/(S+R) = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан}/(C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R\text{-хопан});$$

$$C_{27}\alpha (\%) = 100 \cdot C_{27}17\alpha(H)\text{-хопан}/(C_{27}17\alpha(H)\text{-хопан} + C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R\text{-хопан});$$

$$C_{29}\alpha\beta (\%) = 100 \cdot C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан}/(C_{27}17\alpha(H)\text{-хопан} + C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R\text{-хопан});$$

$C_{30}\alpha\beta$ (%) = $100 \cdot C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан / ($C_{27}17\alpha(H)$ -хопан + $C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан + $C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан + $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S$ -хопан + $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R$ -хопан);

$C_{31}\alpha\beta$ (%) = $100 \cdot (C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S$ -хопан + $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R$ -хопан) / ($C_{27}17\alpha(H)$ -хопан + $C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан + $C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан + $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S$ -хопан + $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R$ -хопан).

Табела 8. Параметри израчунати на основу обилности стерана

Узорак	$C_{27}\beta\alpha S / C_{27}\beta\alpha R$	$C_{27}\beta\alpha S / C_{27}\alpha\alpha R$	$C_{29}\alpha\beta\beta S / C_{29}\alpha\beta\beta R$	$C_{29}\alpha\beta\beta R / C_{29}\alpha\alpha R$	$C_{29}\alpha\alpha S / C_{29}\alpha\alpha R$	$C_{29}\beta\alpha R / C_{29}\alpha\alpha R$	$C_{27}\alpha\alpha R$ (%)	$C_{28}\alpha\alpha R$ (%)	$C_{29}\alpha\alpha R$ (%)
B26	н.и.	0,00	н.и.	0,00	0,00	0,39	3,99	16,09	79,92
B26 250	н.и.	0,00	н.и.	0,00	0,11	0,35	4,46	17,70	77,84
B26 400	1,22	0,53	0,55	0,79	0,56	0,00	28,75	25,29	45,96
B26 Asf H ₂ O ₂	1,33	0,66	0,40	0,60	0,25	0,00	17,34	22,32	60,34
B26 Asf 250	н.и.	0,00	н.и.	0,00	0,08	0,35	6,77	16,78	76,45
B30	н.и.	0,00	н.и.	0,00	0,00	0,37	6,63	21,41	71,96
B30 250	н.и.	0,00	н.и.	0,00	0,07	0,18	3,89	18,34	77,77
B30 400	1,11	0,41	0,47	0,52	0,39	0,00	26,97	24,04	48,99
B30 Asf H ₂ O ₂	1,43	0,79	0,63	0,79	0,53	0,00	26,16	27,05	46,79
B30 Asf NaIO ₄	1,30	0,55	0,64	0,84	0,65	0,00	26,88	26,62	46,50
B30 Asf 250	н.и.	0,00	н.и.	0,00	0,06	0,21	6,33	18,06	75,61
B30 Asf 400	1,10	0,55	0,67	0,95	0,85	0,00	37,42	24,62	37,96

$C_{27}\beta\alpha S / C_{27}\beta\alpha R = C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20S$ -диастеран / $C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20R$ -диастеран;

$C_{27}\beta\alpha S / C_{27}\alpha\alpha R = C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20S$ -диастеран / $C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -стеран;

$C_{29}\alpha\beta\beta S / C_{29}\alpha\beta\beta R = C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S$ -стеран / $C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R$ -стеран;

$C_{29}\alpha\beta\beta R / C_{29}\alpha\alpha R = C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R$ -стеран / $C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -стеран;

$$C_{29}\alpha\alpha\alpha S/C_{29}\alpha\alpha\alpha R = C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20S\text{-стеран}/C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран};$$

$$C_{29}\beta\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R = C_{29}5\beta(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран}/C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран};$$

$$C_{27}\alpha\alpha\alpha R (\%) = 100 \cdot C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран}/(C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран} + C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран} + C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран});$$

$$C_{28}\alpha\alpha\alpha R (\%) = 100 \cdot C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран}/(C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран} + C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран} + C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран});$$

$$C_{29}\alpha\alpha\alpha R (\%) = 100 \cdot C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран}/(C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран} + C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран} + C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R\text{-стеран});$$

н.и. – није израчунато због одсуства $C_{27}10\beta(H)13\alpha(H)20R$ -диастерана или $C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R$ -стерана.

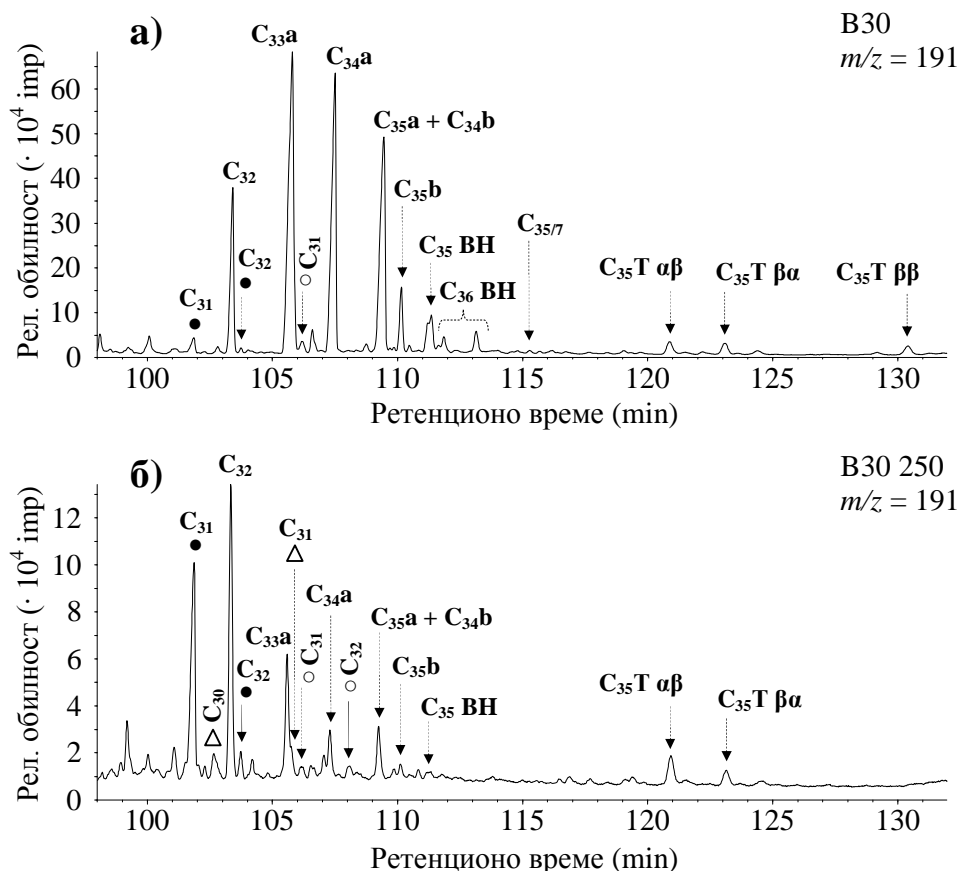
6.3.3. Ароматични угљоводоници

Бензохопани су идентификовани у битуменима угљева и производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С, а тек у траговима у малтенима ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена. У потпуности изостају у производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °С. Хроматограми јона $m/z = 191$ за ароматичну фракцију узорка В30 и В30 250 приказани су на слици 43.

n-Алкилбензени (АВ) поседују и алифатични и ароматични карактер, услед присуства *n*-алкил-низа и бензеновог прстена. Међутим, због дуголанчаног *n*-алкил-супституента преовлађује алифатични карактер, тако да при хроматографији на колони ова једињења већим делом елуирају у фракцији засићених угљоводоника (Chunqing et al., 2000). *n*-Алкилбензени су идентификовани у свим узорцима, а приказане су њихове расподеле у фракцији засићених угљоводоника. На слици 44а приказан је хроматограм јона $m/z = 92$ за узорак В30; сличну расподелу показује В26, код кога су садржаји *n*-алкилбензена са 16 до 20 атома угљеника снижени. На слици 44б приказан је хроматограм узорка В30 250; готово идентичну расподелу показује В26 250, док је код узорка В26 Asf 250 и В30 Asf 250, уз сличну расподелу, садржај *n*-алкилбензена 20-25 пута нижи. На слици 44в приказан је хроматограм узорка В30 400; врло сличну расподелу показују В26 400 и В30 Asf 400, док су код узорка В26 Asf H₂O₂, В30 Asf H₂O₂ и В30 Asf NaIO₄ садржаји *n*-алкилбензена 10-ак пута нижи, а максимуми су померени ка *n*-алкилбензену са 21 угљениковим атомом (тј. *n*-пентадецилбензену). Вредности *n*-алкилбензенских параметара приказане су у табели 9.

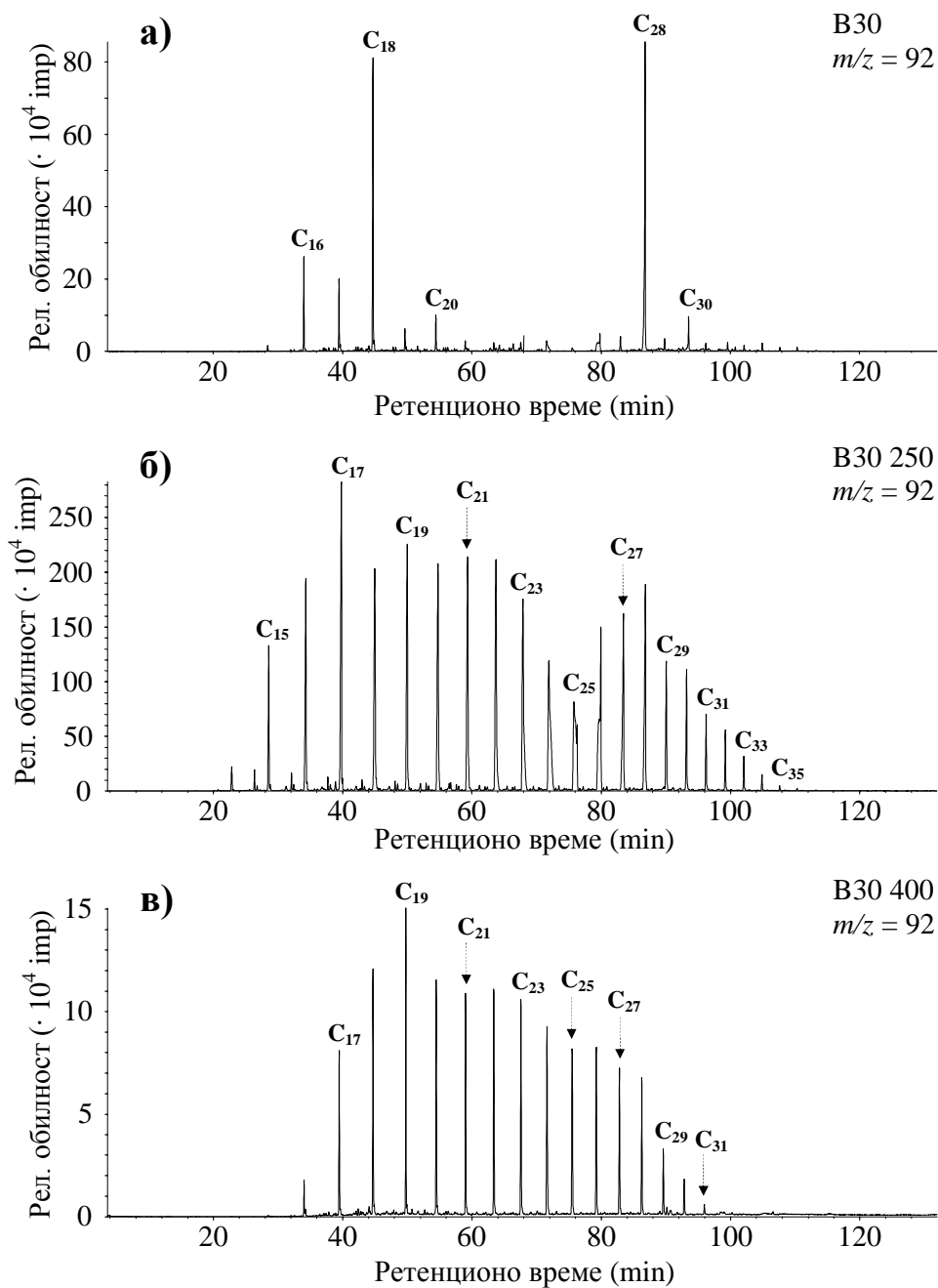
Деривати нафталена су представљени метил- (MN, $m/z = 142$), диметил- (DMN, $m/z = 156$), триметил- (TMN, $m/z = 170$), тетраметил- (TeMN, $m/z = 184$) и фенилнафталенима (PhN, $m/z = 204$; слике 45, 46 и 56). Еудален (1-метил-7-(1-метилетил)-нафтален), тетрахидроеудален (1-метил-7-(1-метилетил)-5,6,7,8-тетрахидронафтален), кадален (1,6-диметил-4-(1-метилетил)-нафтален), тетрахидрокадален (1,6-диметил-4-(1-метилетил)-1,2,3,4-тетрахидронафтален) и хексахидрокадален (1,6-диметил-4-(1-метилетил)-1,2,3,4,4а,8а-хексахидронафтален) типични су биомаркери сувоземних биљака и јављају се у екстрактима испитиваних

угљева и производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °C. Алкилнафталени практично изостају у производима ослобођеним контролисаној оксидацијом асфалтена. Вредности нафталенских параметара приказане су у табели 10.



Слика 43. Расподела и обилност бензохопана у каменом угљу V30 и производима његове пиролизе на 250 °C (хроматограми јона $m/z = 191$).

Легенда: C_{32} , C_{33a} , C_{34a} и C_{35a} – регуларни бензохопани циклизовани на C-20; C_{34b} и C_{35b} – 31-метилбензохопани циклизовани на C-20; C_{35BH} и C_{36BH} – неидентификовани C_{35} и C_{36} бензохопани; $C_{35/7}$ – хептациклични C_{35} бензохопан циклизован на C-20 и C-31; ● – бензохопан циклизован на C-16; ○ – диароматични 8(14)-секохопаноид са флуоренским скелетом; Δ – диароматични 8(14)-секохопаноид са аценафтенским скелетом; C_{35T} – C_{35} хопан са тиофенским прстеном ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ означавају конфигурације водоникових атома на угљениковим атомима C-17 и C-21).



Слика 44. Расподела и обилност *n*-алкилбензена у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 92$).

Легенда: Наведени број означава укупан број угљеникових атома у молекулу *n*-алкилбензена (нпр. C₁₈ означава *n*-додecil-бензен). Због прегледности, означен је сваки други члан хомологог низа *n*-алкилбензена.

Табела 9. Параметри израчунати на основу обилности *n*-алкилбензена

Узорак	Опсег	Мах	LHCPI AB	ACL AB	N/P AB
B26	C ₁₅ -C ₃₆	C ₂₈	0,33	26,53	0,48
B26 250	C ₁₄ -C ₃₅	C ₁₇ , C ₂₁	2,40	22,14	1,03
B26 400	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₉	2,53	22,69	0,95
B26 Asf H ₂ O ₂	C ₁₆ -C ₃₆	C ₂₁	4,91	22,01	1,01
B26 Asf 250	C ₁₄ -C ₃₈	C ₁₇	1,61	22,95	0,97
B30	C ₁₅ -C ₃₆	C ₁₈ , C ₂₈	1,29	22,59	0,20
B30 250	C ₁₄ -C ₃₅	C ₁₇ , C ₂₈	2,48	22,19	0,96
B30 400	C ₁₆ -C ₃₁	C ₁₉	2,19	22,52	0,94
B30 Asf H ₂ O ₂	C ₁₆ -C ₃₄	C ₂₁	5,11	21,77	0,99
B30 Asf NaIO ₄	C ₁₆ -C ₃₇	C ₁₈ , C ₂₁	2,24	22,79	0,87
B30 Asf 250	C ₁₄ -C ₃₅	C ₁₇	1,61	22,89	0,98
B30 Asf 400	C ₁₅ -C ₃₇	C ₁₇ , C ₁₉	3,76	21,33	0,93

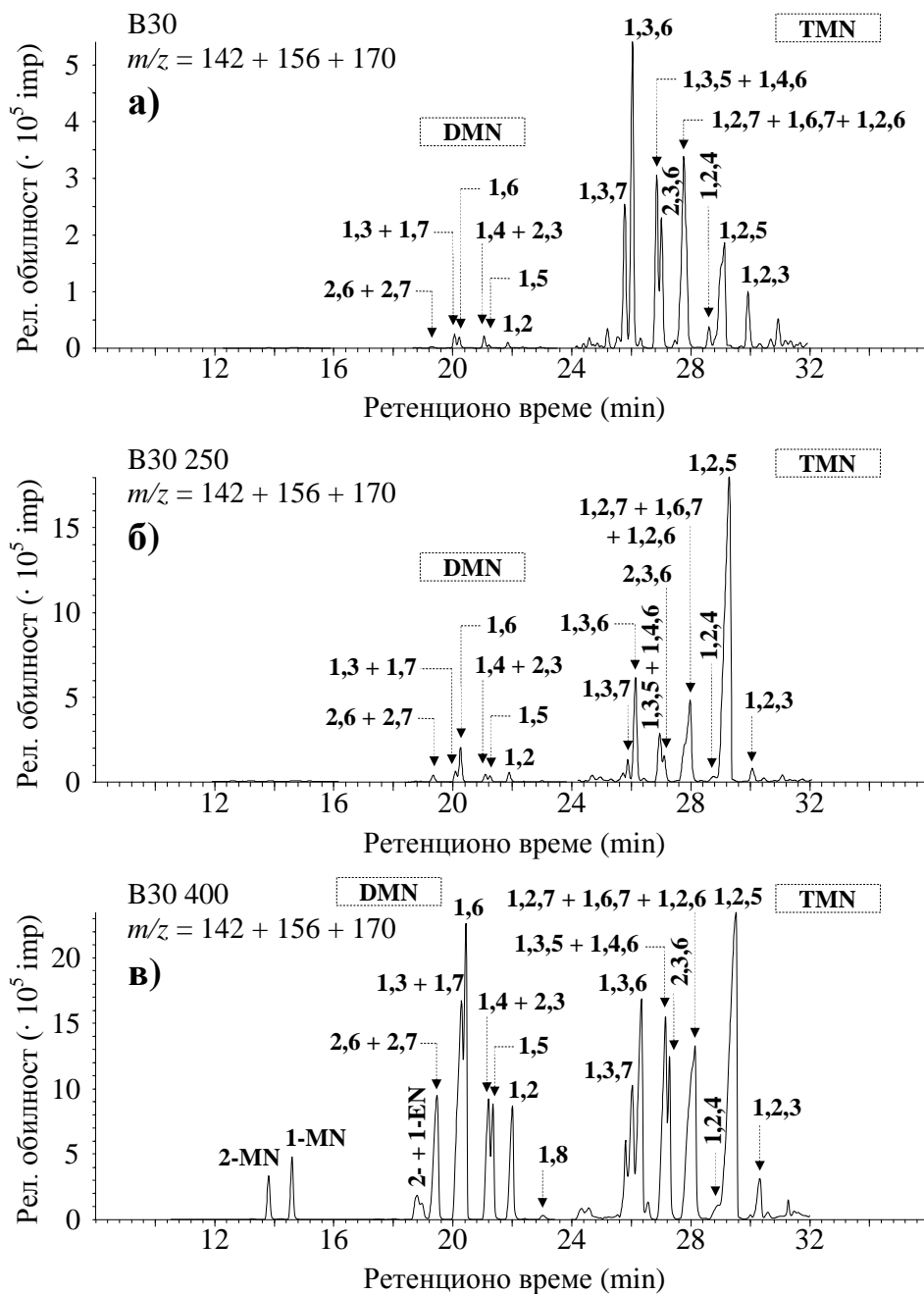
Мах – најзаступљенији *n*-алкилбензен;

$$\text{LHCPI AB} = \frac{\sum_{x=15}^{24} C_x}{\sum_{x=25}^{34} C_x} \quad (\text{за опсег } C_{15}\text{-}C_{34});$$

$$\text{ACL AB} = \frac{\sum_{x=15}^{34} x \cdot C_x}{\sum_{x=15}^{34} C_x} \quad (\text{за опсег } C_{15}\text{-}C_{34});$$

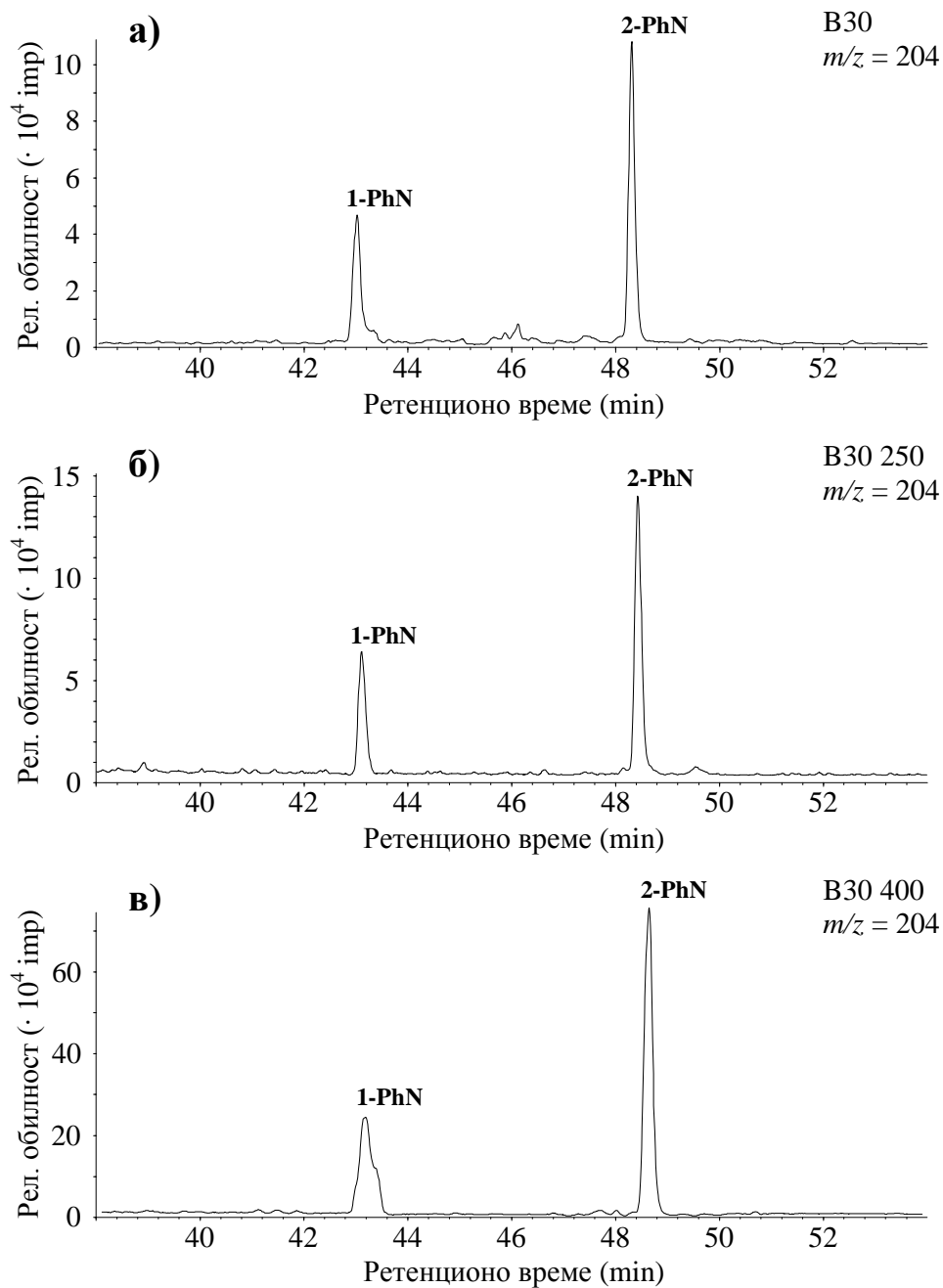
$$\text{N/P AB} = \frac{\sum_{x=8}^{17} C_{2x-1}}{\sum_{x=8}^{17} C_{2x}} \quad (\text{за опсег } C_{15}\text{-}C_{34});$$

x – укупан број угљеникових атома у молекулу *n*-алкилбензена (AB).



Слика 45. Расподела и обилност алкилнафталена у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 142, 156$ и 170).

Легенда: MN – метилнафтален; DMN – диметилнафталени; TMN – триметилнафталени; EN – етилнафтален.



Слика 46. Расподела и обилност фенилнафталена у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 204$).

Легенда: PhN – фенилнафтален.

Табела 10. Параметри израчунати на основу обилности деривата нафталена

Узорак	DNR 1	DMNR	DNr _x	TNR 1	TNR 2	TMNR	PhNR
B26	0,89	0,17	0,52	0,94	0,74	0,40	1,41
B26 250	1,92	0,18	0,30	0,53	0,24	0,05	1,54
B26 400	н.и.	н.и.	0,88	1,18	0,67	0,08	2,50
B26 Asf H ₂ O ₂	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	5,22
B26 Asf 250	2,17	0,21	0,37	0,63	0,35	0,09	1,52
B30	0,62	0,07	0,18	0,72	0,57	0,58	1,48
B30 250	1,20	0,14	0,23	0,47	0,27	0,03	1,74
B30 400	1,96	0,28	0,76	0,44	0,50	0,18	3,14
B30 Asf H ₂ O ₂	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	5,01
B30 Asf NaIO ₄	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	2,65
B30 Asf 250	1,37	0,17	0,35	0,66	0,46	0,10	2,42
B30 Asf 400	0,95	0,16	0,40	0,57	0,52	0,13	2,45

DNR 1 = (2,6-DMN + 2,7-DMN)/1,5-DMN;

DMNR = (2,6-DMN + 2,7-DMN)/(1,4-DMN + 1,5-DMN + 1,6-DMN + 2,3-DMN + 2,6-DMN + 2,7-DMN);

DNr_x = (2,6-DMN + 2,7-DMN)/1,6-DMN;

TNR 1 = 2,3,6-TMN/(1,3,5-TMN + 1,4,6-TMN);

TNR 2 = (1,3,7-TMN + 2,3,6-TMN)/(1,3,5-TMN + 1,3,6-TMN + 1,4,6-TMN);

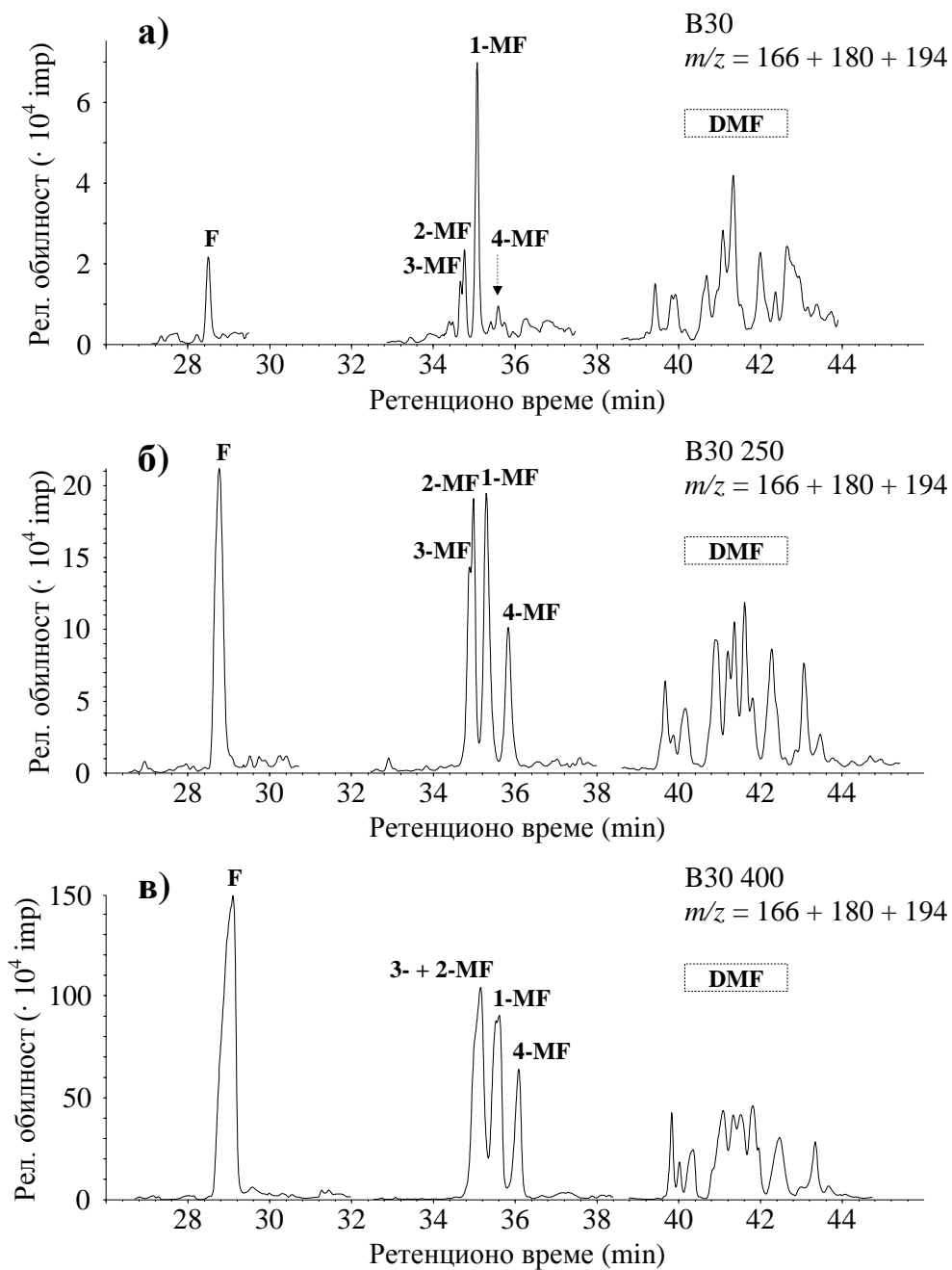
TMNR = 1,3,7-TMN/(1,2,5-TMN + 1,3,7-TMN);

PhNR = 2-PhN/1-PhN;

н.и. – није израчунато због одсуства диметилнафталена или триметилнафталена;

DMN – диметилнафтален; TMN – триметилнафтален, PhN – фенилнафтален.

У ароматичној фракцији свих испитиваних узорака идентификовани су флуорен (F), метилфлуорени (MF) и диметилфлуорени (DMF). На слици 47а приказани су хроматограми јона $m/z = 166, 180$ и 194 за узорак B30, а готово идентичну расподелу показује и B26. На слици 47б приказани су хроматограми узорка B30 250; врло сличну расподелу показују B26 250, B26 Asf 250 и B30 Asf 250. На слици 47в приказани су хроматограми узорка B30 400; сличну расподелу показују B26 400 и B30 Asf 400, код којих су метил- и диметилфлуорени нешто више заступљени. Садржаји флуорена и његових алкил-деривата веома су ниски у узорцима B26 Asf H₂O₂, B30 Asf H₂O₂ и B30 Asf NaIO₄. Вредности флуоренских параметара приказане су у табели 11.



Слика 47. Расподела и обилност флуорена и алкилфлуорена у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 166, 180$ и 194).

Легенда: F – флуорен; MF – метилфлуорен; DMF – диметилфлуорени.

Табела 11. Параметри израчунати на основу обилности деривата флуорена

Узорак	MFI 1	MFI 2
B26	0,40	0,37
B26 250	0,50	0,69
B26 400	0,55	1,07
B26 Asf H ₂ O ₂	н.и.	н.и.
B26 Asf 250	0,57	0,89
B30	0,41	0,38
B30 250	0,55	0,71
B30 400	0,60	1,29
B30 Asf H ₂ O ₂	н.и.	н.и.
B30 Asf NaIO ₄	н.и.	н.и.
B30 Asf 250	0,63	0,82
B30 Asf 400	0,64	0,83

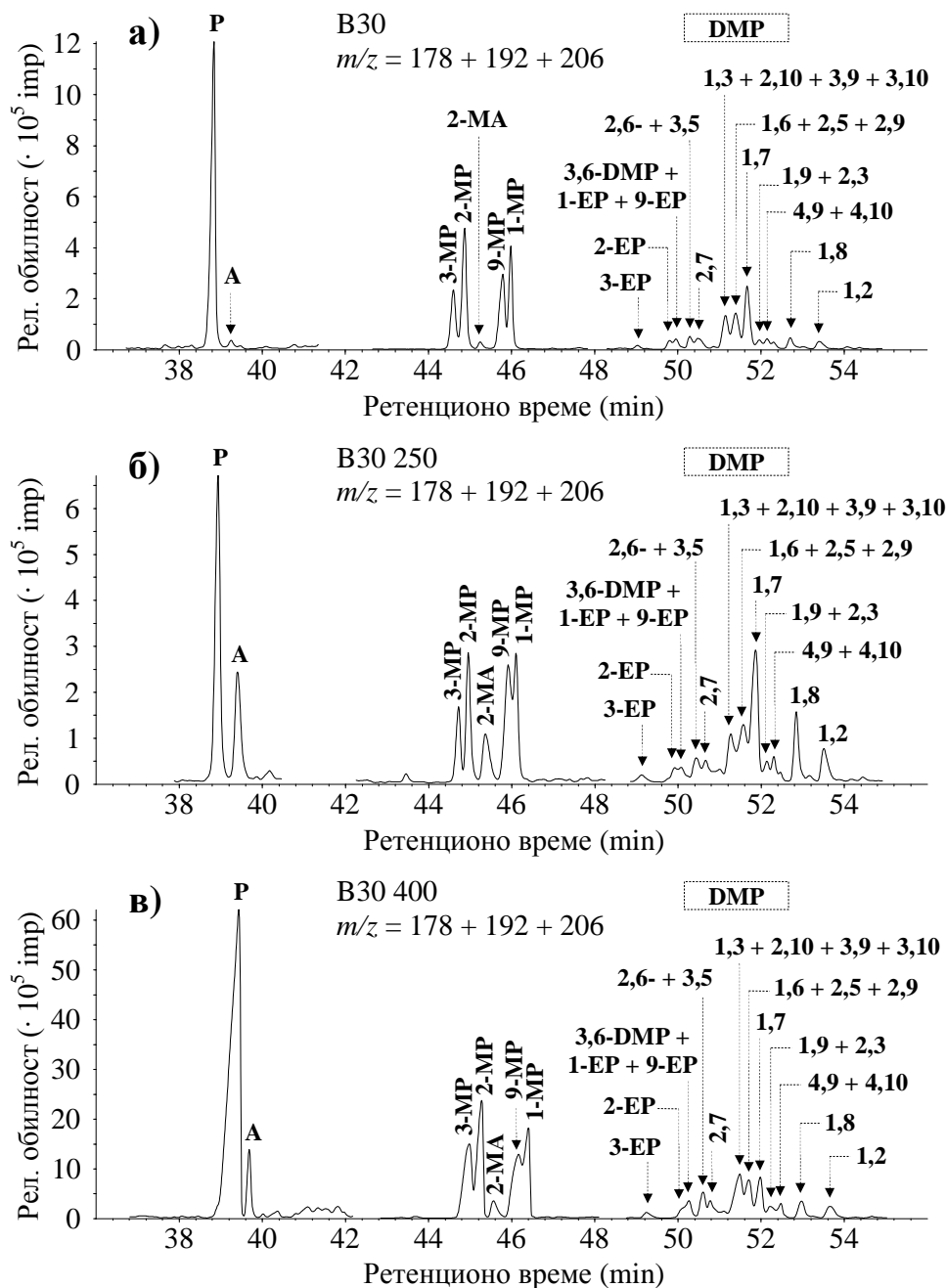
$$\text{MFI 1} = 1,5 \cdot (2\text{-MF} + 3\text{-MF}) / (\text{F} + 1\text{-MF} + 4\text{-MF});$$

$$\text{MFI 2} = (2\text{-MF} + 3\text{-MF}) / (1\text{-MF} + 4\text{-MF});$$

н.и. – није израчунато због одсуства флуорена и метилфлуорена;

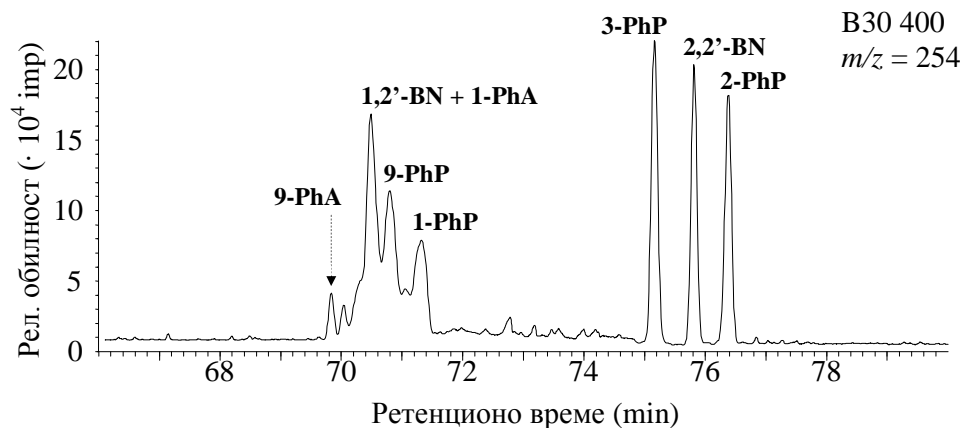
F – флуорен; MF – метилфлуорен.

Фенантрен (P) и антрацен (A, $m/z = 178$), метилфенантрени (MP) и метилантрацени (MA, $m/z = 192$), а са њима и диметилфенантрени (DMP, $m/z = 206$), присутни су у ароматичној фракцији свих испитиваних узорака (слика 48). Расподеле ових једињења у производима ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена сличне су расподела приказаној на слици 48в, али су им садржаји око стотину пута нижи. Фенилфенантрени, праћени фенилантраценима и бинафтилима ($m/z = 254$), јављају се једино у производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °C (слика 49). Вредности фенантренских параметара приказане су у табели 12.



Слика 48. Расподела и обилност феноантрена, антрацена и њихових алкил-деривата у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 178, 192$ и 206).

Легенда: P – феноантрен; MP – метилфеноантрен; DMP – диметилфеноантрен; EP – етилфеноантрен; A – антрацен; MA – метилантрацен.



Слика 49. Распореда и обилност фенилфенантрена, фенилантрацена и бинафтила у производима пиролизе каменог угља В30 на 400 °С (хроматограм јона $m/z = 254$).

Легенда: PhP – фенилфенантрен; PhA – фенилантрацен; BN – бинафтил.

Табела 12. Параметри израчунати на основу обилности деривата фенантрена

Узорак	MPI 1	MPI 3	MPDF	R_c (MPI1)	DMPI 1	DMPI 2	PAI 1	PAI 2
B26	0,43	1,21	0,54	0,63	0,67	0,47	0,69	0,55
B26 250	0,60	1,06	0,51	0,73	0,63	0,48	1,26	1,20
B26 400	0,60	1,80	0,64	0,73	0,41	0,49	0,79	0,35
B26 Asf H ₂ O ₂	0,64	1,02	0,50	0,75	0,78	0,35	1,44	1,76
B26 Asf 250	0,64	1,25	0,56	0,75	0,56	0,40	1,16	1,32
B30	0,59	1,07	0,52	0,72	0,47	0,34	1,19	0,71
B30 250	0,48	0,68	0,40	0,66	0,67	0,43	1,49	1,34
B30 400	0,47	1,22	0,55	0,65	0,43	0,44	0,77	0,41
B30 Asf H ₂ O ₂	0,61	0,88	0,47	0,73	0,71	0,30	1,60	1,89
B30 Asf NaIO ₄	0,68	1,05	0,51	0,78	0,75	0,38	1,57	1,66
B30 Asf 250	0,60	1,23	0,55	0,73	0,57	0,56	1,08	1,10
B30 Asf 400	0,58	1,06	0,52	0,72	0,57	0,41	1,19	1,10

$$\text{MPI 1} = 1,5 \cdot (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (\text{P} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP});$$

$$\text{MPI 3} = (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 9\text{-MP});$$

$$\text{MPDF} = (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 2\text{-MP} + 3\text{-MP} + 9\text{-MP});$$

$$R_c(\text{MPI 1}) = 0,9 \cdot (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (\text{P} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP}) + 0,37;$$

$$\text{DMPI 1} = 4 \cdot (2,6\text{-DMP} + 2,7\text{-DMP} + 3,5\text{-DMP} + 3,6\text{-DMP} + 1\text{-EP} + 2\text{-EP} + 9\text{-EP}) / (\text{P} + 1,3\text{-DMP} + 1,6\text{-DMP} + 1,7\text{-DMP} + 2,5\text{-DMP} + 2,9\text{-DMP} + 2,10\text{-DMP} + 3,9\text{-DMP} + 3,10\text{-DMP});$$

$$\text{DMPI 2} = (2,6\text{-DMP} + 2,7\text{-DMP} + 3,5\text{-DMP}) / (1,3\text{-DMP} + 1,6\text{-DMP} + 2,5\text{-DMP} + 2,9\text{-DMP} + 2,10\text{-DMP} + 3,9\text{-DMP} + 3,10\text{-DMP});$$

$$PAI\ 1 = \Sigma(MP)/P;$$

$$PAI\ 2 = \Sigma(EP, DMP)/P;$$

P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

Флуорантен (Flu), пирен (Py) и њихови метил-деривати (MFlu и MPy) су присутни у ароматичној фракцији свих испитиваних узорака. На слици 50а приказани су хроматограми јона $m/z = 202$ и 216 за узорак B30; код B26 флуорантен је заступљенији од пирена, а метилфлуорантени апсолутно доминирају над метилпиренима. На слици 50б приказани су хроматограми узорка B30 250; сличну расподелу показују B26 250, B26 Asf 250 и B30 Asf 250, док код узорка B26 Asf H₂O₂, B30 Asf H₂O₂ и B30 Asf NaIO₄ пирен апсолутно доминира над флуорантеном и метил-дериватима. На слици 50в приказани су хроматограми узорка B30 400; веома сличну расподелу показују B26 400 и B30 Asf 400. Вредности пиренских параметара приказане су у табели 13.

Табела 13. Параметри израчунати на основу обилности деривата пирена

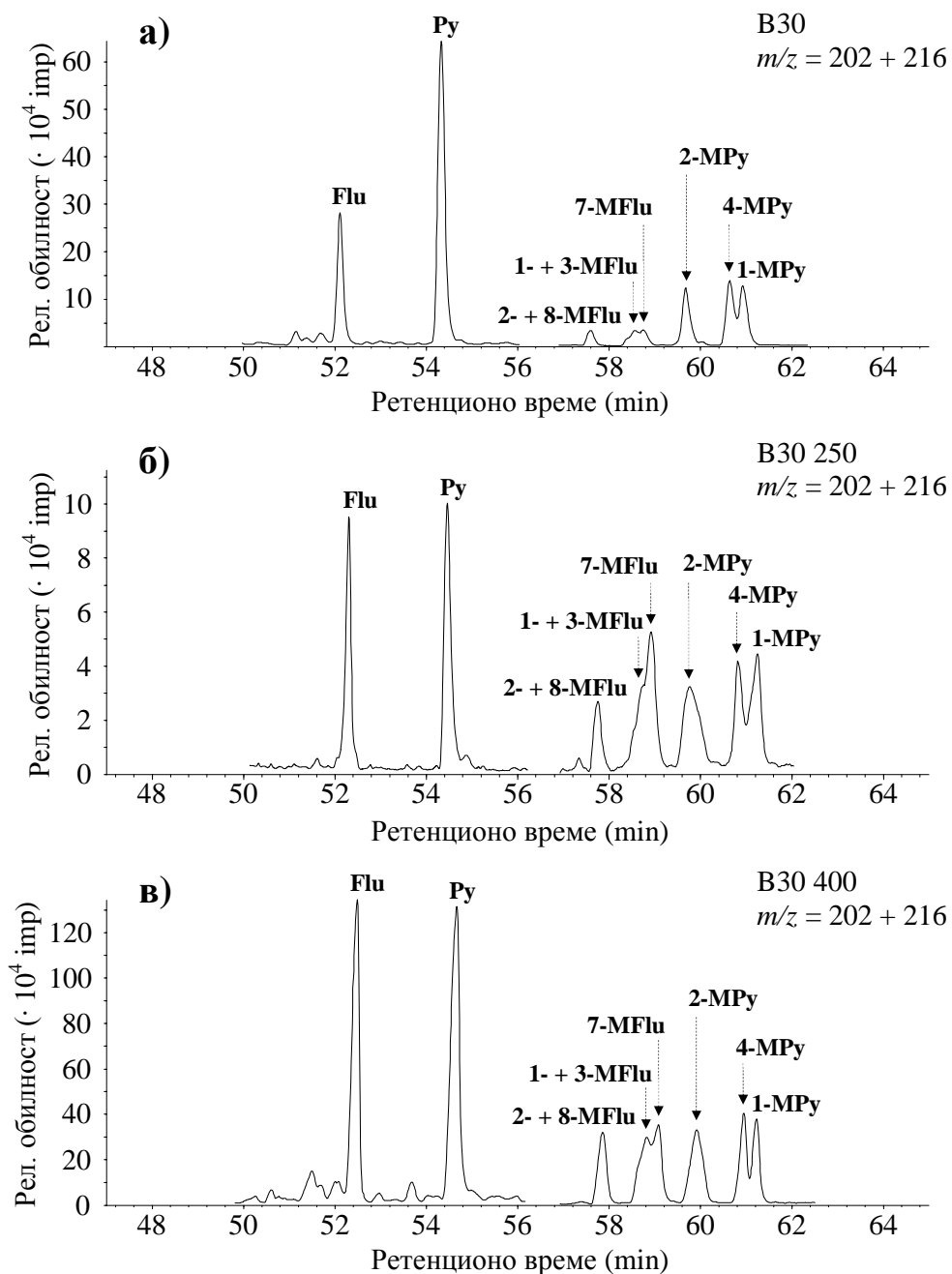
Узорак	MPYR	MPyI 1	MPyI 2
B26	0,43	0,49	0,37
B26 250	0,70	0,97	0,96
B26 400	0,86	0,63	1,40
B26 Asf H ₂ O ₂	0,60	0,06	0,60
B26 Asf 250	0,59	0,95	0,71
B30	0,48	0,44	0,45
B30 250	0,54	1,05	0,66
B30 400	0,61	0,73	0,75
B30 Asf H ₂ O ₂	0,49	0,11	0,45
B30 Asf NaIO ₄	0,49	0,08	0,45
B30 Asf 250	0,70	1,15	1,03
B30 Asf 400	0,69	0,87	0,81

$$MPYR = 2 \cdot MPy / (1 \cdot MPy + 2 \cdot MPy);$$

$$MPyI\ 1 = 3 \cdot 2 \cdot MPy / (Py + 1 \cdot MPy + 4 \cdot MPy);$$

$$MPyI\ 2 = 2 \cdot MPy / (1 \cdot MPy + 4 \cdot MPy);$$

Py – пирен; MPy – метилпирен.



Слика 50. Расподела и обилност флуорантена, пирена и њихових метил-деривата у каменом угљу B30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °C (хроматограми јона $m/z = 202$ и 216).

Легенда: Flu – флуорантен; MFlu – метилфлуорантен; Py – пирен; MPy – метилпирен.

Бензо[с]фенантрен (В[с]Р), бензо[а]антрацен (В[а]А), хризен (С), трифенилен (ТPh) и метиловани деривати хризена и трифенилена (МС и МТPh) идентификовани су у ароматичној фракцији свих испитиваних узорака. На слици 51а приказани су хроматограми јона $m/z = 228$ и 242 за узорак В30, а сличну расподелу показују и В26 Asf H₂O₂, В30 Asf H₂O₂ и В30 Asf NaIO₄, али са 20 до 40 пута нижим садржајима наведених једињења. У узорку В26 упадљиво су високе концентрације метилтрифенилена. На слици 51б приказани су хроматограми узорка В30 250; сличну расподелу показује В26 250, али и В26 Asf 250 и В30 Asf 250, код којих је садржај бензо[а]антрацена већи. На слици 51в приказани су хроматограми узорка В30 400; веома сличну расподелу показују В26 400 и В30 Asf 400. Вредности хризенских параметара приказане су у табели 14.

Табела 14. Параметри израчунати на основу обилности деривата хризена и трифенилена

Узорак	MCI 1	MCI 2	MCHR	CAI
В26	0,21	0,19	0,19	4,99
В26 250	0,69	1,39	0,43	1,52
В26 400	0,65	1,71	0,43	1,10
В26 Asf H ₂ O ₂	0,34	0,68	0,41	0,85
В26 Asf 250	1,10	1,54	0,39	2,33
В30	0,34	0,27	0,08	6,04
В30 250	0,87	1,44	0,40	1,61
В30 400	0,89	1,79	0,41	1,34
В30 Asf H ₂ O ₂	0,34	0,37	0,22	2,11
В30 Asf NaIO ₄	0,33	0,31	0,16	3,02
В30 Asf 250	0,96	1,45	0,36	1,95
В30 Asf 400	0,95	1,56	0,40	1,75

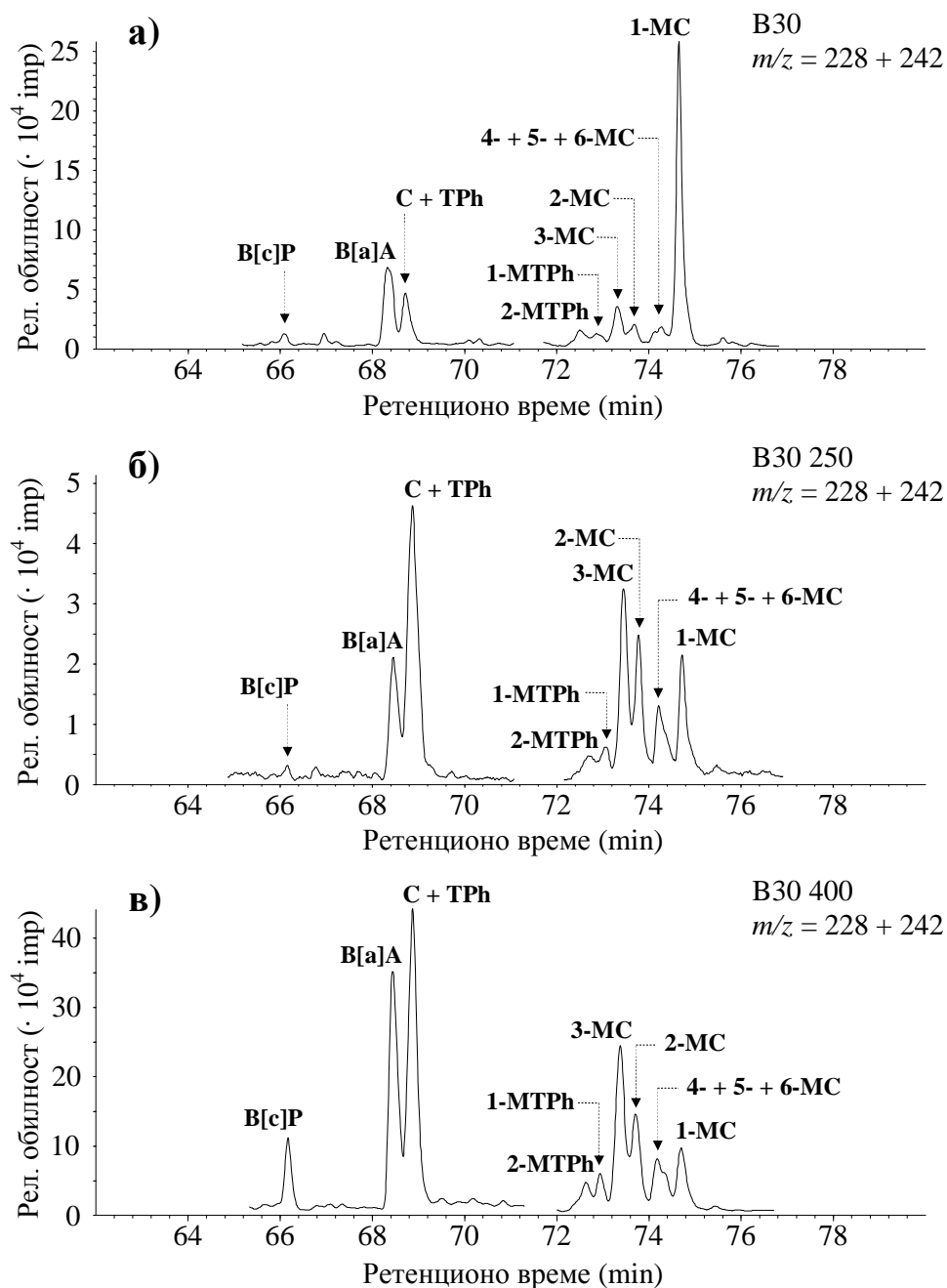
$$MCI\ 1 = 1,5 \cdot (2-МС + 3-МС)/(С + 1-МС + 4-МС + 5-МС + 6-МС);$$

$$MCI\ 2 = (2-МС + 3-МС)/(1-МС + 4-МС + 5-МС + 6-МС);$$

$$MCHR = 2-МС/(1-МТр + 1-МС + 2-МС + 4-МС + 6-МС);$$

$$CAI = \Sigma(МС)/С;$$

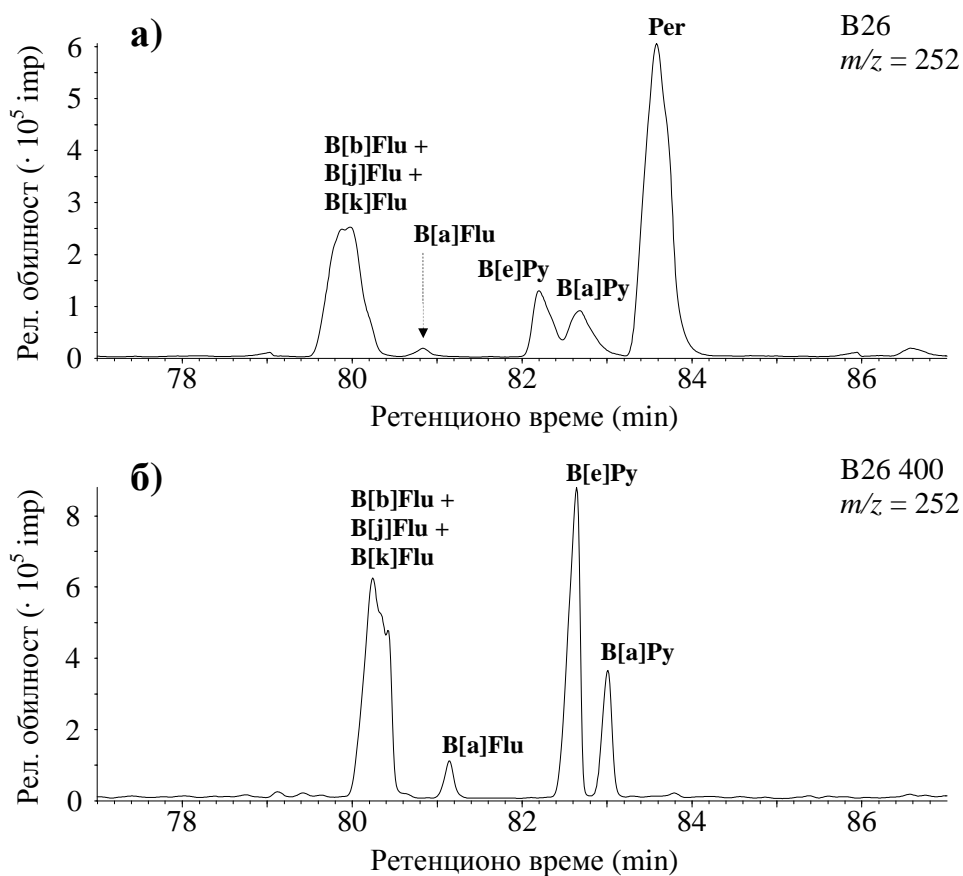
С – хризен; МС – метилхризен; МТPh – метилтрифенилен.



Слика 51. Расподела и обилност хризена, трифенилена, бензо[с]фенантрена, бензо[а]антрацена и њихових метил-деривата у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °C (хроматограми јона $m/z = 228$ и 242).

Легенда: B[c]P – бензо[с]фенантрен; B[a]A – бензо[а]антрацен; C – хризен; TPh – трифенилен; MC – метилхризен; MTPh – метилтрифенилен.

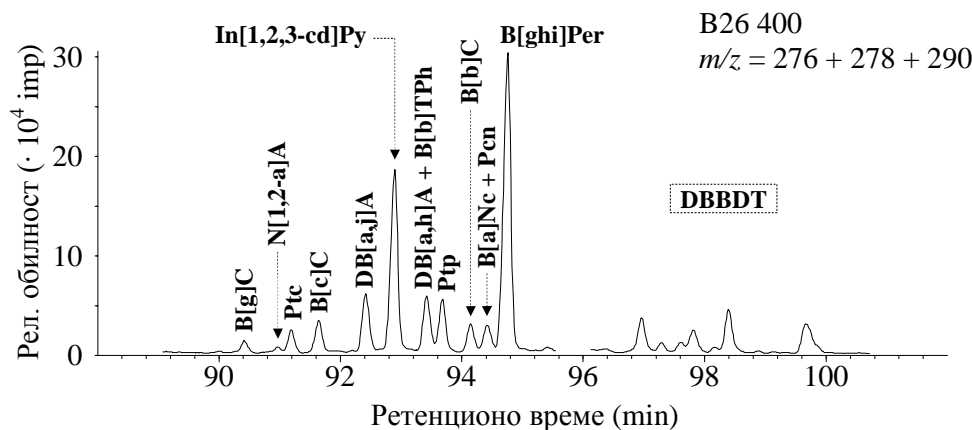
Бензофлуорантени (BFlu), бензопирени (BPy) и перилен (Per) значајније се јављају у битуменима угљева и производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °C. На слици 52а приказан је хроматограм јона $m/z = 252$ за узорак В26, док код В30 апсолутно доминира перилен. На слици 52б приказан је хроматограм узорка В26 400, а сличну расподелу показују В30 400 и В30 Asf 400. Производи пиролизе асфалтена на 250 °C показују двадесетак пута ниже концентрације бензофлуорантена и бензопирена у односу на слику 52б, уз низак садржај перилена. У узорцима В26 250, В30 250, В26 Asf H₂O₂ и В30 Asf H₂O₂ наведена једињења се јављају тек у траговима. С друге стране, узорак В30 Asf NaIO₄, уз трагове бензофлуорантена и бензопирена, садржи нешто већу количину перилена.



Слика 52. Расподела и обилност бензофлуорантена, бензопирена и перилена у мрком угљу В26 и производима његове пиролизе на 400 °C (хроматограми јона $m/z = 252$).

Легенда: BFlu – бензофлуорантен; BPy – бензопирен; Per – перилен.

Индено[1,2,3-*cd*]пирен (In[1,2,3-*cd*]Py) и бензо[*ghi*]перилен (B[*ghi*]Per, $m/z = 276$) идентификовани су једино у узорцима В26 и В26 400, док се серија ортокондензованих пентацикличних ароматичних угљоводоника ($m/z = 278$) јавља само у узорку В26 400 (слика 53).



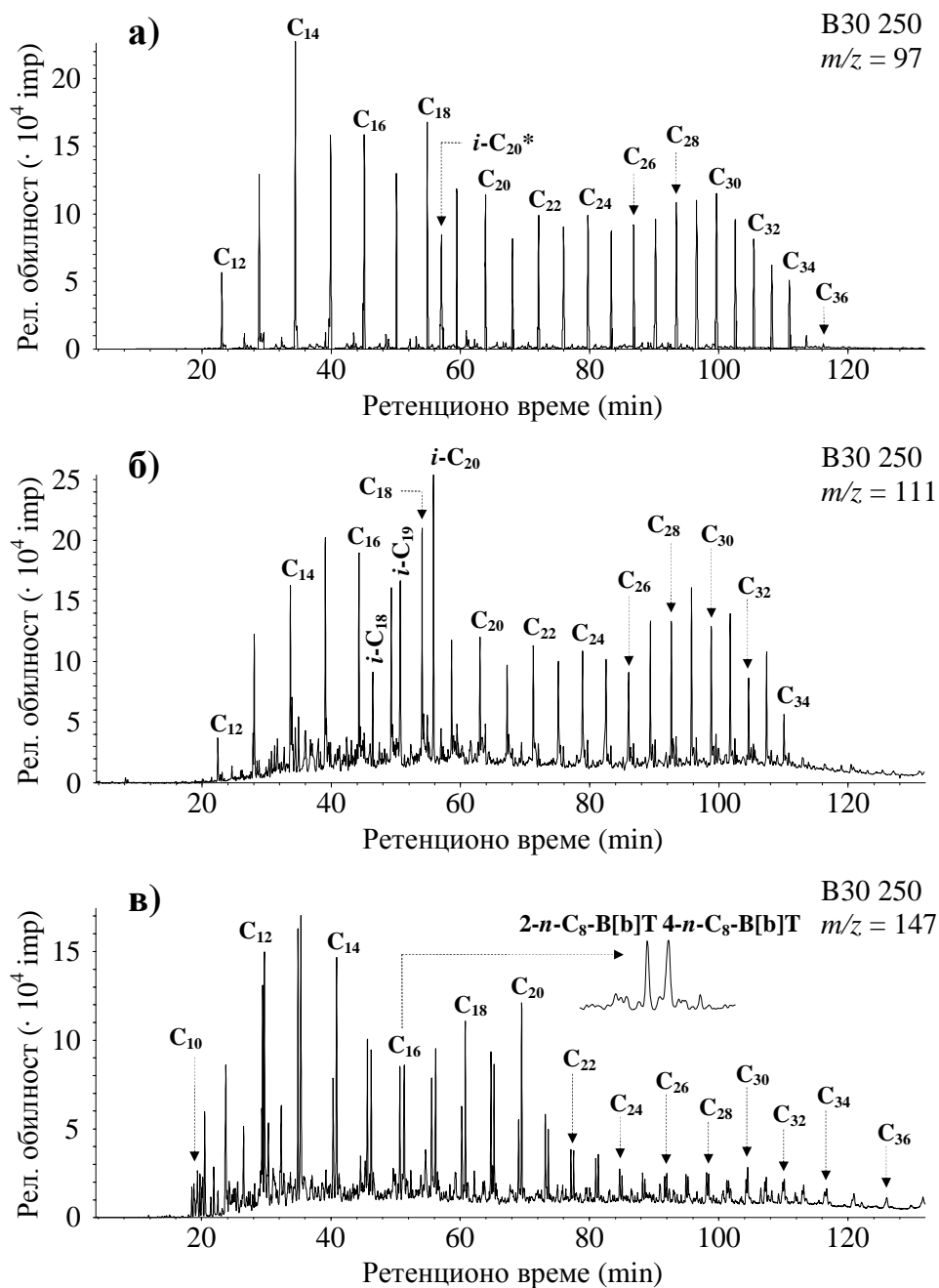
Слика 53. Расподела и обилност индено[1,2,3-*cd*]пирена, бензо[*ghi*]перилена, пентацикличних ортокондензованих ароматичних угљоводоника и дибензобензодитиофена у производима пиролизе мрког угља В26 на 400 °С (хроматограми јона $m/z = 276, 278$ и 290).

Легенда: In[1,2,3-*cd*]Py – индено[1,2,3-*cd*]пирен; B[*ghi*]Per – бензо[*ghi*]перилен; BC – бензохризен; N[1,2-*a*]A – нафто[1,2-*a*]антрацен; Ptc – пентацен; DBA – дибензоантрацен; B[*b*]TPh – бензо[*b*]трифенилен; Ptp – пентафен; B[*a*]Nc – бензо[*a*]нафтацен; Pcn – пицен; DBBDT – дибензобензодитиофени.

6.3.4. Ароматична сумпорна једињења

Заједно са бензохопанима, у битуменима угљева и производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С идентификовани су изомери C₃₅-хопана са тиофенским прстеном у бочном низу ($m/z = 191$, слика 43).

Хомологи низови 2-*n*-алкилтиофена ($m/z = 97$), 2-*n*-алкил-5-метилтиофена ($m/z = 111$) и *n*-алкилбензо[*b*]тиофена ($m/z = 147$), као и неколико изомера изопреноидних тиофена, јављају се искључиво у производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С (слика 54).

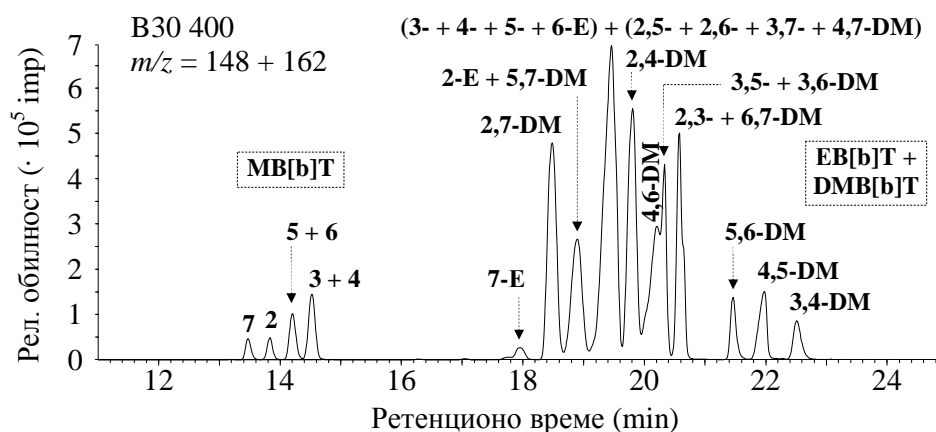


Слика 54. Распoдела и обилност 2-*n*-алкилтиoфeна (хромaтoгpaм јoнa $m/z = 97$), 2-*n*-алкил-5-метилтиoфeна (хромaтoгpaм јoнa $m/z = 111$) и *n*-алкилбензo[b]тиoфeна (хромaтoгpaм јoнa $m/z = 147$) у пpoизвoдима пирoлизe кaмeнoг угљa В30 нa 250 °C.

Легенда: C_(x) – 2-*n*-алкилтиoфeн, 2-*n*-алкил-5-метилтиoфeн или *n*-алкилбензo[b]тиoфeни сa x угљeникoвих aтoмa (збoг преглeднoсти су oзнaчeни сaмo пaрни члaнoви хoмoлoгoг

низа); $i\text{-C}_{18}$ – 3-метил-2-(1,5,9-триметилдецил)-тиофен; $i\text{-C}_{19}$ – 3-метил-2-(2,6,10-триметилундецил)-тиофен; $i\text{-C}_{20}$ – 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)-тиофен; $i\text{-C}_{20}^*$ – 3-(4,8,12-триметилтридецил)-тиофен; В[b]Т – бензо[b]тиофен.

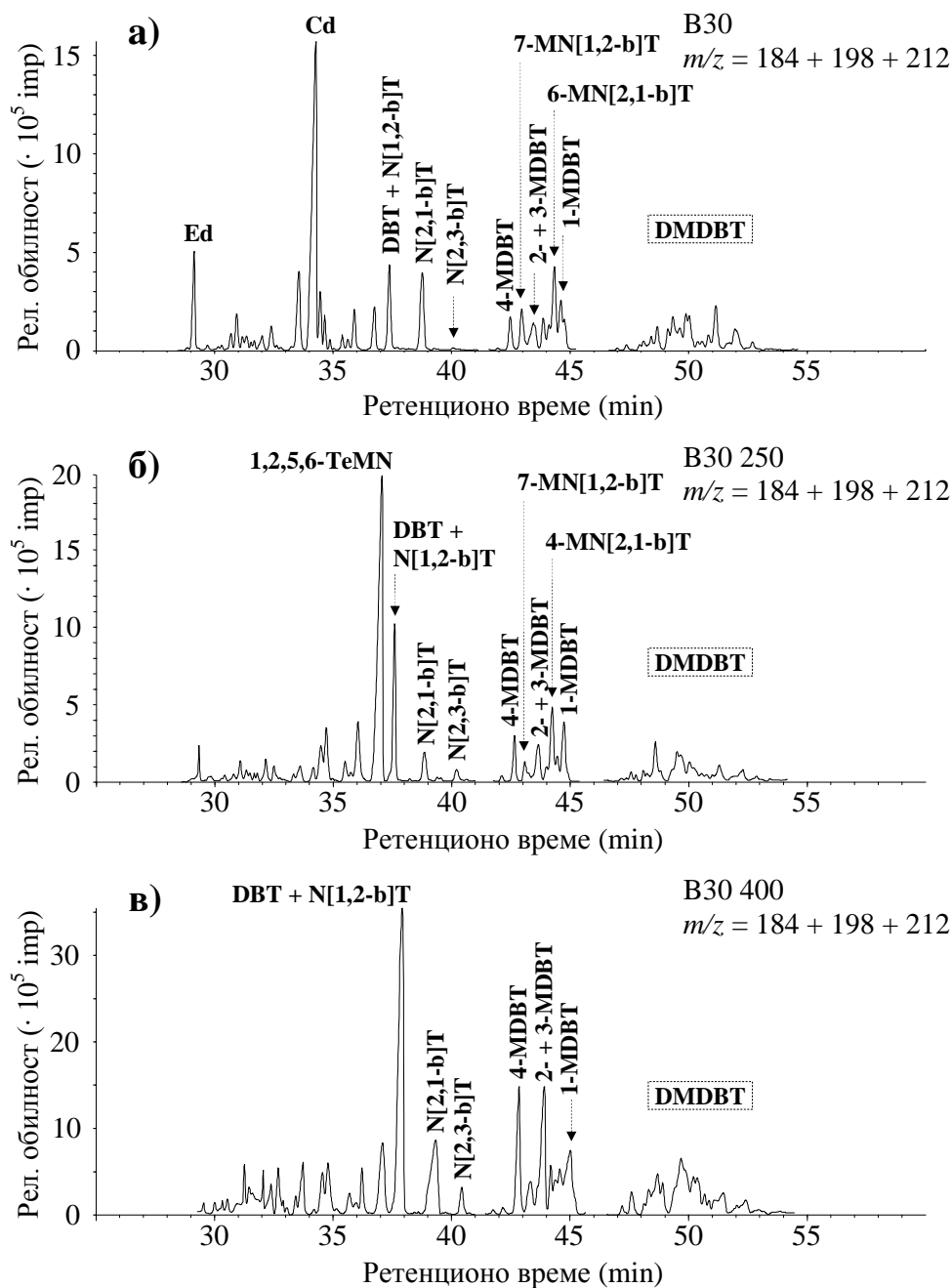
На слици 55 приказана је расподела метилбензо[b]тиофена (МВ[b]Т, $m/z = 148$), диметил- и етилбензо[b]тиофена (DMВ[b]Т и ЕВ[b]Т, $m/z = 162$) у узорку В30 400. Сличну расподелу диметил- и етилбензо[b]тиофена, са 10 до 30 пута нижим концентрацијама и уз одсуство метилбензо[b]тиофена, показују узорци В26 250, В30 250, В26 Asf 250, В30 Asf 250 и В30 Asf 400.



Слика 55. Расподела и обилност метил-, диметил- и етилбензо[b]тиофена у производима пиролизе каменог угља В30 на 400 °С (хроматограми јона $m/z = 148$ и 162).

Легенда: МВ[b]Т – метилбензо[b]тиофени; DM или DMВ[b]Т – диметилбензо[b]тиофен; Е или ЕВ[b]Т – етилбензо[b]тиофен.

У ароматичној фракцији свих испитиваних узорака идентификовани су дибензотиофен (DBТ), нафтотиофени (NT), метилдибензотиофени (MDBТ), метилнафтотиофени (MNT) и диметилдибензотиофени (DMDBТ). На слици 56а приказани су хроматограми јона $m/z = 184$, 198 и 212 за узорак В30, а врло сличну расподелу показује и В26, уз нешто ниже садржаје наведених једињења. На слици 56б приказани су хроматограми узорка В30 250; сличну расподелу показују В26 250, В26 Asf 250 и В30 Asf 250. На слици 56в приказани су хроматограми узорка В30 400; готово идентичну расподелу показују и В26 400 и В30 Asf 400.



Слика 56. Распореда и обилност дибензотиофена, нафтоотиофена

и њихових алкил-деривата у каменом угљу V30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °C (хроматограми јона $m/z = 184, 198$ и 212).

Легенда: DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен; DMDBT – диметилдибензотиофен; NT – нафтоотиофен; MNT – метилнафтоотиофен; Ed – еудален; Cd – кадален; TeMN – тетраметилнафтален.

У узорцима В26 Аsf Н₂О₂, В30 Аsf Н₂О₂ и В30 Аsf NaIO₄ заступљеност деривата расте од дибензотиофена ка диметилдибензотиофенима, али су садржаји ових једињења неколико стотина пута нижи од садржаја приказаних на слици 56а-в. Вредности дибензотиофенских параметара приказане су у табели 15.

Табела 15. Параметри израчунати на основу обилности деривата дибензотиофена и дибензофурана

Узорак	MDBTR	R _c (MDBTR)	DBT/ Σ(MDBT)	DBFu/ Σ(MDBFu)
В26	0,46	0,70	0,53	0,04
В26 250	0,67	0,80	0,68	0,39
В26 400	1,16	0,94	1,00	0,57
В26 Аsf Н ₂ О ₂	1,99	1,08	0,48	н.и.
В26 Аsf 250	1,05	0,92	0,93	0,26
В30	0,63	0,78	0,55	0,05
В30 250	0,53	0,74	0,82	0,26
В30 400	1,00	0,90	1,02	0,58
В30 Аsf Н ₂ О ₂	1,07	0,92	0,49	н.и.
В30 Аsf NaIO ₄	1,18	0,95	0,21	н.и.
В30 Аsf 250	0,71	0,81	0,74	0,34
В30 Аsf 400	0,70	0,81	0,78	0,33

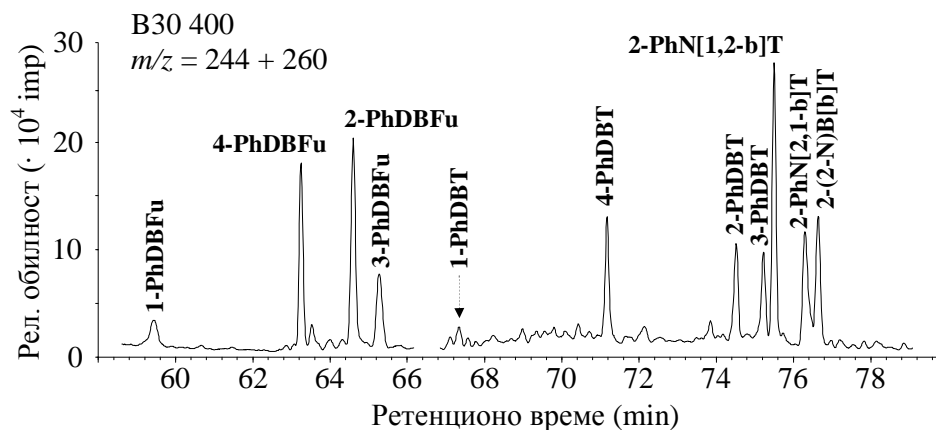
MDBTR = 4-MDBT/1-MDBT;

R_c(MDBTR) = 0,2633 · ln(4-MDBT/1-MDBT) + 0,9034;

н.и. – није израчунато због одсуства дибензофурана и метилдибензофурана;

DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен; DBFu – дибензофуран; MDBFu – метилдибензофуран.

Фенилдибензотиофени (PhDBT), фенилнафто[b]тиофени (PhN[b]T) и 2-(2-нафтил)-бензо[b]тиофен (2-(2-N)B[b]T, *m/z* = 260) јављају се искључиво у производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °C (слика 57). Нафто[b]тиофени су представљени искључиво изомерима са фенил-групом у положају 2, а бензо[b]тиофен изомером са нафтил-групом такође у положају 2. Ово је у сагласности са резултатима приказаним у Rospondek et al. (2007), према којима су 3-фенилнафто[b]тиофени нађени само у узорцима ниске зрелости (R_r < 0,6 %), као и са тенденцијом 3-фенил-супституисаних једињења да изомеризују у 2-фенил-изомере (Dann, Kokorudz, 1958).

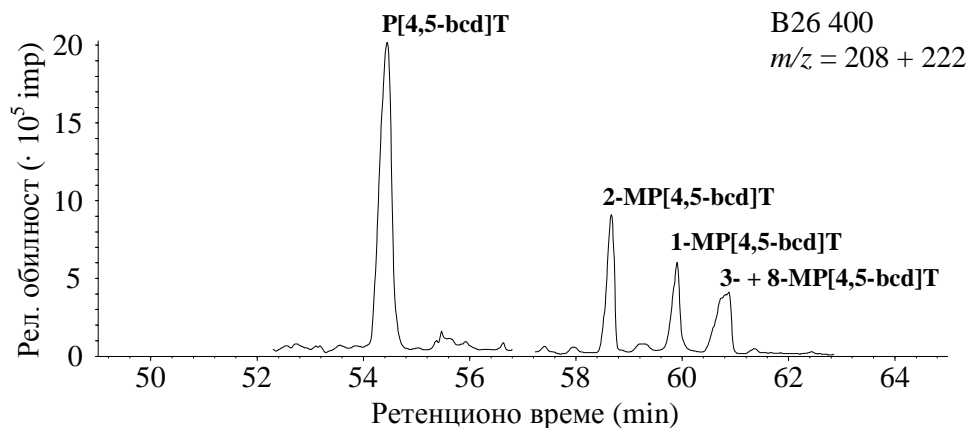


Слика 57. Расподела и обилност фенолдибензофурана, фенолдибензотиофена, фенолнафтоотиофена и нафтилбензотиофена у производима пиролизе каменог угља В30 на 400 °С (хроматограми јона $m/z = 244$ и 260).

Легенда: PhDBFu – фенолдибензофуран; PhDBT – фенолдибензотиофен; PhNT – фенолнафтоотиофен; 2-(2-N)B[b]T – 2-(2-нафтил)-бензо[b]тиофен.

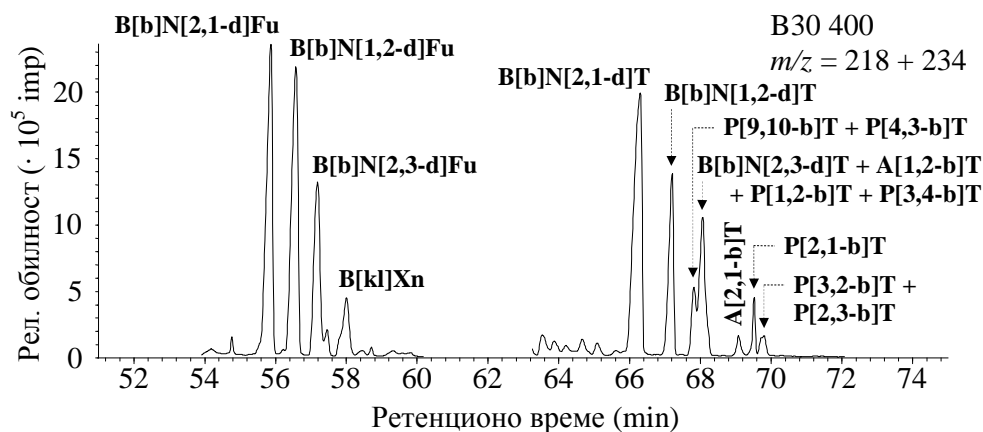
Фенантро[4,5-*bcd*]тиофен (P[4,5-*bcd*]T, $m/z = 208$) и метилфенантро[4,5-*bcd*]тиофени (MP[4,5-*bcd*]T, $m/z = 222$) веома су заступљени у производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °С (слика 58). У производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С, као и у битумену угља В30, јављају се у концентрацијама 15 до 70 пута нижим него на слици 58. У битумену угља В26 и производима ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена изостају.

Бензонафтоотиофени (BNT, $m/z = 234$) су идентификовани у свим испитиваним узорцима, мада са изузетно ниским садржајима у В26, В26 Asf H₂O₂, В30 Asf H₂O₂ и В30 Asf NaIO₄. Поред бензонафтоотиофена, фенантротиофени и антраотиофени (PT и AT, $m/z = 234$) јављају се у производима пиролизе асфалтена и угљева, као и у битумену угља В30. На слици 59 приказана је расподела наведених једињења у узорку В30 400; сличну расподелу показују В26 400 и В30 Asf 400, док су садржаји ових једињења у осталим узорцима 15 до 50 пута нижи од садржаја приказаних на слици 59.



Слика 58. Расподела и обилност фенантро[4,5-bcd]тиофена и метилфенантро[4,5-bcd]тиофена у производима пиролизе мрког угља В26 на 400 °С (хроматограми јона $m/z = 208$ и 222).

Легенда: P[4,5-bcd]T – фенантро[4,5-bcd]тиофен; MP[4,5-bcd]T – метилфенантро[4,5-bcd]тиофен.

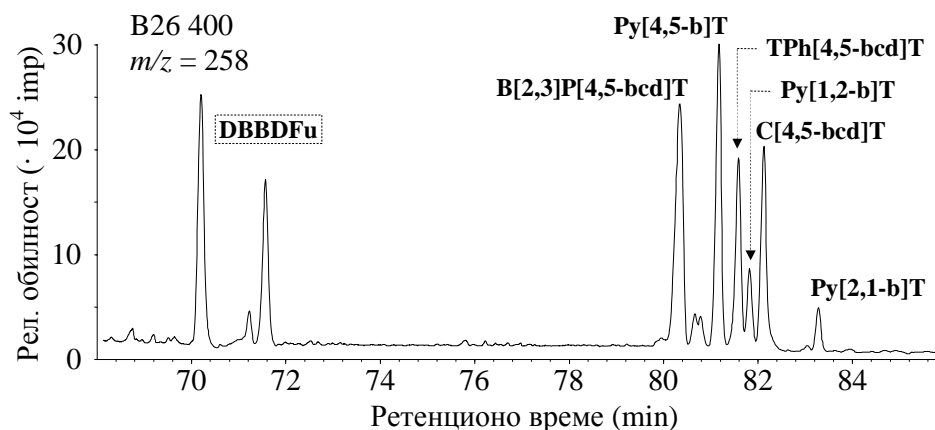


Слика 59. Расподела и обилност бензонафтофурана, бензонафотиофена, фенантротиофена и антрадиофена у производима пиролизе каменог угља В30 на 400 °С (хроматограми јона $m/z = 218$ и 234).

Легенда: BNFu – бензонафтофуран; B[kl]Xn – бензо[kl]ксантен; BNT – бензонафотиофен; PT – фенантротиофен; AT – антрадиофен.

У узорку В26 400 је упадљиво присуство бензо[2,3]фенантро[4,5-bcd]тиофена (B[2,3]P[4,5-bcd]T), трифенилено[4,5-bcd]тиофена (TPh[4,5-bcd]T),

хризено[4,5-bcd]тиофена (C[4,5-bcd]T) и три изомера пирено[b]тиофена (Py[1,2-b]T, Py[2,1-b]T и Py[4,5-b]T, $m/z = 258$; слика 60). Наведена једињења се јављају још у узорцима В30 400 и В30 Asf 400, али у знатно нижим концентрацијама. В26 400 једини међу испитиваним узорцима садржи и низ изомера дибензобензодитиофена ($m/z = 290$; слика 53).



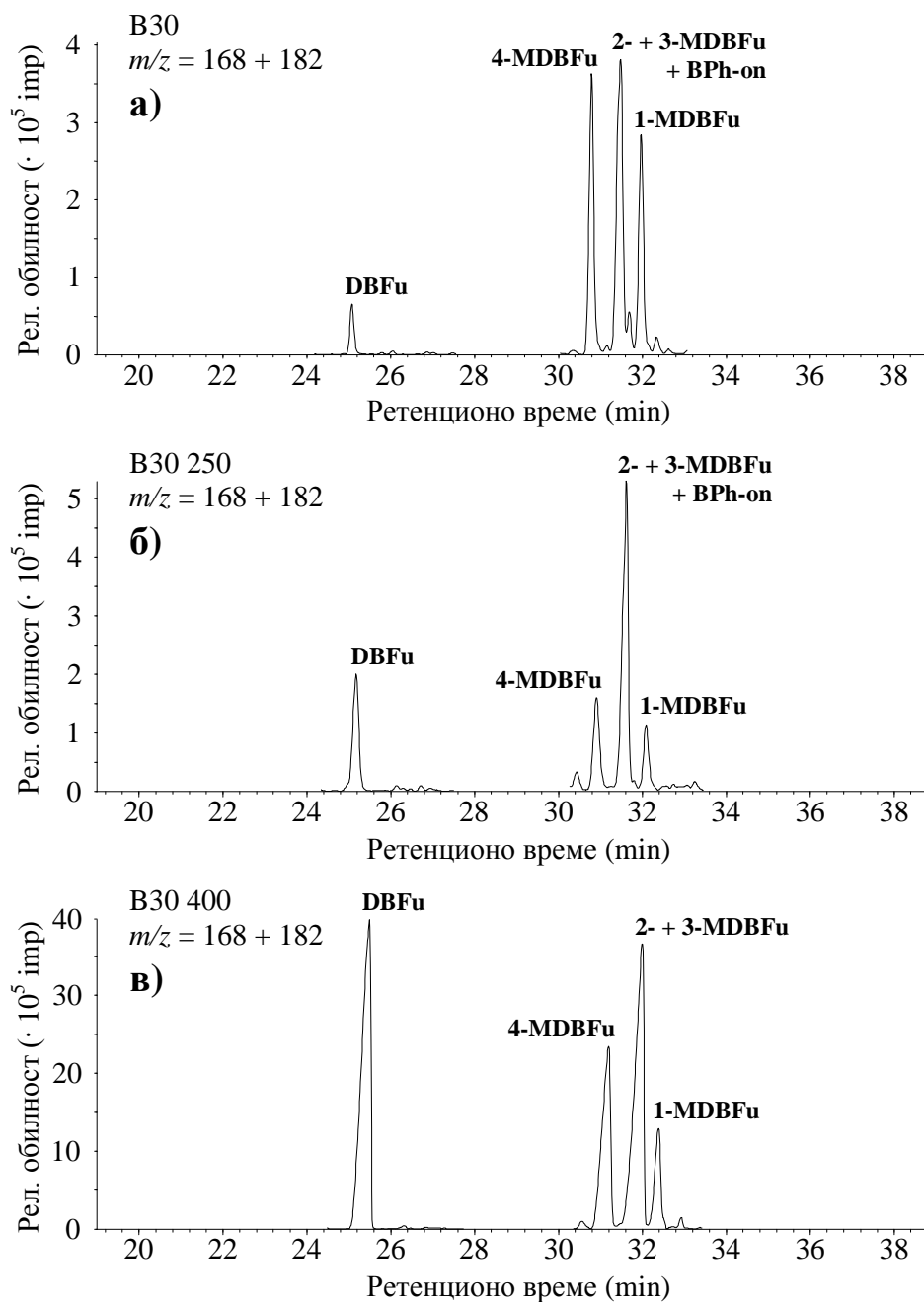
Слика 60. Расподела и обилност дибензобензодифурана, пиренотиофена, трифениленотиофена, хризенотиофена и бензофенантротиофена у производима пиролизе мрког угља В26 на 400 °C (хроматограм јона $m/z = 258$).

Легенда: DBBDFu – дибензобензодифурани; B[2,3]P[4,5-bcd]T – бензо[2,3]фенантро[4,5-bcd]тиофен; PyT – пиренотиофен; TPh[4,5-bcd]T – трифенилено[4,5-bcd]тиофен; C[4,5-bcd]T – хризено[4,5-bcd]тиофен.

6.3.5. Ароматична кисеонична једињења

У ароматичној фракцији свих испитиваних узорака идентификовани су дибензофуран (DBFu) и метилдибензофурани (MDBFu). На слици 61а приказани су хроматограми јона $m/z = 168$ и 182 за узорак В30, док сличну расподелу DBFu и MDBFu, али уз апсолутну доминацију бензофенона, показује В26. На слици 61б приказани су хроматограми узорка В30 250; сличну расподелу показују В26 250, В26 Asf 250 (где је садржај бензофенона такође врло висок) и В30 Asf 250. На слици 61в приказани су хроматограми узорка В30 400; сличну расподелу показују В26 400 и В30 Asf 400. Код узорака В26 Asf H₂O₂, В30 Asf H₂O₂ и В30 Asf NaIO₄

дибензофуран и метилдибензофуран се јављају у траговима. Вредности дибензофуранских параметара приказане су у табели 15.



Слика 61. Расподела и обилност дибензофурана и метилдибензофурана у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 и 400 °С (хроматограми јона $m/z = 168$ и 182).

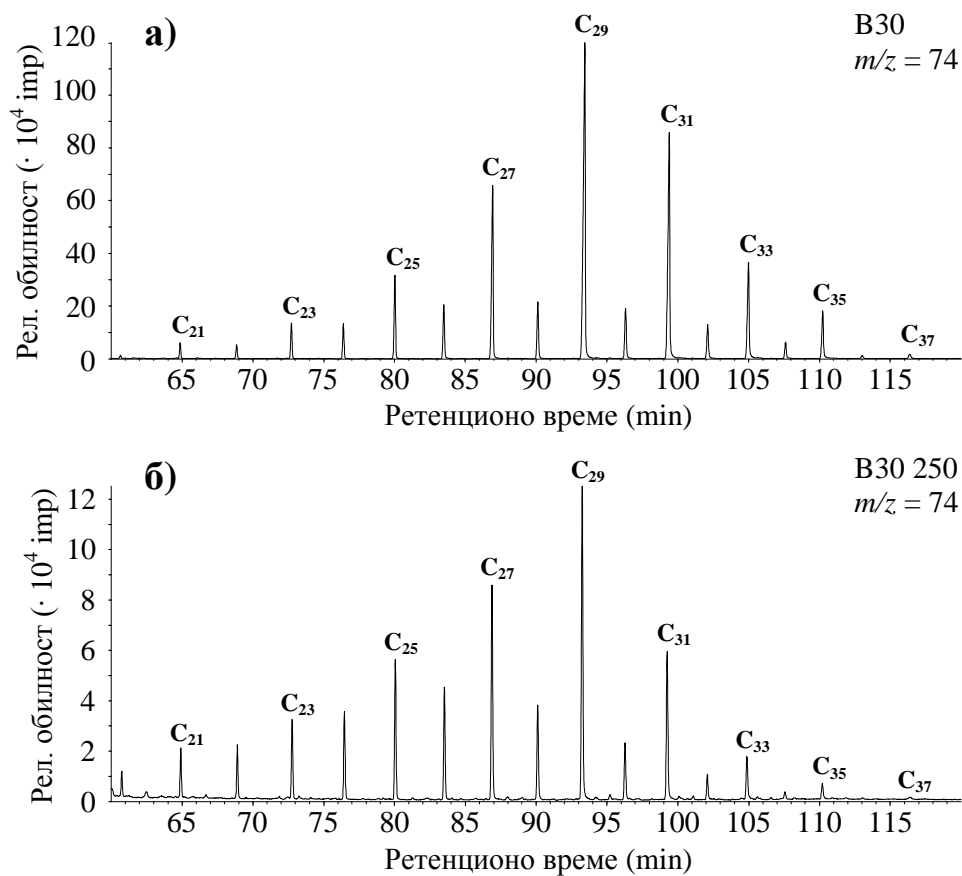
Легенда: DBFu – дибензофуран; MDBFu – метилдибензофуран; BPh-on – бензофенон.

Фенилдибензофурани (PhDBFu, $m/z = 244$) се јављају искључиво у производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °C (слика 57), заједно са фенилфенантренима и фенилдибензотиофенима.

Бензонафтофурани (BNFu, $m/z = 218$) су идентификовани у свим испитиваним узорцима, мада са врло ниским садржајима у производима ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена. Фенантрофурани и антрафурани, кисеонични аналози фенантротиофена и антротиофена, нису нађени ни у једном од испитиваних узорака. На слици 59 приказана је расподела бензонафтофурана у узорку B30 400, а сличну расподелу показују B26 400 и B30 Asf 400.

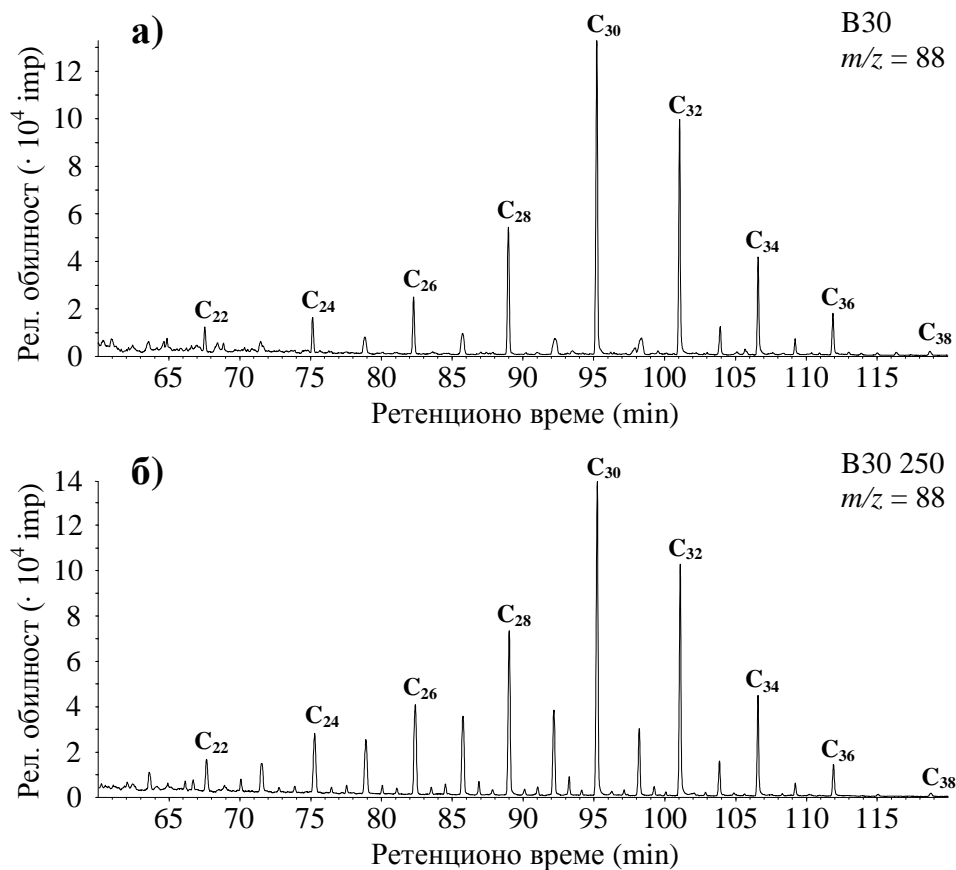
B26 400, поред дибензобензодитиофена, једини међу испитиваним узорцима садржи низ изомера дибензобензодифурана ($m/z = 258$; слика 60).

Међу кисеоничним једињењима – додуше алифатичним, значајно је присуство метил- и етил-естара масних киселина, у широком опсегу од *n*-додеканске до *n*-октатриаконтанске киселине. И поред тога што ова једињења имају алифатичну структуру, због благе поларности естарске групе у потпуности елуирају у ароматичној фракцији при хроматографском раздвајању на колони. Метил-естри масних киселина јављају се у битуменима оба угља, у производима ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена (где преовлађују метил-палмитат и метил-стеарат) и у производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °C ($m/z = 74$; слика 62). Етил-естри масних киселина такође се јављају у битуменима оба угља, производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °C и производима ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена ($m/z = 88$; слика 63). Ове две групе једињења даље ће бити дискутоване заједно са њима структурно сродним засићеним угљоводоницима.



Слика 62. Расподела и обилност метил-естара масних киселина у каменом угљу B30 и производима његове пиролизе на 250 °C (хроматограми јона $m/z = 74$).

Легенда: Наведени број означава укупан број угљеникових атома у молекулу метил-естра n -алканске киселине (нпр. C_{29} означава метил-естар n -октакозанске киселине, $C_{27}H_{55}COOCH_3$). Због прегледности, означени су само непарни чланови хомологог низа.



Слика 63. Расподела и обилност етил-естара масних киселина у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 °C (хроматограми јона $m/z = 88$).

Легенда: Наведени број означава укупан број угљеникових атома у молекулу етил-естра n -алканске киселине (нпр. C_{30} означава етил-естар n -октакозанске киселине, $C_{27}H_{55}COOC_2H_5$). Због прегледности, означени су само парни чланови хомологог низа.

7. Дискусија

7.1. Пиролиза угљева на 250 °C

7.1.1. Опште карактеристике и петрографски састав производа пиролизе

При пиролизи угљева на 250 °C дошло је до смањења масе узорака од око 14 %, при чему је настала мала количина течних производа (око 0,7 %) и знатно више гасова (табела 4а). Резултати петрографске анализе указују на разлагање липтинита, и то споринита, резинита, суберинита и алгинита, и на повећање рефлексије витринита (табела 2). Иако таласна дужина максимума спектралне криве флуоресценције показује непромењену просечну вредност, однос релативних интензитета флуоресценције на 650 и 500 nm указује на процес термичког сазревања код већине испитиваних мацерала липтинитске групе (табела 3).

Чврсти остаци угљева након пиролизе на 250 °C показују благо повећање садржаја органског угљеника, а осиромашење сумпором и водоником (табела 5). Ово је последица разарања лабилних S-S и C-S веза, као и ослобађања алифатичних структура из керогена, на шта указује највиши садржај засићених угљеводоника управо у производима пиролизе на 250 °C (табела 4а). При термичком дејству долази и до прерасподеле сумпора између гасовитих, течних и чврстих производа пиролизе. Водоник-сулфид је главни носилац сумпора у пиролитичком гасу и његово ослобађање почиње већ на 200 °C (Czaplicki, Smořka, 1998), тако да на 250 °C сумпор из угља може делом да се ослободи у виду H₂S. Сумпорна једињења, као што су *n*-алкил- и изопреноидни тиофени, *n*-алкилбензо[b]тиофени, дибензотиофен, нафтотиофени и њихови метил-деривати, хопани са тиофенским прстеном итд, значајно су заступљена у пиролитичком уљу (слике 43, 54 и 56).

У производима пиролизе на 250 °C преовлађују *n*-алкани и *n*-алкилароматична једињења са дугим угљениковим ланцима (*n*-алкилбензени, алкилтиофени и *n*-алкилбензо[b]тиофени; слике 38, 39, 40, 44 и 54), чије расподеле управо показују највеће разлике у односу на битумен угљева. Овакав састав пиролитичког уља је сличан саставу производа пиролизе липтинитског

концентраата (Brodzki et al., 1995), чиме се потврђује корелација између хемијског састава течних производа пиролизе и промена у петрографским одликама третираних угљева (тј. разлагања липтинитских мацерала).

7.1.2. Састав пиролитичког уља

7.1.2.1. Засићени угљоводоници

У битуменима испитиваних угљева преовлађују дуголанчани *n*-алкани (C_{25} - C_{33}), са максимумом на C_{31} и изразитом доминацијом непарних чланова хомологог низа (слика 40а), што јасно показују и вредности одговарајућих параметара: $LHCPI < 0,2$ и $CPI > 4$ (табела 6). Оваква расподела упућује на значајно учешће епикутикуларних воскова у прекурсорској биомаси. У фракцији засићених угљоводоника производа пиролизе на $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ такође преовлађују *n*-алкани, али овог пута са благом доминацијом непарних *n*-алкана и са максимумима помереним ка C_{21} - C_{23} (слика 40б), односно са вредностима параметара $LHCPI \approx 1,4$ - $1,9$ и $CPI \approx 1,15$ (табела 6). Такође долази и до значајног скраћења просечне дужине *n*-алканског ланца са 28 на 23 угљеникова атома (табела 6).

Значајно је присуство и изопреноидних алкана. Прекурсорни изопреноиди су у макромолекулској структури керогена везани пре свега естарским (Brooks et al., 1978) и C-S везама (Brassell et al., 1986), тако да изопреноидни алкани могу релативно лако да буду ослобођени током пиролизе на нижим температурама. Значајно повећање вредности параметара Pt/Ph након пиролизе угља на $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табела 6) и појава пристенских изомера (слика 40б) указују на могући настанак пристана и пристена од изопреноидног бочног низа токоферола, који су у великим количинама заступљени у биомаси сувоземних биљака (Goossens et al., 1984; ten Haven et al., 1987).

Присуство хопана и хопена у пиролитичком уљу (слика 41б) сасвим је очекивано, с обзиром да бактеријске врсте од којих хопаноиди потичу колонизују све мацерале још у фази формирања тресета (Kruge et al., 1991). Производи пиролизе оба угља имају готово идентичне расподеле ових биомаркера, које су у одређеној мери сличне и расподелама у битуменима угљева (слике 41а и 41б).

Међутим, смањење вредности параметра $C_{30}\beta\beta/(C_{30}\beta\beta+C_{30}\alpha\beta+C_{30}\beta\alpha)$ и повећање вредности параметра $C_{31}\alpha\beta S/(S+R)$ ипак указују на процес термичког сазревања (табела 7).

Расподела стерана у пиролитичким уљима у великој мери је слична расподели у битуменима угљева (слике 42а и 42б). Апсолутна доминација C_{29} хомолога највероватније је последица највеће заступљености њихових прекурсора у биомаси, односно керогену. С обзиром да постоје алге и бактерије које могу да синтетишу C_{29} стероиде (Stroeva et al., 2014), оне су такође могле да дају свој допринос формирању липтинитских мацерала, чијом пиролизом су настали између осталог и C_{29} стерани. Известан помак у термичком сазревању при пиролизи огледа се у појављивању термодинамички стабилнијих $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20S$ -изомера (слика 42б) и кроз смањивање вредности параметра $C_{29}\beta\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ (табела 8). Повећање рефлексије витринита након пиролизе угља на $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табела 2) није праћено значајним променама у расподелама хопана и стерана (слике 41а, 41б, 42а и 42б), што може да се објасни недовољно јаким термичким утицајем. Изомеризација ових биомаркера у лабораторијским условима обично захтева температуре веће од $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Jaeschke et al., 2007; Stojanović et al., 2010).

Од алифатичних структура, у битуменима испитиваних угљева веома су заступљени још и метил-естри (слике 39а, 39ђ и 62а), а у десетак пута нижим концентрацијама и етил-естри масних киселина (слика 63а). Изразито преовлађују естри киселина са парним бројем угљеникових атома. Максималне концентрације показују естри *n*-октакозанске киселине, што је у сагласности са њеним значајним учешћем у биолипидима (Rieley et al., 1991). Производи пиролизе угљева се одликују сличним расподелама метил- и етил-естара масних киселина, али и повећаним садржајем естара киселина са непарним бројем угљеникових атома (слике 62б и 63б). Присуство естара масних киселина у битуменима и пиролитичким уљима последица је постојања *n*-алкил-структура везаних за кероген естарским везама. Релативно лабилне везе овог типа омогућавају природну трансестерификацију и стварање метил- и етил-естара већ при нижим температурама.

7.1.2.2. Ароматични угљоводоници

У расподели бензохопана код битумена оба угља доминира C_{32} - C_{35} серија регуларних бензохопана циклизованих на C -20, са израженим максимумима на C_{33} и C_{34} хомологу (слика 43а). Истовремено, хопани са више од 32 угљеникова атома практично одсуствују у фракцији засићених угљоводоника из битумена. Објашњење лежи у циклизацији и ароматизацији функционализованих хопаноидних прекурсора са 32 и више угљеникових атома и формирању одговарајућих бензохопана, као и у скраћивању бочног низа хопаноида при оксидационој трансформацији бактериохопанополиола у угљевима (Bisseret et al., 1997; Peters et al., 2005a). У битуменима угљева су значајно заступљени и изомеризовани C_{34} и C_{35} бензохопани циклизовани на C -20, са бочном метил-групом у ароматичном прстену на позицији C -31; они не доминирају на самом хроматограму јона $m/z = 191$, али показују натпросечно високе концентрације (слика 43а). Заступљеност бензохопана другачијих структура је релативно ниска. Производи пиролизе угља на $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ одликују се доминацијом C_{32} регуларног бензохопана циклизованог на C -20, са трендом опадања концентрације ка C_{35} хомологу (слика 43б). Оваква еволуција хопаноидних структура у аналогiji је са формирањем C_{32} хопаноидних алдехида и киселина као главних производа оксидационе трансформације бактериохопанополиола у лежиштима угљева (Bisseret et al., 1997; Peters et al., 2005a). Изомеризовани C_{34} и C_{35} бензохопани циклизовани на C -20 су значајно мање заступљени; међутим, њихово присуство у производима пиролизе није изненађујуће, јер је и за њима структурно сродне изохопане показано да су релативно слабо везани за структуру керогена и да могу да се ослободе и при благом термичком дејству (Nytoft, 2011). Удео бензохопана других структурних типова, нарочито бензохопана циклизованих на C -16, знатно је виши. Детаљнија дискусија о идентификацији, одређивању структуре, начину постанка, термичкој стабилности и геохемијском значају 31-метилбензохопана циклизованих на C -20, као и других новооткривених једињења из групе бензохопана, приказана је у посебном поглављу.

n-Алкилбензени имају сасвим различиту расподелу у пиролитичким уљима у односу на битумене угљева (слике 44а и 44б). Битумени се одликују

доминацијом парних хомолога, пре свих C_{18} и C_{28} *n*-алкилбензена, што је у сагласности са значајним учешћем C_{18} и C_{28} масних киселина и алкохола у биолипидима, који се сматрају главним прекурсорима *n*-алкилбензена. Производи пиролизе угља на 250 °C одликују се максимумом на C_{17} , а узорак В26 250 и нешто већим учешћем непарних чланова хомологог низа (параметар N/P АВ, табела 9). Слична доминација непарних чланова хомологог низа *n*-алкилбензена у опсегу C_{19} - C_{29} утврђена је у палеозојским нафтама из Таримске котлине у северозападној Кини (Zhang et al., 2014). *n*-Алкилбензени и *n*-алкани су у сваком од испитиваних битумена и пиролитичких уља идентификовани у практично истим опсезима и имају сличне вредности параметра N/P, односно LHCP (израчунатих за опсег C_{15} - C_{34} ; табеле 6 и 9), што упућује на заједничко порекло ових једињења.

Идентификација алкилованих нафталена и алкилованих фенантрена у производима пиролизе угљева на 250 °C (слике 45 и 48) у сагласности је са њиховим присуством у битуменима испитиваних угљева, као и у производима пиролизе липтинитских концентрата (Brodzki et al., 1995; Kruge, Landais, 1992). Битумени показују приближно једнаке садржаје 1,3-DMN+1,7-DMN, 1,6-DMN и 1,4-DMN+2,3-DMN, док су садржаји осталих диметилнафталена нижи (слика 45а). Пиролитичка уља показују значајно већи садржај 1,6-DMN (42-45 % укупних диметил-нафталена; слика 45б), који се сматра типичним биомаркером сувоземних биљака (Alexander et al., 1992). Матурациони параметри израчунати из обилности диметилнафталена показују веће вредности у производима пиролизе него у битуменима, што већ није случај код триметилнафталенских параметара (табела 10) и метилфенантренских параметара MPI 3 и MPDF (табела 12). Такав резултат је последица повишеног садржаја 1,2,5-TMN (41-61 % укупних триметилнафталена; слика 45б) и 1-MP у пиролитичком уљу (26-28 % укупних метилфенантрена; слика 48б). Истовремено је дошло и до пораста садржаја 1,7-DMP на 29 % укупних диметилфенантрена (слика 48б). Сва наведена једињења (1,6-DMN, 1,2,5-TMN, 1-MP и 1,7-DMP) лако настају из биомасе сувоземних биљака у току дијагенетских процеса ароматизације, потпомогнутих дејством микроорганизама и каталитичким деловањем минерала глина (Alexander et al., 1992; Chaffee et al., 1984; Chaffee, Johns, 1983). 1,2,5-TMN може делом да

води порекло и од хопаноидних једињења (Grice et al., 2001). Све наведено упућује на то да расподеле алкилнафталена и алкилфенантрена у производима пиролизе угљева на 250 °C више зависе од порекла биомасе, него од степена њене термичке зрелости.

Фенилнафталени су једина врста фенилованих ароматичних једињења која је идентификована у битуменима испитиваних угљева и производима пиролизе на 250 °C (слика 46). Њихово присуство није неочекивано, с обзиром да могу да настану од бензонафтофурана или бензонафтодиофена (који су такође присутни у битуменима угљева и пиролитичким уљима) при поцесима термокаталитичког редукционог уклањања хетероатома у току дијагенезе (Magynowski et al., 2001). Исти аутори су идентификовали фенилнафталене у производима пиролизе целулозе издвојене из ксилитног мрког угља и показали да на 200 °C, у присуству минерала глина, 1-PhN лако прелази у термодинамички стабилнији изомер 2-PhN, на основу чега су предложили матурациони параметар $PhNR = 2-PhN/1-PhN$. За разлику од триметилнафталенских и метилфенантренских матурационих параметара, параметар PhNR је у нашој студији показао тренд раста од битумена ка производима пиролизе угљева на 250 °C (табела 10).

Међу полицикличним ароматичним угљеводонцима, утврђено је присуство флуорена, флуорантена, пирена, бензо[с]фенантрена, бензо[а]антрацена, хризена, трифенилена и њихових метил-деривата у битуменима испитиваних угљева и производима пиролизе угљева на 250 °C (слике 47, 50 и 51). Они су такође идентификовани у производима пиролизе свих врста мацерала, укључујући и липтинитске концентрате (Brodzki et al., 1995; Kruge, Landais, 1992). Ова једињења могу да настану у току дијагенезе, али такође и у процесима ароматичне кондензације. Наиме, краковањем керогена настају ароматични радикали, који теже међусобном спајању (кондензацији) и формирању стабилнијих система делокализованих π -веза. Овакви сложени ароматични радикали или везују водоник, чиме формирају молекул полицикличног ароматичног угљеводоника, или се сами поново везују за макромолекулску структуру керогена.

7.1.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења

У производима пиролизе угљева на 250 °C запажа се благо смањење укупног садржаја C₃₅-хопана са тиофенским прстеном, али и очигледна трансформација 17β(H)21β(H) и 17β(H)21α(H) изомера у термодинамички стабилније C₃₅17α(H)21β(H)-хопане са тиофенским прстеном (слика 43).

Хомологи низови 2-*n*-алкилтиофена и 2-*n*-алкил-5-метилтиофена, као и четири изопреноидна алкилтиофена, карактеристични су за производе пиролизе угљева на 250 °C (слике 54а и 54б). То указује на слабе везе тиофенског сумпора у макромолекулској структури керогена, што омогућава ослобађање алкилтиофена већ при нижим температурама. Присуство ових једињења искључиво у производима пиролизе на 250 °C у сагласности је са настанком значајних количина алкилтиофена при пиролизи сумпором богатих седимената из формације *Gessoso-solfifera* (у северној Италији) на 239 °C (Koopmans et al., 1995) и аустралијских мрких угљева на 200 °C (Zhiguang et al., 1998), као и са њиховим потпуним одсуством у производима пиролизе на 330 °C. То такође указује на настанак алкилтиофена и њихових прекурсора процесима инкорпорације редукованог неорганског сумпора у функционализоване липиде, претежно полинезасићене кетоне и алдехиде, већ у раном стадијуму дијагенезе (Kohnen et al., 1990; Philp et al., 1992; Sinninghe Damsté et al., 1989; Vairavamurthy, Mopper, 1987). Значајне количине C₁₈-C₂₀ изопреноидних алкилтиофена (3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)-тиофен је најобилније једињење на слици 54б) такође указују на ефикасну инкорпорацију редукованог неорганског сумпора у фитол и/или његове диенске и алдехидне производе, карактеристичне за стадијум дијагенезе. А сам фитол води порекло од хлорофила, свакако веома заступљеног у биомаси сувоземних биљака.

Међу 2-*n*-алкилтиофенима преовлађују C₁₄ и C₁₈ хомолози (тј. једињења са *n*-децил и *n*-тетрадецил алкил-низом), а међу 2-*n*-алкил-5-метилтиофенима C₁₅ и C₁₈ хомолози (тј. једињења са *n*-децил и *n*-тридецил алкил-низом; слике 54а и 54б). Присуство ове две класе једињења у практично истом опсегу, са максимумима који имају исти број угљеникових атома или исту дужину бочног

низа, указује на заједничко порекло 2-*n*-алкилтиофена и 2-*n*-алкил-5-метилтиофена.

n-Алкилбензо[b]тиофени су такође карактеристични за производе пиролизе угљева на 250 °C и јављају се у два хомолога низа (слика 54в). У производима пиролизе сумпором богатих керогена идентификовани су хомолози низови 2-*n*-алкил-4-метилбензо[b]тиофена ($m/z = 161$), 4-*n*-алкил-2-метилбензо[b]тиофена ($m/z = 161$ и 162) и 2-*n*-алкилбензо[b]тиофена ($m/z = 147$), помоћу синтетичких C₁₈ хомолога, а утврђено је и њихово хроматографско понашање (тј. ретенциони индекси) и карактеристичне шеме фрагментације при електронској јонизацији (Sinninghe Damsté et al., 1988). На основу тога, дублети на слици 54в су интерпретирани на следећи начин: 2-*n*-алкилбензо[b]тиофени имају израженији јон $m/z = 147$ и краћу ретенцију, тј. представљају леви максимум (идентификовани су и у Sinninghe Damsté et al., 1988); 4-*n*-алкилбензо[b]тиофени имају изражене јоне $m/z = 147$ и 148 и дужу ретенцију, тј. представљају десни максимум. Присуство 4-*n*-алкилбензо[b]тиофена, а у мањој мери и 4-*n*-алкил-2-метилбензо[b]тиофена ($m/z = 161$ и 162 ; нису приказани на слици 54), указује на почетак матурационих промена 2-*n*-алкилтиофена и 2-*n*-алкил-5-метилтиофена у производима пиролизе угљева, кроз процесе циклизације и ароматизације алифатичног бочног низа. Истовремено, *n*-алкилбензо[b]тиофени и *n*-алкил-метилбензо[b]тиофени представљају прекурсоре метил-, диметил- и етилбензо[b]тиофена, при разлагању на вишим температурама.

У пиролитичким уљима су присутни и дибензотиофен, нафтотиофени и њихови метиловани деривати (слика 56б). Ова једињења такође могу да настану инкорпорацијом редукованог неорганског сумпора у биолипиде и могу да се ослободе из керогена већ при нижим температурама, захваљујући релативно слабом везама у макромолекулским структурама. Међутим, дибензотиофенске и нафтотиофенске структуре могу да воде порекло и од бифенила, бинафтила, нафталенских и сличних ароматичних деривата који су ступили у реакцију са водоник-сулфидом или елементарним сумпором ослобођеним током пиролизе. Међу метилдибензотиофенима, у битуменима испитиваних угљева и пиролитичким уљима преовлађује термодинамички најмање стабилан 1-MDBT изомер, што је донекле и очекивано. Међутим и термодинамички најстабилнији

изомер 4-MDBT такође је присутан у релативно значајним количинама (слике 56а и 56б), што указује да на расподелу метилдобензотиофена не утиче само степен термичке зрелости и потврђује да матурациони параметар MDBTR (табела 15) код угљева не показује добру корелацију са рефлексијом витринита у опсегу $R_r = 0,5-1 \%$ (Dzou et al., 1995; Radke et al., 2000).

У производима пиролизе угљева на 250 °C запажа се почетак формирања метил- и диметилбензо[b]тиофена, фенантро[4,5-bcd]тиофена и његових метил-деривата, као и бројних изомера бензонафтотиофена и ортокондензованих фенантротиофена и антротиофена.

Најзначајнија кисеонична ароматична једињења у битуменима испитиваних угљева и пиролитичким уљима су дибензофуран и његови метил-деривати, бензофенон и бензонафтофуран (слике 59 и 61). Бензофенон највероватније води порекло од дифенилметана, чији је директни оксидациони производ; сам дифенилметан је у ниским концентрацијама присутан у пиролитичким уљима, али не и у битуменима угљева. Дибензофуран и метилдобензофуран настају дијагенетским трансформацијама угљених хидрата из прекурсорске биомасе, али су и неке врсте лишајева способне да синтетишу дибензофуранске структуре (Magynowski et al., 2001; Radke et al., 2000).

7.2. Пиролиза асфалтена угљева на 250 °C

7.2.1. Опште карактеристике производа пиролизе

При пиролизи асфалтена, изолованих из испитиваних угљева, на 250 °C дошло је до трансформације 65-75 % масе асфалтена у потпуно нерастворне производе, свега 5-8 % у гас, док је заостало 20-27 % производа растворних у хлороформу. Разлика у односу на пиролизу угљева на 250 °C је изузетно велика (табела 4а). Добијена је чак 31-38 пута већа количина пиролитичког уља, што и није тако необично имајући у виду да се кренуло од 100 % растворног супстрата, тј. изоловане и пречишћене асфалтенске фракције битумена. С друге стране, укупни принос засићених угљеводоника (производ приноса растворне органске супстанце и удела фракције засићених угљеводоника; табела 4а) 10-18 пута је већи него при пиролизи исте количине угља, док код ароматичних угљеводоника

овај фактор износи 14-18. То несумњиво говори о знатно већем потенцијалу асфалтена угља за стварање течних угљоводоника, него што је то случај код керогена угља. Разлог свакако лежи у самој структури асфалтена. Наиме, асфалтени угља су релативно сиромашни функционалним групама које могу да формирају гасовиту фазу, а богати кондензованим ароматичним структурама са хетероатомима (Hurt et al., 2013; Schuler et al., 2015). Претпоставља се да у односу на нафтне асфалтене сличних молекулских маса, асфалтени угља садрже већи број кондензованих ароматичних прстенова, али зато краће бочне алкил-низове (Hurt et al., 2013). На микроскопском нивоу, дошло је до трансформације порозних агрегата асфалтена угљева (са пречником пора до 15 μm) у сунђерасту структуру, са гасним мехуровима пречника и до 100 μm (слика 35).

Групни састав производа пиролизе асфалтена донекле је сличан групном саставу битумена угљева, са благо повишеним садржајем засићених угљоводоника и знатно већим садржајем ароматичних угљоводоника (табела 4а). Упадљиво је да су пиролизом асфалтена мрког и каменог угља добијена уља готово идентичног групног састава. У целини гледано, запажа се велика сличност хемијског састава фракције ароматичних, а нарочито фракције засићених угљоводоника код производа пиролизе асфалтена и угљева на 250 °С (слике 38б и 38д, 38е и 38ј, 39б и 39д, 39е и 39ј).

7.2.2. Састав пиrolитичког уља

7.2.2.1. Засићени угљоводоници

У фракцији засићених угљоводоника преовлађују *n*-алкани, са сасвим благом доминацијом непарних хомолога и максимумом на C_{24} , односно са вредностима параметара $\text{LHCPI} \approx 0,7-1,2$ и $\text{CPI} \approx 1,2$ (табела 6). У односу на слободне малтене из битумена угљева, долази до значајног скраћења просечне дужине *n*-алканског ланца са 28 на 24 угљеникова атома (табела 6), на шта упућује и доминација средњеланчаних хомолога.

Изузетно висок је и садржај изопреноидних алкана. Повећање вредности параметара Pr/Ph (табела 6) и релативне концентрације пристенских изомера (слике 38д и 38ј) чак су већи него након пиролизе угља на 250 °С. И у овом

случају највероватнији прекурсорни пристана и пристена су токоферолни из сувоземних биљака (Goossens et al., 1984; ten Haven et al., 1987).

Хопански биомаркери имају врло сличне расподеле као у производима пиролизе угљева на 250 °C, с тим што су нешто повећани садржаји 17 β (H)21 β (H)-хопана и хоп-13(18)-ена. У једној студији хидрогенолизе асфалтена угљева утврђено је да је хидрогенизација полицикличних ароматичних угљеводоника (створених при пиролизи) веома отежана услед присуства комплексних асфалтенских структура са великим афинитетом према водонику (Thomson et al., 1984). Уз претпоставку истих хопаноидних прекурсора као и код керогена угљева и средине дефицитарне водоником (због великог афинитета асфалтенских структура према њему), повећана количина незасићених хопаноида и изопреноида постаје разумљива. Томе у прилог иду и трагови *n*-алк-1-ена у производима пиролизе асфалтена. Одсуство било какве минералне материје, па тиме и каталитичког дејства минерала глина, утицало је на повећане садржаје изомера хопана са биолошком 17 β (H)- и 17 β (H)21 β (H)-конфигурацијом. Међутим, благо смањење вредности параметра $C_{30}\beta\beta/(C_{30}\beta\beta+C_{30}\alpha\beta+C_{30}\beta\alpha)$ и благо повећање вредности параметра $C_{31}\alpha\beta S/(S+R)$ у односу на битумене угљева, ипак указују на процес термичког сазревања (табела 7).

И код стерана је ситуација врло слична оној у производима пиролизе угљева. Такође важи апсолутна доминација C_{29} хомолога и њихова веза са прекурсорском биомасом. У односу на битумене постоји изванредан помак у термичком сазревању, који се огледа кроз присуство термодинамички стабилнијих 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20S-изомера и кроз смањење вредности параметра $C_{29}\beta\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ (табела 8). Као и у *n*-алканској класи, запажају се трагови незасићених једињења, условљени афинитетом резидуалних асфалтенских структура према водонику. Недовољно јак термички утицај, уз одсуство било каквих минералних катализатора, узрок је сасвим минорних промена у расподели полицикличних алкана у односу на битумене угљева. Као што је већ речено, изомеризација ових једињења у лабораторијским условима захтева температуре веће од 300 °C (Jaeschke et al., 2007; Stojanović et al., 2010).

Међу алифатичним структурама веома су заступљени и метил- и етил-естри масних киселина, с тим што су етил-естри обилнија класа. У узорку

V30 Asf 250 максималне концентрације показују естри *n*-октакозанске киселине, а преовлађују естри киселина са парним бројем угљеникових атома. У узорку V26 Asf 250 доминација естара киселина са парним бројем угљеникових атома нешто је мање изражена, а од естара *n*-октакозанске киселине још су обилнији естри палмитинске и стеаринске киселине; све набројане масне киселине иначе имају врло велико учешће у биоллипидима. Механизам настанка естара масних киселина сличан је као и при пиролизи угљева, уз извесну ограничену аналогију између асфалтенских и керогенских структура.

7.2.2.2. Ароматични угљоводоници

Производи пиролизе асфалтена на 250 °C одликују се практично идентичном расподелом бензохопана као у производима пиролизе угљева, тако да и овде важе сва тумачења већ изнета у поглављу о пиролизи угљева на 250 °C, уз одређену паралелу између асфалтена и керогена. Детаљнија дискусија је приказана у посебном поглављу о бензохопанима.

И расподела *n*-алкилбензена је веома слична као код производа пиролизе угљева на 250 °C (табела 9), с тим што су релативне обилности 20-25 пута ниже, па ова једињења нису видљива већ на хроматограмима укупне јонске струје. *n*-Алкилбензени и *n*-алкани се поново јављају у сличним опсезима и показују релативно мале разлике у вредностима параметара N/P и LHCPИ (табеле 6 и 9). Одсуство минералних катализатора је могући узрок мање изражене циклизације и ароматизације заједничких прекурсора у *n*-алкилбензене.

Настанак алкилованих нафталена и фенантрена при пиролизи асфалтена на 250 °C у сагласности је са њиховим присуством у битуменима испитиваних угљева и производима пиролизе угљева на 250 °C. Садржај 1,6-DMN (који је типични биомаркер сувоземних биљака; Alexander et al., 1992) и овде је веома висок, тј. износи 31-41 % укупних диметилнафталена. Матурациони параметри израчунати из обилности диметилнафталена показују веће вредности него у битуменима и производима пиролизе угљева, што већ није случај за триметилнафталенске параметре (табела 10). Такав резултат је последица повишеног садржаја 1,2,5-TMN, који чини 30-39 % укупних триметилнафталена у

производима пиролизе асфалтена. Истовремено, метилфенантренски параметри показују благо повећање вредности у односу на битумене угљева, док диметилфенантренски параметри показују различите трендове код асфалтена из мрког и каменог угља (табела 12). Удео 1-МР у укупним метилфенантренима износи 23-27 %, а удео 1,7-DMP у диметилфенантренима 25-28 %. Као што је већ објашњено, прекурсори 1,6-DMN, 1,2,5-TMN, 1-МР и 1,7-DMP лако настају из биомасе сувоземних биљака при процесима ароматизације, уз помоћ микроорганизама и каталитичког утицаја минерала глина (Alexander et al., 1992; Chaffee et al., 1984; Chaffee, Johns, 1983). Добијени резултати указују да је и код пиролизе асфалтена уочљив извештан утицај порекла биомасе на расподеле алкилнафталена и алкилфенантрена, али ипак у мањој мери него код пиролизе керогена.

Фенилнафталени су присутни и у производима пиролизе асфалтена на 250 °C, где такође воде порекло од бензонафтофурана и бензонафтодиофена (Marynowski et al., 2001). Параметар PhNR показује веће вредности него у битуменима и производима пиролизе угљева (табела 10).

Као и у производима пиролизе угљева на 250 °C, утврђено је присуство флуорена, флуорантена, пирена, бензо[с]фенантрена, бензо[а]антрацена, хризена, трифенилена и њихових метил-деривата. Полициклични ароматични угљоводоници настају у великим количинама при пиролизи и хидрогенолизи асфалтена (Steedman, 1985; Thomson et al., 1984), а воде порекло од кондензованих ароматичних структура које садрже и хетероатоме азота, кисеоника и сумпора (Groenzin, Mullins, 2000; Hurt et al., 2013). Добијени резултати указују да је пиролизом асфалтена добијена упадљиво већа количина свих наведених једињења, а нарочито пирена и бензо[а]антрацена, него што је то био случај при пиролизи угљева. Чак су у ниским концентрацијама идентификовани и бензофлуорантени, бензопирени, перилен, индено[1,2,3-сd]пирен и бензо[ghi]перилен, који потпуно одсуствују у производима пиролизе угљева на 250 °C. Матурациони параметари израчунати на основу обилности метилфлуорена, метилпирена и метилхризена показују веће вредности него код битумена (табеле 11, 13 и 14).

7.2.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења

У односу на битумен угљева, код производа пиролизе асфалтена на 250 °С запажа се благо смањење концентрације C₃₅-хопана са тиофенским прстеном, као и трансформација 17β(H)21β(H) и 17β(H)21α(H) изомера у термодинамички стабилније 17α(H)21β(H) изомере.

Добијене су значајно мање количине 2-*n*-алкилтиофена, 2-*n*-алкил-5-метилтиофена и *n*-алкилбензо[b]тиофена, него при пиролизи угљева. То је и логично, имајући у виду да алкилтиофени и њихови прекурсори настају већ у раном стадијуму дијагенезе, при процесима инкорпорације редукованог неорганичког сумпора у функционализоване липиде (Kohnen et al., 1990; Philp et al., 1992; Sinninghe Damsté et al., 1989; Vairavamurthy, Morper, 1987) и као такви егзистирају у слободном битумену или у керогенским структурама. Сами асфалтени садрже полициклично језгро састављено од кондензованих ароматичних прстенова са хетероатомима сумпора у тиофенским структурама (Langevin, Argillier, 2016), као и релативно кратке бочне алкил-низове (Hurt et al., 2013), тако да је могућност миграције сумпора и вероватноћа стварања дужих *n*-алкил-структура мања него код керогена.

Дибензотиофен, нафтотиофени и њихови метиловани деривати су присутни и у производима пиролизе асфалтена на 250 °С. Ова једињења могу да се ослободе из асфалтенских језгара већ при нижим температурама, захваљујући релативно slabим везама са остатком структуре. Веће концентрације дибензотиофена у односу на тетраметилнафталене последица су високоароматичне структуре асфалтена и великог броја хетероатома сумпора, који су углавном уграђени у кондензоване тиофенске прстенове (Baltisberger et al., 1981; Langevin, Argillier, 2016). С обзиром да прекурсорска биомаса има нешто мањи утицај на структуру асфалтена него на структуру керогена, метилдибензотиофенски матурациони параметри MDBTR и DBT/Σ(MDBT) овог пута јасно показују веће вредности него код битумена (табела 15).

И у производима пиролизе асфалтена на 250 °С запажа се почетак формирања метил- и диметилбензо[b]тиофена, фенантро[4,5-*bcd*]тиофена и

његових метил-деривата, као и бројних изомера бензонафтодиофена и ортокондензованих фенантротиофена и антрадиофена.

Најзначајнија кисеонична ароматична једињења су дибензофуран и његови метил-деривати, а уз њих и бензофенон. Настанак значајних количина дибензофурана при пиролизи и хидрогенолизи асфалтена тумачи се кондензацијом суседних фенолних структура (Thomson et al., 1984); од укупног кисеоника у асфалтенима угља, од половине до две трећине је везано у фенолним хидроксилним групама, док преостали кисеоник пре свега изграђује етарске везе (Schwager, Yen, 1979). Бензофенон највероватније настаје од дифенилметана, који је у малој количини присутан у производима пиролизе асфалтена. Бензонафтофуран се јављају у релативно ниским концентрацијама.

7.3. Пиролиза угљева на 400 °C

7.3.1. Опште карактеристике и петрографски састав производа пиролизе

При пиролизи угљева на 400 °C дошло је до смањења масе узорак од око 35 %, при чему је настала мала количина течних производа (око 1,1 %) и знатно више гасова (табела 4а). Петрографска анализа указује на готово потпуно разарање липтинита (табела 2, слика 33), што је онемогућило мерење спектра њихове флуоресценције. Садржаји корпогелинита и већине мацерала инертинитске групе (осим фузинита код В30 400, односно фузинита и инертодетринита код В26 400) такође су нижи. Интензивно разлагање инертинита на 400 °C, нарочито у каменом угљу В30, донекле је неочекивано. Инертинити се уопштено сматрају мање реактивним од витринита и по правилу се разлажу на већим температурама (Zhao et al., 2010b). Међутим, не постоје јасни докази о томе на који начин појединачни мацерали и садржај витринита и инертинита утичу на процес конверзије угља (Vogge et al., 1997b). Шта више, инертинити се сматрају најхетерогенијом групом мацерала у угљевима свих рангова, чија се својства у процесу термичког сазревања не мењају са јасним трендом, па се и сматрају одговорним за свако аномално понашање угљева у процесу сагоревања (Vogge et al., 1997b, 2000). И други аутори истичу да инертинити обухватају разнолику

групу мацерала, који се међусобно веома разликују по својим хемијским, физичким и петрографским одликама, као и по понашању у процесима пиролизе и сагоревања (Thomas et al., 1993). Чак је показано да део инертинита може да има значајну реактивност, односно да ефикасност ликвифакције угља није у директној вези са мацералним саставом (Parkash et al., 1985). Не могу да се одбаце ни могући комбиновани ефекти липтинита и реактивних инертинита, јер се липтинити уобичајено јављају уз инертините (Littke et al., 1989). Производи пиролизе угљева В26 и В30 на 400 °С указују на већу реактивност фунгинита, макринита и микринита, у односу на фузинит и инертодетринит (табела 2). Међутим, разлагање хетерогених инертинита при пиролизи угља је веома сложен процес. За његово потпуније схватање неопходна су додатна испитивања, која би обухватила знатно шири сет узорака – мацералних концентрата и угљева различитог мацералног састава.

У производима пиролизе оба угља дошло је до изразитог повећања рефлексије витринита (табела 2), што је последица процеса кондензације и ароматизације органске супстанце, који су нарочито изражени при пиролизи у затвореном систему (Erdmann, Horsfield, 2006; Vu et al., 2008, 2013). Истовремено је дошло до даљег раста садржаја органског угљеника, односно осиромашења водоником и сумпором, знатно израженијим него при пиролизи на 250 °С (табела 5). Овај резултат је у сагласности са лаким раскидањем слабих S-S и C-S веза у структури керогена. Шта више, веома велика количина елементарног сумпора је ослобођена при пиролизи угљева на 400 °С. Чак и уз аналитички поступак уклањања сумпора из пиролитичког уља (помоћу елементарног бакра), сумпор је и даље један од израженијих хроматограмских максимума на сликама 38в и 38ж. То потврђује претпоставку да се разлажу органска сумпорна једињења, створена у почетном стадијуму пиролизе незреле органске супстанце, при том ослобађајући водоник-сулфид и елементарни сумпор. На овај начин ослобођени сумпор може поново да ступи у реакцију са активним местима у структури органске супстанце и награди знатно стабилнија ароматична сумпорна једињења. Томе у прилог иде повећање садржаја сумпорних хетероцикличних једињења (са изузетком алкилтиофена и хопана са тиофенским прстеном) и настанак читавог низа ароматичних сумпорних једињења, која су у битуменима испитиваних угљева и

производима пиролизе на 250 °C потпуно одсутна или присутна тек у траговима (слике 55-60). Водоник-сулфид може делом да потиче и од пирита, који се на температурама изнад 350 °C у срединама богатим водоником разлаже на H₂S и FeS (Mochizuki et al., 2013).

7.3.2. Састав пиролитичког уља

7.3.2.1. Засићени угљоводоници

У фракцији засићених угљоводоника производа пиролизе угљева на 400 °C преовлађују *n*-алкани, баш као и код битумена угљева и производа пиролизе на 250 °C (слика 38). Расподеле *n*-алкана сличне су и раније објављеним резултатима, нпр. када су пиролизом угља, витринитског, липтинитског и инертинитског концентрата на 375 и 400 °C добијене међусобно веома сличне расподеле *n*-алкана, са максимумима између C₁₉ и C₂₁ и благом доминацијом непарних чланова хомологог низа (Kruge, Landais, 1992). *n*-Алкани имају знатно другачију расподелу него у битуменима (слике 40а и 40в). У поређењу са производима пиролизе угљева на 250 °C, не запажа се знатна разлика у садржају непарних и парних хомолога (параметри CPI и N/P), али су вредности параметра LHCPi нешто ниже и просечна дужина *n*-алканског ланца нешто већа (табела 6). Према добијеним резултатима, у расподели *n*-алкана нису уочљиве промене у степену зрелости органске супстанце угљева након пиролизе на 250 °C и након пиролизе на 400 °C.

Дошло је до смањења вредности параметра Pr/Ph у односу на битумене угљева, а разлика је нарочито велика у поређењу са производима пиролизе на 250 °C (табела 6). Овакав тренд је последица формирања пристана на нижим температурама и његовог разлагања на вишим температурама, уз готово непромењену концентрацију фитана (Dzou et al., 1995; Radke et al., 1980). Међутим, део фитана у овим експериментима може директно да потиче и од C₂₀ изопреноидних алкилтиофена, који настају пиролизом на 250 °C (слика 54), али их нема у производима пиролизе на 400 °C. Услед интензивнијег термичког дејства, није дошло до стварања и/или опстанка незасићених изопреноида.

Хопани и стерани имају другачије расподеле у односу на битумене угљева и производе пиролизе на 250 °C (слике 41 и 42). Релативни удео C₂₇- и C₂₈5α(H)14α(H)17α(H)20R стерана знатно је виши (табела 8). Појављују се термодинамички стабилнији неохопани и диастерани, а хопански и стерански матурациони параметри показују повећане вредности (слике 41 и 42, табеле 7 и 8). Међутим, повећање тих вредности није изражено у оној мери колико и повећање рефлексије витринита (табела 2).

Метил- и етил-естри масних киселина, који су значајно заступљени у битуменима угљева и производима пиролизе на 250 °C, овде потпуно изостају. У једној студији пиролизе метил-естара из уљане репице, као главни производи идентификовани су *n*-алк-1-ени, *n*-алкани и метил-естри незасићених киселина, док је гасовита фаза била сачињена пре свега од CO, CO₂ и H₂ (Billaud et al., 1995). С обзиром да у узорцима В26 400 и В30 400 није утврђено присуство *n*-алкена и естара незасићених киселина, највероватнији производи термичког разлагања метил- и етил-естара масних киселина јесу *n*-алкани, путем процеса декарбоксилације.

7.3.2.2. Ароматични угљоводоници

Фракција ароматичних угљоводоника показује суштински веће разлике него фракција засићених угљоводоника, када се са једне стране посматрају производи пиролизе угљева на 400 °C, а са друге стране битумени угљева и производи пиролизе на 250 °C (слика 39). Те разлике се не огледају само у расподели изомера одговарајућих ароматичних једињења, већ и у томе што се у производима пиролизе на 400 °C јављају сасвим нове класе ароматичних једињења. Међутим, има и једињења попут бензохопана, еудалена и кадалена, која су значајно присутна у битуменима угљева и у једној мањој мери у производима пиролизе на 250 °C, а која нису идентификована у производима пиролизе угљева на 400 °C (слика 39).

n-Алкилбензени се, због термичког разлагања, јављају у значајно нижим концентрацијама него у производима пиролизе на 250 °C (слика 44). Као и код *n*-алкана, доминација непарних чланова хомологог низа је мање изражена него

након пиролизе на 250 °C (табела 9), што указује на заједничко порекло ове две групе једињења. Скраћење просечне величине молекула *n*-алкилбензена готово је једнако скраћењу након пиролизе на 250 °C.

Слично као и у производима пиролизе угљева на 250 °C, уочљива је доминација 1,6-DMN и 1,2,5-TMN (слика 45в), што потврђује значајан утицај порекла прекурсорске биомасе на расподелу алкилнафталена. Вредности алкилнафталенских матурационих параметара очекивано су веће него за производе пиролизе на 250 °C. Међутим, не запажа се тако јасан тренд у односу на битумене угљева, нарочито код триметилнафталенских параметара (табела 10). У свим испитиваним узорцима, осим у В30 400, упадљиве су ниске обилности метил- и диметилнафталена (као на сликама 45а и 45б). Позната је чињеница да се губици алкилнафталена и других лакоиспарљивих једињења јављају при одређеним лабораторијским поступцима (Ahmed, George, 2004; Furmann et al., 2013). Тако матурациони параметар $DNR\ 1 = (2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN})/1,5\text{-DMN}$ може да покаже снижене вредности услед парцијалног губитка 2,6-DMN, који има 2-7 °C нижу температуру кључања од осталих изомера диметилнафталена. Упркос томе, диметилнафталенски параметри су показали релативно добру осетљивост у односу на матурационе промене испитиваних угљева (табела 10), што је у сагласности и са неким ранијим истраживањима (нпр. Killops et al., 2001; Radke, 1987). С друге стране, сви изомери триметилнафталена имају сличне тачке кључања, па чак ни при екстремнијим *p*-*T* условима (када долази до значајног губитка ових једињења) вредности триметилнафталенских параметара не показују варијације при различитом степену испаравања (Ahmed, George, 2004). Имајући у виду овакво понашање изомера триметилнафталена, двадесетак °C веће температуре кључања у односу на диметилнафталене, као и чињеницу да су сви узорци на исти начин припремљени за GC-MS анализу, на вредности триметилнафталенских параметара из табеле 10 најпре утиче порекло прекурсорске биомасе. С друге стране, вредности фенилнафталенског параметра PhNR показују градиционо повећање идући од битумена угљева ка производима пиролизе на 400 °C, што потврђује могућност употребе PhNR-а као матурационог параметра (табела 10).

Фенантрен, метил- и диметилфенантрени показују релативно сличне расподеле у битуменима испитиваних угљева, производима пиролизе на 250 °C и производима пиролизе на 400 °C (слика 48). Као и код триметилнафталенских параметара, након пиролизе на 400 °C уочљиве су нешто веће вредности фенантренских матурационих параметара него након пиролизе на 250 °C, али се не запажа јасан тренд у односу на битумене угљева (табела 12). Овакав резултат поново указује на утицај порекла прекурсорске биомасе. Типична одлика производа пиролизе угљева на 400 °C је висок садржај фенантрена у односу на његове алкил-деривате, што се јасно види у вредностима фенантренских алкилационих индекса (РАI 1 и РАI 2; табела 12). Имајући у виду различиту ситуацију у битуменима, веома сличне вредности ових параметара у узорцима В26 400 и В30 400 указују да претежни утицај над алкилационо-деалкилационим процесима уствари има температура. Фенилфенантрени, иако хемијски свакако припадају групи ароматичних угљеводоника, биће дискутовани заједно са фенилдибензотиофенима и фенилдибензофуранима у наредном поглављу.

Утврђено је присуство низа полицикличних ароматичних угљеводоника, као што су флуорен, флуорантен, пирен, бензо[с]фенантрен, бензо[а]антрацен, хризен, трифенилен, бензофлуорантени, бензопирени и њихови метил-деривати (слике 47, 50-52). Ова једињења су типични пироцени продукти, карактеристични за трансформацију седиментне органске супстанце на умерено високим и високим температурама (Nabbefeld et al., 2010; Wornat et al., 1999; Zubkova et al., 2013). Одсуство перилена је у сагласности са његовом слабом термичком стабилношћу; наиме, његова концентрација у седиментима нагло пада у опсегу рефлексije витринита између 0,6 и 0,7 % (Marynowski et al., 2015). Вредности матурационих параметара израчунате на основу обилности метилфлуорена, метилпирена и метилхризена показују јасан тренд повећања у низу битумен – производи пиролизе на 250 °C – производи пиролизе на 400 °C (табеле 11, 13 и 14).

Индено[1,2,3-сd]пирен, бензо[ghi]перилен и низ ортокондензованих пентацикличних ароматичних угљеводоника јављају се искључиво у производима пиролизе мрког угља В26 на 400 °C (слика 53). Бензо[ghi]перилен може да настане као један од међупроизвода при термичкој трансформацији перилена у присуству смектитских глина (Marynowski et al., 2015).

7.3.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења

Као и бензохопани, хопани са тиофенским прстеном потпуно одсуствују у производима пиролизе угљева на 400 °С, што упућује на закључак да се при јаком термичком дејству ова једињења у потпуности разлажу на C₃₀-хопане и 2-метилтиофен као највероватније производе. Алкилтиофени такође нису идентификовани, што је у сагласности са њиховим одсуством у производима пиролизе аустралијских мрких угљева на температурама изнад 330 °С (Zhiguang et al., 1998). Деградација, циклизација и ароматизација алкилтиофена су на високим температурама вероватнији процеси него реакције изомеризације, што је и раније описано у литератури (Koortmans et al., 1995).

Метилувани бензо[b]тиофени показују највеће садржаје управо у производима пиролизе угљева на 400 °С (слика 55), иако се обично везују за раније фазе сазревања органске супстанце (Rospondek et al., 2007; Santamaría-Orozco et al., 1998). Њихова концентрација генерално се смањује са растом термичке зрелости, али на њу утиче и литолошки састав (Radke et al., 1986, 2000). Један део метилованих бензо[b]тиофена у производима пиролизе угљева на 400 °С највероватније настаје циклизацијом и ароматизацијом алкилтиофена (иначе веома заступљених у производима пиролизе на 250 °С), а затим разлагањем добијених дуголанчаних *n*-алкилбензо[b]тиофена. У литератури је предложен и механизам настанка кратколанчаних алкилбензо[b]тиофена *ipso*-водоник-радикалском адицијом на алкилдибензотиофене, уз елиминацију остатка једног од бензо-прстенова (Dartiguelongue et al., 2006; Rospondek et al., 2007).

Дибензотиофен, нафтотиофени и њихови метиловани деривати се стварају у веома великим количинама. На хроматограмима јона $m/z = 184$ и 198 упадљиво је повећање концентрације дибензотиофена и метилдибензотиофена у односу на кадален и тетраметилнафталене (слика 56). Овакво понашање их свакако сврстава у веома стабилна органска сумпорна једињења (Dartiguelongue et al., 2006; Mochizuki et al., 2013; Winkler et al., 2002), а познати су и механизми њиховог настанка у реакцијама седиментне органске супстанце са водоник-сулфидом и елементарним сумпором, ослобођеним при повишеној температури (Rospondek et al., 1994; Sinninghe Damsté et al., 1987). Метилдибензотиофенски матурациони

параметар MDBTR не показује добру корелацију са рефлексijом витринита (табеле 2 и 15), међутим то и јесте у сагласности са већ поменутиm ограничењима примене параметра MDBTR код угљева са рефлексijом витринита између 0,5 и 1 % (Dzou et al., 1995; Radke et al., 2000). С друге стране, тренд деметиловања метилдобензотиофена са порастом температуре јасно је уочљив у вредностима параметра DBT/Σ(MDBT) (табела 15).

Типична одлика производа пиролизе угљева на 400 °C је присуство фенилованих ароматичних једињења, тј. фенилфенантрена, фенилдобензотиофена и фенилдибензофурана (слике 49 и 57). Присуство практично свих могућих изомера указује на настанак путем слободно-радикалског фениловања (Meyer zu Reckendorf, 2000; Rospondek et al., 2007, 2009), иако 1-фенил-изомери са линеарном структуром могу да настану и у стадијуму дијагенезе од незасићених алифатичних угљоводоника (Sinninghe Damsté, de Leeuw, 1990) и угљених хидрата (Sinninghe Damsté et al., 1998a). Дијагенетско порекло ових једињења врло је мало вероватно, узевши у обзир одсуство фенилованих аромата (а међу њима и 1-фенил-изомера) у битуменима и производима пиролизе на 250 °C. Све то указује на интензивно стварање фенил-радикала у току пиролизе (Meyer zu Reckendorf, 1997, 2000; Rospondek et al. 2009), који даље реагују са фенантеном, дибензотиофеном и дибензофураном, дајући фенилована ароматична једињења. Шта више, фенилдибензотиофени могу да настану изомеризацијом фенилнафтотиофена и нафтилбензотиофена (Rospondek et al., 2007, 2008), који су такође присутни у производима пиролизе угљева на 400 °C (слика 57). Сва поменута фенилована ароматична једињења се одликују ниским уделом 1-фенил-изомера (слике 49 и 57), што за 1-фенил-изомере указује на брзу изомеризацију у стабилније фенил-деривате, као и на ефикасну дехидроциклизацију. Дехидроциклизациону трансформацију 1-фенилдибензотиофена потврђује присуство трифенилено[4,5-bcd]тиофена (одн. трифенилено[1,12-bcd]тиофена; слика 60; Marynowski et al., 2002; Meyer zu Reckendorf, 2000; Rospondek et al., 2007). Повишени садржај бензо[b]флуорантена у производима пиролизе угљева на 400 °C (слика 52b) може делом да се припише дехидроциклизацији 9-фенилфенантрена и 1-фенилфенантрена (Grafka et al., 2015), који су знатно мање заступљени од 2-фенил- и 3-фенил-изомера (слика 49). Изузимајући

изомеризацију перилена и бензо[а]пирена (Marynowski et al., 2015), повишени садржај бензо[е]пирена (слика 52б) може да се припише дехидроциклизацији 4-фенилфенантрена (Grafka et al., 2015), који је термодинамички најнестабилнији изомер фенилфенантрена и једини који се не јавља у производима пиролизе угљева В26 и В30 на 400 °С (слика 49). Чак и присуство дибензобензодитиофена и дибензобензодифурана у узорку В26 400 (слике 53 и 60), који највероватније настају интрамолекулским захватом додатног атома сумпора или кисеоника у структуру трифенилено[4,5-bcd]тиофена и трифенилено[4,5-bcd]фурана (Meuer zu Reckendorf, 2000), додатно потврђује значај реакција дехидроциклизације и кондензације у процесу термичког сазревања органске супстанце.

На интензивно стварање фенил-радикала у току пиролизе указује и међусобна сагласност расподела бензонафтотиофена и 2-фенилнафтотиофена. У производима пиролизе оба угља јављају се значајно веће количине В[b]N[2,1-d]Т и В[b]N[1,2-d]Т у односу на изомер В[b]N[2,3-d]Т (слика 59). Исто важи и за 2-фенилнафтотиофене, код којих су изражени максимуми 2-PhN[1,2-b]Т и 2-PhN[2,1-b]Т, док 2-PhN[2,3-b]Т практично одсуствује (могуће један од минорних хроматограмских максимума око 78. минута на слици 57). Ова сагласност може да се објасни настанком 2-фенилнафтотиофена *ipso*-фенил-радикалском адицијом на бензонафтотиофене, уз елиминацију остатака бензо[b]-прстена; тако *ipso*-фенил-радикалска адиција на В[b]N[2,1-d]Т води ка настанку 2-PhN[1,2-b]Т (Rospondek et al., 2007). Сличним механизмом, уз *ipso*-водоник-радикалску адицију и елиминацију остатака бензо[b]-прстена, од бензонафтотиофена могу да настану одговарајући нафтотиофени (Rospondek et al., 2007).

На механизам интрамолекулског захвата хетероатома сумпора указују и високе концентрације фенантро[4,5-bcd]тиофена и његових метил-деривата (слика 58), као и бензо[2,3]фенантро[4,5-bcd]тиофена, трифенилено[4,5-bcd]тиофена и хризено[4,5-bcd]тиофена (слика 60), чији су прекурсори редом фенантрен и његови метил-деривати, односно бензо[а]антрацен, трифенилен и хризен. Упадљива одлика узорка В26 400 је управо присуство бензо[2,3]фенантро[4,5-bcd]тиофена, трифенилено[4,5-bcd]тиофена, хризено[4,5-bcd]тиофена, као и већег броја изомера пиренотиофена, дибензобензодитиофена и дибензобензодифурана (слике 53 и 60); пиренотиофени највероватније настају *ipso*-водоник-радикалским

адицијама на сложеније полицикличне структуре са тиофенским сумпором. Наведених једињења, као и индено[1,2,3-cd]пирена, бензо[ghi]перилена и ортокондензованих пентацикличних ароматичних угљоводоника, практично нема у узорку В30 400, без обзира на већу зрелост каменог угља В30 у односу на мрки угаљ В26. С обзиром на висок садржај бентонитских глина у узорку В26 (табела 2), највероватније постоји значајан каталитички утицај минерала глина на ароматизационе процесе при сазревању органске супстанце угља.

Високи су и садржаји кисеоничних аналога претходно описаних хетероцикличних ароматичних једињења: дибензофурана и његових метил-деривата (слика б1в), фенил-дибензофурана (слика 57), бензонафтофурана (слика 59), као и дибензобензодифурана у узорку В26 400 (слика 60). Дибензофурански параметар $DBFu/\Sigma(MDBFu)$ показује исти тренд као и дибензотиофенски параметар $DBT/\Sigma(MDBT)$ (табела 15), што указује на интензивну деалкилацију и/или настанак већих количина несупституисаног дибензотиофена и дибензофурана у односу на њихове метил-деривате у току матурационих промена.

Присуство аналогних класа сумпорних и кисеоничних ароматичних једињења и велике сличности у расподелама бензонафтофена и бензонафтофурана (слика 59) указују на сличне механизме настанка и еволуције сумпорних и кисеоничних аромата. Слично претходно дискутованом механизму настанка сумпорних ароматичних једињења, кроз реакције водоник-сулфида са органском супстанцом, може да се претпостави и механизам настанка аналогних кисеоничних ароматичних једињења, кроз реакције органске супстанце са водом, ослобођеном из керогена и минерала глина током пиролизе.

7.4. Пиролиза асфалтена угљева на 400 °C

7.4.1. Опште карактеристике производа пиролизе

При пиролизи асфалтена из угља В30 на 400 °C, дошло је до трансформације 59 % масе асфалтена у потпуно нерастворне производе, при овим условима чак 31 % у гас, док је заостало око 10 % производа растворних у хлороформу (табела 4а). Разлика у односу на пиролизу каменог угља на 400 °C огледа се у 9 пута већој количини пиролитичког уља, али су и почетни супстрати

били суштински различити. Асфалтени су потпуно растворни у смеси дихлорметана и метанола, а екстраховани угља с друге стране практично 100 % нерастворан. Приноси гасова су били готово идентични. Састав гасовитих производа нажалост није одређиван, али садржај кисеоника у асфалтенима (Badre et al., 2006) није довољан да настану толике количине угљеникових оксида као при пиролизи угља (Serio et al., 1987). На микроскопском нивоу, порозни агрегати асфалтена угљева су трансформисани у изузетно крт производ, са сунђерастом структуром и гасним мехуровима пречника преко 100 μm . „Опиљци“ асфалтена пиролизованых на 400 °C, приказани на слици 35, представљају изломљене делове описаних сунђерастих структура.

Укупни принос засићених угљоводоника (производ приноса растворне органске супстанце и удела фракције засићених угљоводоника; табела 4а) 56 пута је већи него при пиролизи исте количине угља, док код ароматичних угљоводоника овај фактор износи 25. Ове разлике су још израженије него при пиролизи на 250 °C, па још више истичу супериорнији потенцијал асфалтена угља за стварање течних угљоводоника, у односу на кероген угља. То је свакако условљено разликама у структури и саставу асфалтена и керогена.

Групни састав производа пиролизе асфалтена на 400 °C сличан је групном саставу угља добијеног пиролизом асфалтена на 250 °C, али са двоструко већим садржајем ароматичних угљоводоника (табела 4а). С друге стране, запажа се велика сличност хемијског састава фракције засићених, одн. фракције ароматичних угљоводоника код производа пиролизе асфалтена и угља на 400 °C (слике 38ж и 38к, 39ж и 39к). И при пиролизи асфалтена је ослобођена велика количина елементарног сумпора (слика 38ж). Ово потврђује претпоставку о разлагању органских сумпорних једињења, створених у почетном стадијуму пиролизе, на водоник-сулфид и елементарни сумпор. На овај начин ослобођени сумпор може делом да се поново угради у органску супстанцу и формира знатно стабилније сумпорне аромате (бензо[*b*]тиофен, дибензотиофен, фенантро[4,5-*bcd*]тиофен, бензонафтотиофене и њихове метил-деривате). Нешто нижи садржај сумпорних хетероцикличних једињења условљен је одсуством пирита, који на температурама изнад 350 °C представља додатни извор водоник-сулфида (Mochizuki et al., 2013).

7.4.2. Састав пиролитичког угља

7.4.2.1. Засићени угљоводоници

И код производа пиролизе асфалтена на 400 °C у фракцији засићених угљоводоника преовлађују *n*-алкани (слика 38к). Они имају сличну расподелу као при пиролизи угља на 400 °C, са максимумом на C₂₀. Међутим, мало су већи садржаји C₂₉, C₃₁ и C₃₃ хомолога, што утиче на незнатно већу доминацију непарних чланова хомологог низа и чини просечну дужину *n*-алканског ланца већом за један угљеников атом (параметри CPI, N/P и ACL, табела 6). Расподеле *n*-алкана након пиролизе асфалтена на 400 °C не указују на повећање степена зрелости органске супстанце, у односу на стање након пиролизе на 250 °C. Исти резултат је добијен и код расподела *n*-алкана у течним производима пиролизе угља на 250 и 400 °C (слика 38; табела 6).

И вредности параметра Pr/Ph су благо смањење у односу на битумен угља, а разлика је нарочито велика у поређењу са производима пиролизе асфалтена на 250 °C (табела 6). Као и при пиролизи угља, ово је последица формирања пристана на нижим температурама и његовог разлагања на вишим температурама, уз готово непромењену концентрацију фитана (Dzou et al., 1995; Radke et al., 1980). Услед интензивног термичког дејства, није дошло до стварања и/или опстанка незасићених изопреноида.

Хопани имају расподелу готово идентичну расподели у производима пиролизе каменог угља на 400 °C, са благо повећаним обилностима C₂₇- и C₂₉-неохопана и нешто израженијом доминацијом термодинамички стабилнијих 17 α (H)21 β (H) изомера над 17 β (H)21 α (H) и 17 β (H)21 β (H) изомерима. И код хохопана су повећани односи 17 α (H)21 β (H)22S епимера према 17 α (H)21 β (H)22R епимерима (табела 7). Сличност са узорком В30 400 важи и код стерана. Међутим, доминација C₂₉-хомолога готово да је ишчезла, а већи су и садржаји термодинамички стабилнијих 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20S, 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R и 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20S изомера, као и диастерана. Стерански матурациони параметри показују нешто веће вредности него у производима пиролизе угља на 400 °C (табела 8).

Метил-естри масних киселина, иако значајно заступљени у битуменима угљева и производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °С, при пиролизи асфалтена на 400 °С у потпуности изостају. Етил-естри се јављају у релативно ниским концентрацијама, међу којима се истичу парни C₃₀-C₃₆ хомолози; и у другим студијама је показана нешто већа стабилност етил-естара од метил-естара масних киселина (нпр. Cabral et al., 2016). Највероватнији производи термичког разлагања естара масних киселина су *n*-алкани, мада на вишим температурама могу да се трансформишу и у алкил-деривате ароматичних угљоводоника (бензена, индена, толуена и нафталена; Herbinet et al., 2011).

7.4.2.2. Ароматични угљоводоници

Фракција ароматичних угљоводоника показује веома велику сличност са ароматичним угљоводонцима добијеним пиролизом угља В30 на 400 °С (слике 39ж и 39к). За разлику од производа пиролизе асфалтена на 250 °С, бензохопани и деривати еудалена и кадалена у потпуности изостају.

n-Алкилбензени се, због термичког разлагања, јављају у знатно нижим концентрацијама него при пиролизи на 250 °С. Као и код *n*-алкана, не долази до промене у односу непарних и парних чланова хомологог низа (параметар N/P), али се повећава доминација кратколанчаних једињења (параметар LHCP; табеле 6 и 9), што поново упућује на заједничко порекло *n*-алкана и *n*-алкилбензена. У односу на битумене угљева и производе пиролизе асфалтена на 250 °С, дошло је и до благог скраћења просечне величине молекула *n*-алкилбензена.

Као и у производима пиролизе асфалтена на 250 °С, уочљива је доминација 1,6-DMN (23 % укупних диметилнафталена) и 1,2,5-TMN (38 % укупних триметилнафталена), што и даље указује на утицај порекла прекурсорске биомасе на расподелу алкилнафталена. Вредности фенил- и диметилнафталенских матурационих параметара веће су него код битумена каменог угља, док је ситуација супротна код триметилнафталенских параметара. Међутим, не запажа се јасан тренд у односу на производе пиролизе асфалтена на 250 °С, односно сви наведени параметри показују веома сличне вредности у узорцима В30 Asf 250 и В30 Asf 400 (табела 10). Имајући у виду врло високе садржаје алкил- и

фенилнафталена у производима пиролизе асфалтена на 400 °С, понашање нафталенских матурационих параметара може да се објасни интензивним стварањем бројних деривата нафталена (како термодинамички стабилних, тако и оних нестабилнијих), одсуством минералних катализатора и највероватније недовољним временом за одигравање изомеризације алкил- и фенилнафталена.

Ни фенантренски матурациони параметри не приказују тренд сазревања органске супстанце у низу битумен каменог угља – производи пиролизе асфалтена на 250 °С – производи пиролизе асфалтена на 400 °С (табела 12). Висок је садржај алкилфенантрена који воде порекло од сувоземних биљака: удео 1-МР у укупним метилфенантренима износи 29 %, а удео 1,7-ДМР у диметилфенантренима 20 %. Деривати фенантрена у узорку В30 Аsf 400 веома добро осликавају расподелу у битумену каменог угља, с тим што им је садржај око 4 пута већи. Фенилфенантрени се јављају у знатно нижим концентрацијама него при пиролизи угља на 400 °С.

С друге стране, полициклични ароматични угљоводоници попут флуорена, флуорантена, пирена, бензо[с]фенантрена, бензо[а]антрацена, хризена, трифенилена, бензофлуорантена, бензопирена и њихових метил-деривата јављају се у сличним садржајима као и при пиролизи угља В30 на 400 °С. Ова једињења настају у значајним концентрацијама при пиролизи и хидрогенолизи асфалтена (Steedman, 1985; Thomson et al., 1984), а на рачун кондензованих ароматичних структура у асфалтенима (Groenzin, Mullins, 2000; Hurt et al., 2013). Перилен је одсутан, у скаду са његовом слабом термичком стабилношћу (Magynowski et al., 2015). Матурациони параметари израчунати на основу обилности метилфлуорена, метилпирена и метилхризена показују јасан тренд у односу на битумен каменог угља. Међутим, у односу на пиролизу асфалтена на 250 °С запажа се релативно мало повећање вредности метилфлуоренских и метилхризенских параметара, а код метилпиренских параметара и благо смањење вредности (табеле 11, 13 и 14).

7.4.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења

Као и при пиролизи угљева на 400 °С, хопани са тиофенским прстеном одсуствују услед термичког разлагања, распадајући се највероватније на

C₃₀ хопане и 2-метилтиофен. Алкилтиофени и *n*-алкилбензо[b]тиофени такође нису идентификовани, што је у сагласности са њиховим понашањем при интензивном термичком дејству (Koopmans et al., 1995; Zhiguang et al., 1998).

Метилувани бензо[b]тиофени показују десетак пута ниже садржаје него у производима пиролизе угља на 400 °C (слика 55); међутим, занимљиво је да најизраженији хроматограмски максимум представља 2,4-DMB[b]T. Овај изомер диметилбензо[b]тиофена је директни производ термичког разлагања 4-*n*-алкил-2-метилбензо[b]тиофена и 2-*n*-алкил-4-метилбензо[b]тиофена, који су присутни у производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °C. У расподели метилбензо[b]тиофена могла би да се очекује доминација 2-МВ[b]Т и 4-МВ[b]Т, услед разлагања 2-*n*-алкилбензо[b]тиофена и 4-*n*-алкилбензо[b]тиофена. Међутим, ова група једињења је изгубљена услед лаке испарљивости, што је случај и код метилнафталена (Ahmed, George, 2004; Furmann et al., 2013). Остали изомери диметил- и етилбензо[b]тиофена могу да настану *ipso*-водоник-радикалском адицијом на одговарајуће алкилдибензотиофене, уз елиминацију остатка једног од бензо-прстенова (Dartiguelongue et al., 2006; Rospondek et al., 2007).

Дибензотиофен, нафтотиофени и њихови метилувани деривати су присутни у значајној количини. Они апсолутно доминирају у односу на тетраметилнафталене, док су кадален и еудален присутни тек у траговима. Настају од високоароматичних структура у асфалтенима, које су богате хетероатомима сумпора – углавном уграђеним у кондензоване тиофенске прстенове (Baltisberger et al., 1981). Стабилна су органска сумпорна једињења, а настају и у реакцијама седиментне органске супстанце са водоник-сулфидом и елементарним сумпором ослобођеним при повишеној температури (Rospondek et al., 1994; Sinninghe Damsté et al., 1987).

Најзаступљенија кисеонична ароматична једињења су дибензофуран и његови метил-деривати. Настанак дибензофурана при пиролизи и хидрогенолизи асфалтена објашњава се кондензацијом суседних фенолних структура (Thomson et al., 1984). Од укупног кисеоника у асфалтенима угља, од половине до две трећине је везано у фенолним хидроксилним групама, а остатак углавном изграђује етарске везе (Schwager, Yen, 1979). Као у случају нафталена, флуорена, фенантрена, пирена и хризена, матурациони параметари израчунати на основу

обилности деривата дибензотиофена и дибензофурана показују јасан раст у односу на битумен каменог угља, али су им вредности веома сличне вредностима израчунатим за производе пиролизе асфалтена на 250 °C (табела 15). Највероватнији узроци овог феномена су интензивно стварање дибензофурана, дибензотиофена и њихових метил-деривата, одсуство минералних катализатора и време загревања недовољно за изомеризацију и деметиловање MDBFu и MDBT.

Бензонафтофурани и бензонафтотиофени се јављају у релативно великим садржајима и на тај начин показују значајну термичку стабилност. Највероватније настају директним разлагањем високоароматичних структура у асфалтенима, богатих хетероатомима сумпора и кисеоника. Бензонафтофурани су заступљенији од бензонафтотиофена, јер настају кондензацијом суседних фенолних структура, којима асфалтени угља обилују (Schwager, Yen, 1979). На формирање бензонафтотиофена утичу и реакције органске супстанце са водоник-сулфидом и елементарним сумпором ослобођеним при пиролизи. Међутим, количине S и H₂S које настају при пиролизи асфалтена мање су од оних које настају при пиролизи угља, због потпуног одсуства пирита.

Фенилдибензотиофени и фенилдибензофурани се, као и фенилфенантрени, јављају у знатно нижим концентрацијама у односу на производе пиролизе угља на 400 °C. Расподеле су им у суштини веома сличне, али су им садржаји десетак пута нижи од оних који су приказани на слици 57. Очекивано је да резидуалне асфалтенске структуре поседују велики афинитет ка фенил-радикалима (по аналогiji са афинитетом према водонику; Thomson et al., 1984), тако да се фенил-радикали створени током пиролизе радије везују за сложене асфалтенске структуре него за ослобођена ароматична једињења – фенантрен, дибензофуран, дибензотиофен и нафтотиофене.

На механизам интрамолекуларног захвата хетероатома сумпора указују релативно високе концентрације фенантро[4,5-bcd]тиофена и његових метил-деривата. Садржаји бензо[2,3]фенантро[4,5-bcd]тиофена, трифенилено[4,5-bcd]тиофена, хризено[4,5-bcd]тиофена и изомера пиренотиофена су ниски, као у узорку В30 400. Високе концентрације наведених једињења у узорку В26 400 објашњене су каталитичким утицајем минерала глине на ароматизационе процесе при сазревању органске супстанце угљева.

7.5. Применљивост матурационих параметара у процени зрелости органске супстанце хумусних угљева – поређење резултата пиролитичких експеримената и природних матурационих серија

Промене на органској супстанци хумусних угљева након пиролитичких експеримената испитиване су микроскопским анализама и одређивањем вредности бројних матурационих параметара на основу расподела и обилности биомаркерских и ароматичних једињења (табеле 2-4, 6-15). Рефлексија витринита у чврстим остацима пиролизе угљева се нагло повећала, нарочито при јачем термичком утицају (табела 2). Таласна дужина максимума спектралне криве флуоресценције је показала слабу осетљивост на термичко дејство, док је количник спектралне флуоресценције код алгинита, кутинита, резинита и споринита био употребљив само на нижем степену зрелости органске супстанце (табела 3).

Вредности *n*-алканских параметара CPI и ACL су смањене, односно *n*-алкански максимуми су померени ка алканима са мањим бројем угљеникових атома, нарочито у почетном стадијуму термичког сазревања. Ове промене су нешто израженије при пиролизи угљева него при пиролизи асфалтена. Код параметара LHCP и Pr/Ph уочен је нагли раст вредности при пиролизи на 250 °C, а након пиролизе на 400 °C дошло је до смањења вредности ових параметара (табела 6). Слични резултати су запажени и код серије новозеландских угљева са растућим ранговима (Vu et al., 2009). Према добијеним резултатима, расподеле *n*-алкана и изопреноидних алкана показују већу осетљивост на термичко дејство до 250 °C, односно када је рефлексија витринита нижа од 0,8 % (слике 38 и 40, табела 6).

Хопански матурациони параметар $C_{31}\alpha\beta S/(S+R)$ прати тренд сазревања органске супстанце у низу битумен угљева – производи пиролизе угљева и асфалтена на 250 °C – производи пиролизе на 400 °C. Параметар $C_{30}\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta)$ је показао осетљивост на нижем степену зрелости органске супстанце (до 250 °C, односно при $R_T = 0,42-0,78$ %), али то не важи и за параметар $C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta$ (табела 7), што је уочено и код серије новозеландских угљева са растућим рангом (Vu et

al., 2009). Овакав резултат може да се припише мањем степену разлагања моретана, због великог учешћа сувоземних биљака у прекурсорској биомаси (Böcker et al., 2013; Isaksen, Vohacs, 1995). Вредности параметра $T_s/(T_s+T_m)$ и стеранских матурационих параметара показале су веће промене на вишем степену зрелости органске супстанце (на 400 °C, односно при $R_r = 1,78-1,83$ %; табеле 7 и 8), што потврђују и ранија истраживања (Böcker et al., 2013; Norgate et al., 1999). Међутим, те промене нису толико изражене као код рефлексије витринита (табела 2). Овакав резултат је последица тога да је осим термичког утицаја потребно и довољно дуго време за изомеризацију полицикличних биомаркера. Уочљиво је повећање удела C_{27} стерана на рачун C_{29} стерана, уз релативно непромењен садржај C_{28} изомера (слика 42, табела 8). Овај феномен је запажен и при испитивањима угљева са Новог Зеланда (Norgate et al., 1999), секвенци угљева високог ранга (Dzou et al., 1995) и производа пиролизе хумусних угљева (Lu, Kaplan, 1992). Dzou et al. (1995) су закључили да концентрација C_{29} стерана расте до „нафтног прозора“, а након тога опада, док је концентрација C_{27} стерана све време практично константна. Промене у вредностима стеранских параметара су нешто израженије при пиролизи асфалтена, него при пиролизи екстрахованих угљева (табела 8).

n-Алкилбензенски максимуми се померају ка члановима хомологог низа са мањим бројем угљеникових атома, при сазревању органске супстанце угљева и асфалтена. Однос непарних и парних чланова нагло се мења при слабијем термичком дејству, тј. на 250 °C (табела 9).

Већина нафтаљенских и фенантренских матурационих параметара показује веће вредности у производима пиролизе угљева на 400 °C него након пиролизе на 250 °C. Изузеци су TNR 1, MPI 1 и DMPI 1. Међутим, вредности параметара се не повећавају посматрајући од битумена угљева ка производима пиролизе на 250 °C, нарочито код триметилнафтаљенских и метилфенантренских параметара (табеле 10 и 12). Овакав резултат је последица значајног утицаја порекла прекурсорске биомасе. Из овог разлога, употреба нафтаљенских и фенантренских матурационих параметара је оправдана када је рефлексија витринита већа од 0,8 %. Овај закључак је у сагласности са запажањима код геолошких серија угљева растућег ранга (Böcker et al., 2013; Killips et al., 2001). Аномалне вредности параметара

MPI 1 и DMPI 1 на вишем степену зрелости органске супстанце угља последица су интензивног стварања фенантрена, на шта указују параметри PAI 1 и PAI 2 (табела 12). Фенилнафталенски однос PhNR показује градиционо повећање вредности од битумена угљева ка производима пиролизе на 400 °C (табела 10).

Метилхризенски матурациони параметар MCI 2 и метилпиренски матурациони параметри MPYR и MPyI 2 такође показују поступно повећање вредности од битумена угљева ка производима пиролизе на 400 °C. MCI 1 и MPyI 1 показују извесна одступања на вишем степену зрелости органске супстанце, што је случај и код фенантренског параметра MPI 1 (табеле 12-14). MCHR и CAI показују већу осетљивост на термичко дејство до 250 °C, слично *n*-алканским и *n*-алкилбензенским параметрима (табеле 6, 9 и 14). Код метилпиренских параметара, MPyI 2 има нешто већу осетљивост на термичке промене него MPYR (табела 13).

Флуорен и метилфлуорени (слика 47) су веома заступљена једињења у битуменима угљева и производима пиролизе угљева и асфалтена, на основу чега је предложен нови матурациони параметар: $(2\text{-MF} + 3\text{-MF}) / (1\text{-MF} + 4\text{-MF})$, приказан у табели 11. Он представља количник збира термодинамички стабилних и збира термодинамички нестабилних изомера метилфлуорена, а означен је као MFI 2, по аналогији са метилхризенским параметром MCI 2 и метилпиренским параметром MPyI 2. MFI 2 је показао веома добру корелацију са рефлексијом витринита, тј. израженији раст вредности између пиролизе угљева на 250 °C и пиролизе угљева на 400 °C. Флуоренски аналог параметара MCI 1 и MPyI 1, тј. $MFI 1 = 1,5 \cdot (2\text{-MF} + 3\text{-MF}) / (F + 1\text{-MF} + 4\text{-MF})$, задржава тренд повећања вредности од битумена угљева ка производима пиролизе на 400 °C, али се смањује његова осетљивост на промене између 250 и 400 °C, као код MCI 1 (табеле 11 и 14).

Ови резултати указују да су матурациони параметри који се заснивају искључиво на реакцијама изомеризације алкил-деривата ароматичних једињења погодни за карактеризацију органске супстанце хумусних угљева, нарочито при јачем термичком утицају. Матурациони параметри који укључују и алкилационо-деалкилационе процесе показују знатно слабију осетљивост, због интензивног

стварања несупституисаних полицикличних ароматичних угљоводоника. До сличних закључака су дошли и Böcker et al. (2013) и Killops et al. (2001).

Метилдобензотиофенски параметар MDBTR показује извесну сагласност са степеном зрелости органске супстанце. Међутим, $R_c(\text{MDBTR})$ и измерена рефлексивна витринитна имају сличне вредности само код производа пиролизе на 250 °C (табела 15). Рефлексивна витринитна након пиролизе на 400 °C је знатно већа од вредности рефлексивне процењене на основу обилности изомера метилдобензотиофена. На то утичу реакције ароматизације органске супстанце и кондензације ароматичних структура, које се одигравају већом брзином од изомеризације метилдобензотиофена, као и накнадне реакције органске супстанце са сумпором и водоником-сулфидом, ослобођеним током пиролизе.

При поређењу пиролизе асфалтена са пиролизом угља, матурациони параметри израчунати на основу обилности алкил-деривата ароматичних једињења показују да при пиролизи на 250 °C више сазревају асфалтени, а на 400 °C кероген угља. Ова тврдња важи за већину нафталенских, флуоренских, фенантренских, хризенских, дибензотиофенских и дибензофуранских матурационих параметара (табеле 10-12, 14 и 15). Добијени резултат је у сагласности са лабилнијом структуром асфалтена у односу на кероген угља.

7.6. Контролисана оксидација асфалтена угљева

7.6.1. Опште карактеристике добијених производа

При контролисаној оксидацији асфалтена угљева водоник-пероксидом, дошло је до ослобађања малтена у износу од 2,5-2,9 % у односу на почетну масу асфалтена (табела 4б). И асфалтенски остаци су претрпели оксидацију, тако да су добили светломрку боју, претежно земљаству текстуру и њихова маса је увећана за око 20 %. Под микроскопом се запажа прашкасти изглед асфалтенских остатака, са честицама величине до 20 μm (слика 35). При експерименту са натријум-перјодатом, принос малтена је износио 1,6 %, а асфалтенски остатак је тамномрк, задржао је претежно стакласту текстуру и маса му је увећана за свега 2 %. При микроскопском посматрању асфалтенски остаци имају компактан, стакласт изглед са фино текстурираном површином (слика 35). Приноси малтена у

оксидационим експериментима 2-5 пута су већи од садржаја слободних малтена у испитиваним угљевима (табела 4б).

С друге стране, укупни принос засићених угљоводоника (производ приноса ослобођених малтена, одн. пироличког уља и удела фракције засићених угљоводоника; табеле 4а и 4б) 2-3 пута је мањи него при пиролизи асфалтена угљева, док код ароматичних угљоводоника овај фактор износи 5-7. То несумњиво говори да при пиролизи асфалтена угља, за разлику од контролисане оксидације, осим ослобађања оклудованих једињења долази и до термичког краковања органске супстанце и стварања пироцених производа, нарочито у класи ароматичних угљоводоника.

Групном саставу производа ослобођених контролисаном оксидацијом асфалтена најсличнији је групни састав битумена угљева, уз увећане садржаје засићених и ароматичних угљоводоника (табела 4б). Принос засићених и ароматичних угљоводоника, ослобођених дејством водоник-пероксида, показује разлике између асфалтена мрког и асфалтена каменог угља. С друге стране, из асфалтена каменог угља су дејством водоник-пероксида и натријум-перјодата ослобођене релативно сличне количине засићених и ароматичних угљоводоника (табела 4б). Међутим, ове резултате треба узети са великом резервом, јер су масе изолованих фракција износиле свега 0,3-0,4 mg, па су и релативне грешке у мерењу масе могле да буду велике. NSO-фракцију су као најзаступљенији производ контролисане оксидације асфалтена из нафте и битуминозног песка добили и Liao, Geng (2002). Аутори су дали објашњење да су оксидациона средства (такође H_2O_2 и $NaIO_4$) деловала само на најслабије везе у структури, чиме су молекули асфалтена претрпели сасвим благо разлагање, без велике модификације молекулске структуре, па је и главни правац трансформације асфалтена ишао ка NSO-једињењима.

7.6.2. Састав ослобођених малтена

7.6.2.1. Засићени угљоводоници

Међу засићеним угљоводонцима, ослобођеним контролисаном оксидацијом асфалтена, преовлађују *n*-алкани. Одликују се максимумима на C_{25} и

C₂₆ и једнаким учешћем парних и непарних чланова хомологог низа (табела 6). Овакве расподеле *n*-алкана добијене су и при оксидационом разлагању асфалтена из два узорка нафте из Венецуеле (Liao et al., 2006a). У односу на битумене угљева, смањена је доминација дуголанчаних хомолога, а просечна дужина *n*-алканског ланца је мања за око 3 угљеникова атома (параметри LHCP и ACL, табела 6). Од изопреноидних алкана јављају се само пристан и фитан. Пад у вредностима параметра Pr/Ph у односу на битумене угљева је изразит (табела 6).

Хопани имају расподелу сличну као на слици 41в (узорак В30 400); садржаји C₂₇ и C₂₉ хомолога су нешто нижи, док термодинамички стабилни 17 α (H)21 β (H) изомери апсолутно доминирају. Заједно са повећаним садржајем неохопана и 17 α (H)21 β (H)22S хомохопана, то упућује на висок степен термичке зрелости органске супстанце (табела 7).

Сличност са производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °C важи и код стерана. Термодинамички стабилни 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20S, 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R и 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20S изомери стерана и диастерани се јављају у високим садржајима. Контролисано оксидацијом асфалтена нафте из Таримске котлине (Zhao et al., 2010a) уочено је повећање удела C₂₈ стерана и вредности параметара C₂₉aaaS/C₂₉aaaR и Ts/Tm, као и смањење удела C₂₉ хопана, у односу на слободне малтене у нафти. Исти тренд је уочљив у вредностима хопанских и стеранских параметара у табелама 7 и 8. Стерански матурациони параметри за асфалтене из каменог угља чак показују веће вредности него након пиролизе угља на 400 °C.

Расподеле биомаркерских једињења након оксидационог третмана асфалтена водоник-пероксидом, односно натријум-перјодатом, међусобно су веома сличне. Минималне разлике се огледају у расподели *n*-алкана и диастерана. При оксидацији водоник-пероксидом мало је већи садржај краћих *n*-алкана и диастерана, па LHCP и диастерански параметри показују нешто веће вредности, а просечна дужина *n*-алканског ланца је нешто мања него при оксидацији асфалтена натријум-перјодатом (табеле 6 и 8). На основу вредности *n*-алканских, изопреноидних, хопанских и стеранских параметара, производи оксидације асфалтена показују знатно већу термичку зрелост у односу на битумене угљева из којих потичу (табеле 6-8).

Међу естрима масних киселина преовлађују метил-палмитат и метил-стеарат, што није необично с обзиром на велико учешће палмитинске и стеаринске киселине у биоллипидима. Остали метил-естри су присутни у значајно нижим концентрацијама, са нешто израженијим максимумима на C_{23} - C_{31} и благом доминацијом естара киселина са парним бројем угљеникових атома. Етил-естри су, ако се изузму метил-палмитат и метил-стеарат, обилнији од метил-естара. Они показују максимуме на C_{26} - C_{30} и такође умерену доминацију естара киселина са парним бројем угљеникових атома; сличне резултате су добили и Yang et al. (2009) при оксидацији нафтних асфалтена помоћу H_2O_2 и CH_3COOH .

7.6.2.2. Ароматични угљоводоници

Као што је раније описано, у фракцији ароматичних угљоводоника, ослобођених при контролисаној оксидацији асфалтена, заправо преовлађују функционализована једињења – естри бензоеве киселине, естри фталне киселине и различити производи оксидације хопаноидних и стероидних једињења. Оксидациони третман асфалтена није препоручљив за испитивање других група једињења осим засићених угљоводоника, јер се у ароматичну и поларну фракцију уносе једињења са кисеоничним функционалним групама, која представљају производе оксидационих процеса (Liao et al., 2006a). Сам оксидациони третман је исувише агресиван за ароматичне угљоводонике, па долази до интензивне оксидације и разлагања полицикличних структура. У једној студији фотодеградационе оксидације полицикличних ароматичних угљоводоника, као главни оксидациони производи идентификовани су ароматични хидрокси-, кето- и хинонски деривати (Dąbrowska et al., 2008).

Бензохопани се јављају тек у траговима, са расподелама које имају сличности са расподелама у битуменима угљева. *n*-Алкилбензени су присутни у ниским концентрацијама, са једнаким учешћем парних и непарних хомолога и максимумом на C_{21} (табела 9). Алкилнафталени практично изостају, а садржај фенилнафталена је низак, са израженом доминацијом 2-PhN над 1-PhN (табела 10). Фенантрени се јављају у умерено ниским концентрацијама, са расподелама најсличнијим производима пиролизе асфалтена и угљева на 250 °C (табела 11).

Најзаступљенији полициклични ароматични угљоводоници у производима ослобођеним контролисаним оксидацијом асфалтена су пирен и флуорантен. Однос релативних обилности пирена и флуорантена креће се од 3:1 до 5:1. С друге стране, бензо[а]антрацен, хризен, трифенилен и њихови метил-деривати се јављају у веома ниским концентрацијама. Алкилфлуорени, бензофлуорантени и бензопирени се јављају тек у траговима, док узорак В30 Аsf NaIO₄ садржи нешто већу количину перилена.

7.6.2.3. Ароматична сумпорна и кисеонична једињења

Дибензотиофен, алкилдибензотиофени, бензофенон и бензонафтофуран се јављају у врло ниским концентрацијама. Дибензофуран, алкилдибензофуран и бензонафтотиофени су присутни тек у траговима. Овакав резултат је апсолутно очекиван, јер једна старија процедура изоловања ароматичних сумпорних једињења из фракције ароматичних угљоводоника управо подразумева оксидацију сумпорних аромата у сулфоне, помоћу смеше водоник-пероксида и сирћетне киселине, а затим и редукцију екстрахованих сулфона помоћу LiAlH₄ (Arpino et al., 1987).

7.7. Откриће нове серије бензохопана и њен значај у геохемијским студијама

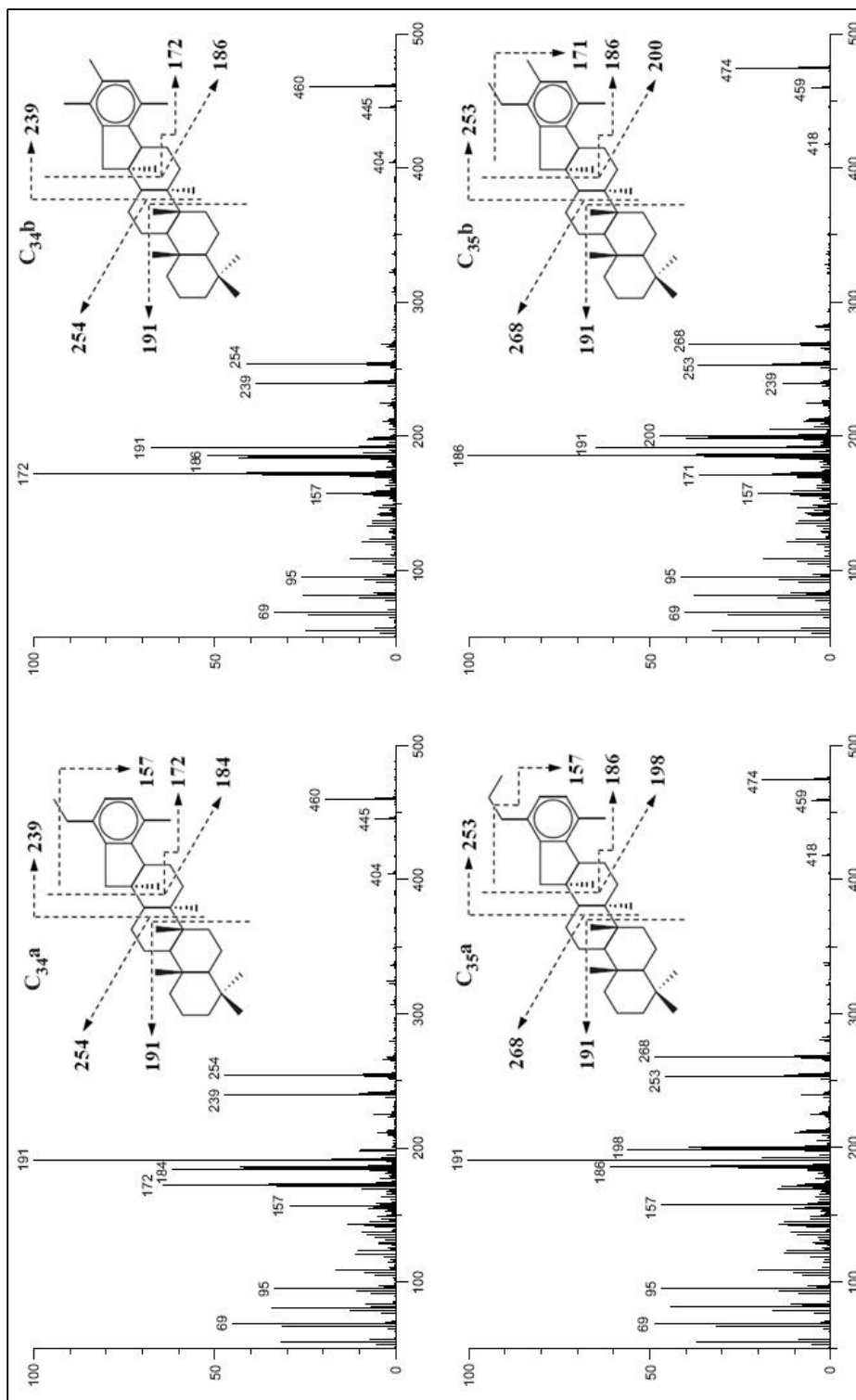
C₃₂-C₃₅ бензохопани циклизовани на C-20 чести су састојци нафте и екстракта угљева, уљних шејлова и матичних стена за нафту (Hussler et al., 1984a,b). Они представљају најраспрострањенија једињења бензохопанске структуре. Поред њих, у седиментној органској супстанци се јављају бензохопани циклизовани на C-16 (Schaeffer et al., 1995) и на C-30 (Cong et al., 2014), као и 8(14)-секохопаноиди са ароматичним D-прстеном, флуоренским или аценафтенским скелетом (Carrillo-Hernández et al., 2001; Hussler et al., 1984b; Sinnighe Damsté et al., 1998b).

C₃₄ и C₃₅ 31-метилбензохопани циклизовани на C-20 први пут су уочени у ароматичној фракцији битумена угљева из Боговинског угљоносног басена,

прегледом хроматограма јона $m/z = 191$ код узорака В26 и В30 (слика 43а). Ова једињења имају исте молекулске масе као регуларни бензохопани циклизовани на С-20 ($M_r(C_{34}H_{52}) = 460$ и $M_r(C_{35}H_{54}) = 474$) и у масеном спектру изражен $m/z = 191$ јон (слика 64). Разлика је у нешто већим ретенционим временима (слика 43а), сниженој обилности јона $m/z = 157$ и у знатно повећаној обилности јона $m/z = 172$, односно $m/z = 186$ у односу на јон $m/z = 191$ (слика 64). Шта више, молекулски јон има већу стабилност него код неметилованих бензохопана, што је случај и код алкилбензенских структура: 1,2,4-триметилбензена и 1-етил-4-метилбензена, односно 1-етил-2,4-диметилбензена и 1-пропил-4-метилбензена (NIST Mass Spec Data Center; бр. 114280, 228744, 229748 и 229736).

Подударност у масама фрагмент-јона код једног од уочених једињења и C_{34} регуларног бензохопана циклизованог на С-20, уз снижену обилност јона $m/z = 157$ и повећану обилност јона $m/z = 172$, указала је на супституцију етил-групе на ароматичном прстену двома метил-групама. Слично важи и за C_{35} бензохопане: масе фрагмент-јона се подударају, снижена је обилност јона $m/z = 157$, а повећана обилност јона $m/z = 186$ и 171 (слика 64), што је указало на супституцију пропил-групе на ароматичном прстену једном етил- и једном метил-групом. Аналогија са стабилношћу молекулског јона и ретенционим индексима 1,2,4-триметилбензена, 1-етил-4-метилбензена, 1-етил-2,4-диметилбензена и 1-пропил-4-метилбензена (Kotowska et al., 2012) показала је да су разлике у супституентима у молекулу бензохопана највероватније на угљениковим атомима С-31 и С-32. Претпостављене структуре, приказане на слици 64, у сагласности су са обилностима свих доминантних јона у масеним спектрима.

Ова запажања су затим проверена и на узорку каменог угља (са рефлексijом витринита од 0,57 %) из Ранчеријског басена у Колумбији. Како се показало да и овај узорак садржи значајне количине новооткривених једињења, приступило се изолацији регуларних и новооткривених бензохопана, на начин описан у поглављу „5.6. Изоловање и анализа растворне органске супстанце“. C_{32} и C_{33} бензохопани циклизовани на С-20 су добијени прекристализацијом из ацетона, са чистоћом преко 95 % и масама редом 0,3 mg и 0,6 mg. Изолован је 0,1 mg C_{33} 31-метилбензохопана чистоће 90 % и 0,5 mg C_{34} 31-метилбензохопана чистоће 60 % (без прекристализације из ацетона).



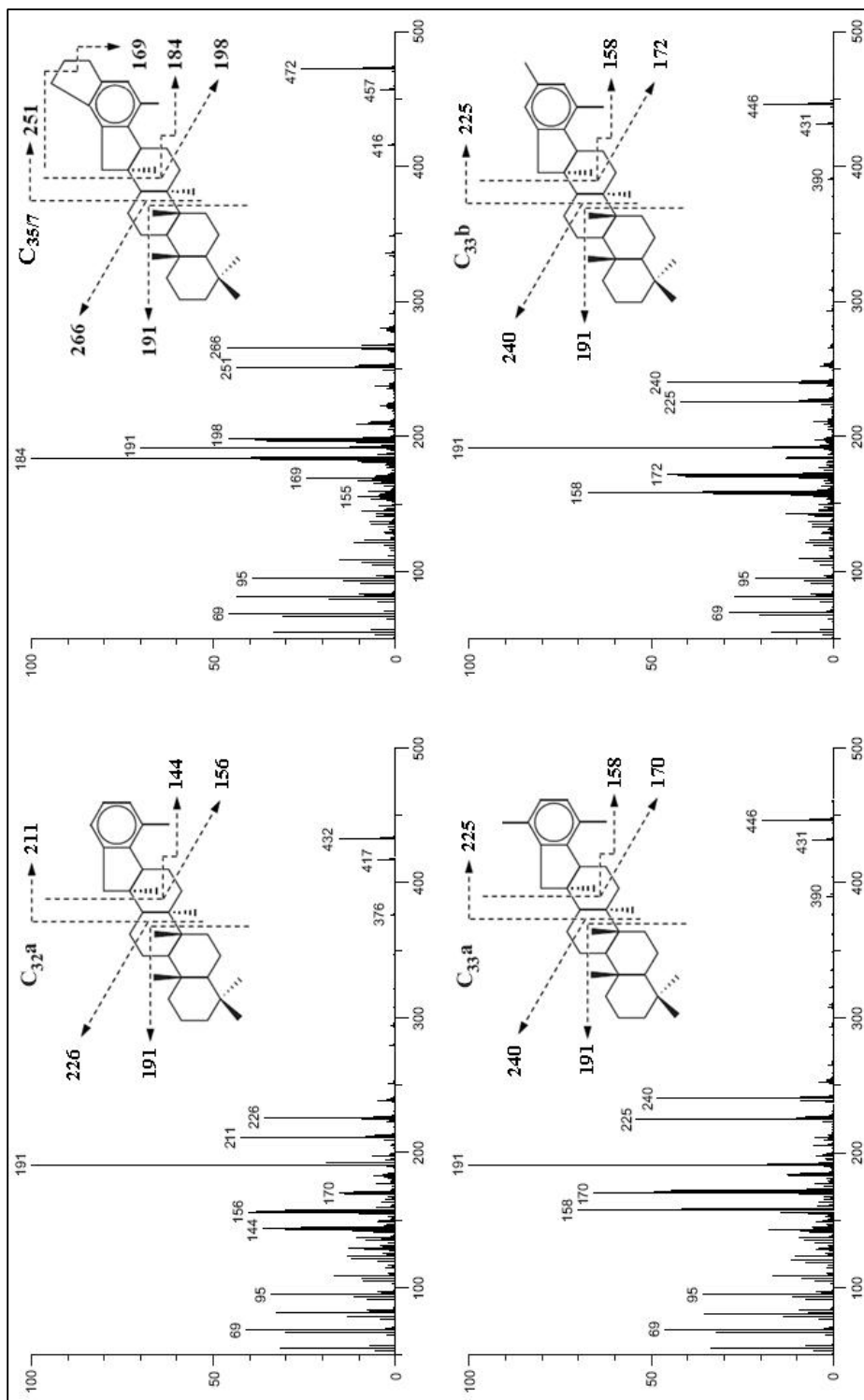
Слика 64. Масени спектри регуларних C₃₄ и C₃₅ бензохолона (C_{34a} и C_{35a}) и C₃₄ и C₃₅ 31-метилбензохолона (C_{34b} и C_{35b}) циклизованих на C-20.

Истовремено је GC-MS/MS техником анализирано још 36 узорка угљева и 39 узорка нафте из преко двадесет држава. Том приликом је уочен и

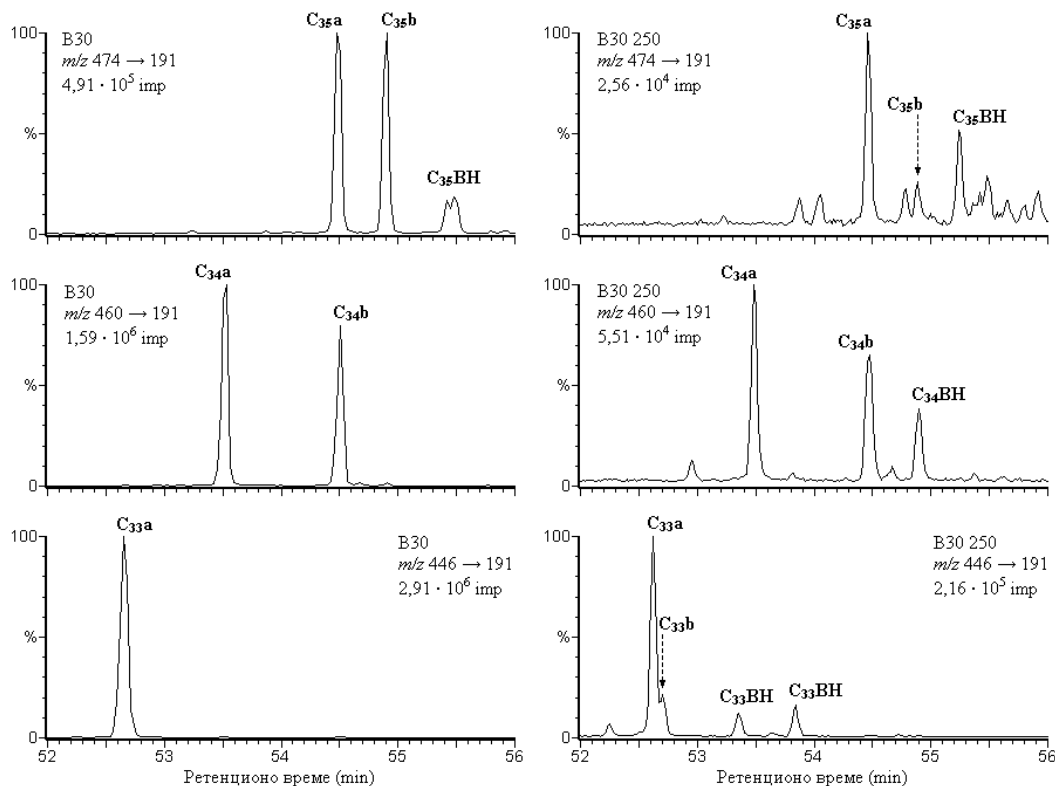
C_{33} 31-метилбензохопан, који има ретенционо време врло блиско C_{33} бензохопану циклизованом на C-20 (слике 65 и 66). Запажена су и три хомолога низа 31-метилбензохопана са додатном метил-групом на А-прстену (хроматограми јона $M^+ \rightarrow 205$; слика 67), као и једињење чији се низ фрагмент-јона у масеном спектру разликује од C_{35} 31-метилбензохопана за по две јединице атомске масе, тј. за два водоникова атома. Овакав масени спектар је интерпретиран спајањем алкил-група на C-31 и C-32 у петочлани прстен (слика 65). Деривати хопана, изохопана и бензохопана циклизованих на C-20 са додатном метил-групом на А-прстену од раније су познати у седиментној органској супстанци (Neunlist, Rohmer, 1985; Nytoft 2011; Seifert, Moldowan, 1978; Summons et al., 1999; Tian et al., 2013). Интерпретацијом масених спектра 31-метилбензохопана са додатном метил-групом на А-прстену (пречишћених HPLC техником), утврђени су низови изомера са 2α , 2β и 3β конфигурацијом метил-групе. 2α -Метил- и 2β -метил-31-метилбензохопани елуирају близу 31-метилбензохопана, као што је то случај код хопана и 2-метилхопана (Summons, Jahnke, 1990, 1992), док 3β -метил-изомери имају знатно дужа ретенциона времена (слика 67). Сагласно са постојањем хопаноида са више од 35 угљеникових атома (Cong et al., 2014; Hussler et al., 1984b; Nytoft 2011; Wang et al., 1996), уочен је већи број изомера C_{36} бензохопана, молекулске масе 488.

Структура изолованих бензохопана испитивана је NMR анализом, помоћу 1D и 2D експеримената. NOESY спектар регуларног C_{33} бензохопана циклизованог на C-20 послужио је као основа за утврђивање структуре 31-метилбензохопана. Резултати NMR анализе (табела 16) за регуларне C_{32} и C_{33} бензохопане сагласни су са структуром описаном у Hussler et al. (1984a), а потврђују и претпостављене структуре C_{33} и C_{34} 31-метилбензохопана (приказане на сликама 64 и 65).

Настанак 31-метилбензохопана захтева присуство додатне метил-групе у бочном алкил-низу хопаноидних прекурсора, на угљениковом атому C-31. Биохопаноиди са оваквом структуром нису познати, али може да се очекује њихов настанак током дијагенезе, при реакцијама C_{32} хопаноидних алдехида и киселина са другим органским једињењима.



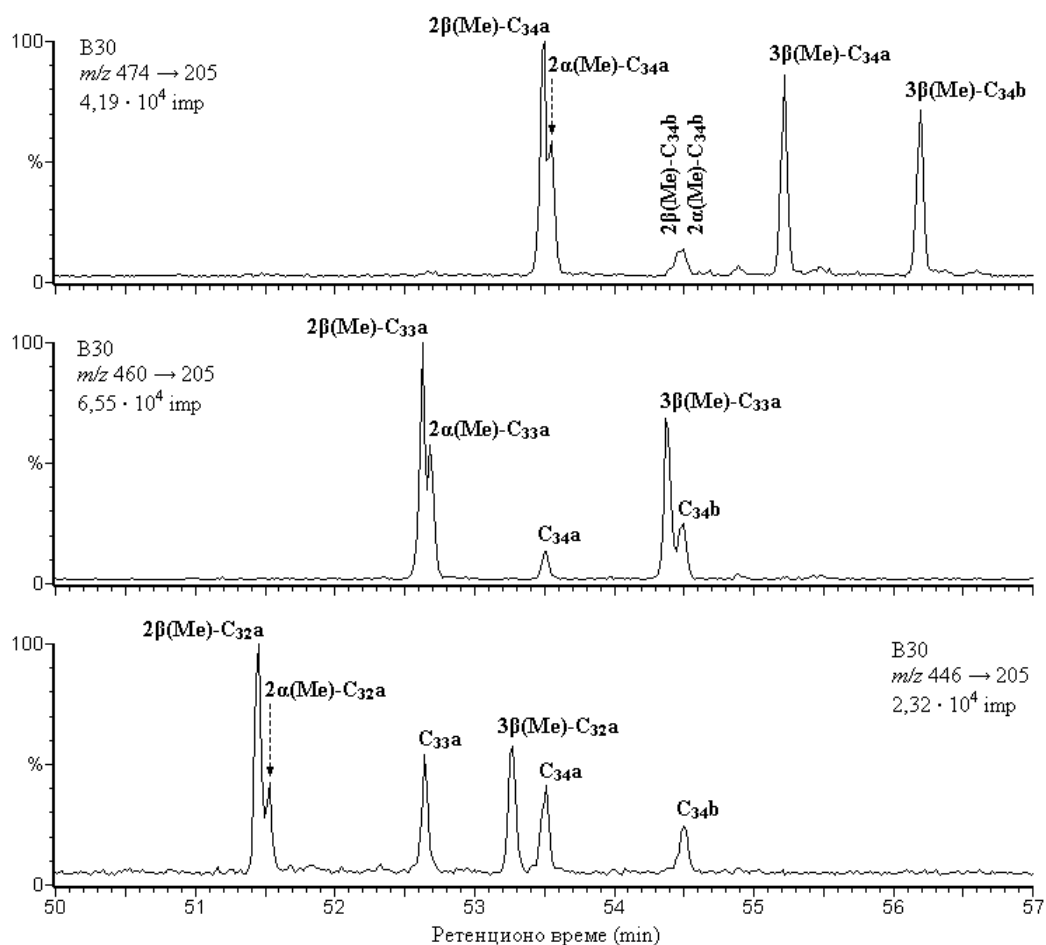
Слика 65. Масени спектри регуларних C₃₂ и C₃₃ бензохопана циклизованих на C-20 (C₃₂a и C₃₃a), C₃₃ 31-метил-бензохопана циклизованог на C-20 (C₃₃b) и хептацикличног C₃₅ бензохопана циклизованог на C-20 и C-31 (C_{35/7}).



Слика 66. Расподела и обилност C_{33} - C_{35} бензохопана у каменом угљу В30 и производима његове пиролизе на 250 °C (хроматограми јона m/z 446 → 191, 460 → 191 и 474 → 191).

Легенда: C_{33a} , C_{34a} и C_{35a} – регуларни бензохопани циклизовани на C-20; C_{33b} , C_{34b} и C_{35b} – 31-метилбензохопани циклизовани на C-20; C_{33BH} , C_{34BH} и C_{35BH} – неидентификовани бензохопани.

Наиме, C_{32} хопаиноидни алдехиди и киселине главни су производи оксидационе трансформације бактериохопанополиола у лежиштима угљева (Bisseret et al., 1997; Peters et al., 2005a). Рутенијум-тетроксидом катализованом оксидацијом асфалтена и екстрахованих угљева, чији битумен садржи изохопане, могу да настану изохопаиноидне киселине са додатном метил-групом у бочном алкил-низу (Nytoft, 2011; Petersen, Nytoft, 2006). Метил-група може да се веже за угљеников атом C-31 хопаиноидног прекурсора, супституцијом ОН-групе (нпр. механизмом који су предложили Cong et al. (2014)) или дехидратацијом и стварањем двоструке везе, а затим адицијом молекула метана.



Слика 67. Расподела и обилност C_{33} - C_{35} 2α -метил-, 2β -метил- и 3β -метил-
31-метилбензохопана у каменом угљу В30
(хроматограми јона m/z 446 \rightarrow 205, 460 \rightarrow 205 и 474 \rightarrow 205).

Легенда: Me = CH_3 -; C_{32a} , C_{33a} и C_{34a} – регуларни бензохопани циклизовани на C-20;
 C_{34b} – 31-метилбензохопан циклизован на C-20.

Процесом циклизације и ароматизације, уз скраћење бочног алкил-низа, односно губитком три, два или једног угљениковог атома, настају C_{33} - C_{35} 31-метилбензохопани. С друге стране, изохопани настају дехидратацијом, хидрогенизацијом и скраћењем, али не и циклизацијом бочног низа хопаиноидних прекурсора.

Табела 16. ^1H и ^{13}C NMR хемијски помаци за C_{32} и C_{33} регуларне бензохопане ($\text{C}_{32\text{a}}$ и $\text{C}_{33\text{a}}$) и C_{33} и C_{34} 31-метилбензохопане циклизоване на C-20 ($\text{C}_{33\text{b}}$ и $\text{C}_{34\text{b}}$)

N_o^a	$\text{C}_{32\text{a}}$		$\text{C}_{33\text{a}}$		$\text{C}_{33\text{b}}$		$\text{C}_{34\text{b}}$	
	$^{13}\text{C}^b$	$^1\text{H}^b$	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H
1	40,26	0,79; 1,67 ^r	40,28	0,81; 1,69	40,28	0,79; 1,67	40,28	0,80; 1,68
2	18,73	1,39; 1,59	18,74	1,39; 1,59	18,74	1,39; 1,58	18,75	1,39; 1,59
3	42,10	1,14; 1,36	42,11	1,14; 1,36	42,11	1,13; 1,35	42,11	1,13; 1,35
4	33,28	-	33,29	-	33,29	-	33,29	-
5	56,48	0,73	56,51	0,74	56,50	0,73	56,52	0,73
6	18,48	1,51; 1,31	18,48	1,52; 1,34	18,49	1,51; 1,33	18,49	1,51; 1,33
7	33,10	1,43; 1,35	33,10	1,44; 1,38	33,12	1,43; 1,36	33,10	1,43; 1,37
8	42,24	-	42,29	-	н.о. ^d	-	42,42	-
9	50,97	1,29	51,01	1,28	51,00	1,26	51,02	1,27
10	37,50	-	37,52	-	37,52	-	37,53	-
11	21,34	1,61; 1,29	21,37	1,64; 1,33	21,37	1,61; 1,32	21,38	1,63; 1,33
12	24,33	1,54 (2H)	24,36	1,58 (2H)	24,34	1,53 (2H)	24,36	1,57 (2H)
13	42,01	1,81	42,35	1,85	42,07	1,81	42,42	1,85
14	41,45	-	41,45	-	41,45	-	41,45	-
15	32,07	1,04; 1,85	32,42	1,05; 1,89	32,10	1,04; 1,85	32,48	1,04; 1,87
16	24,91	1,74; 1,40	25,44	1,73; 1,33	25,15	1,73; 1,38	25,76	1,71; 1,31
17	51,95	2,68	52,16	2,67	51,59	2,63	52,04	2,65
18	44,75	-	44,28	-	44,89	-	44,40	-
19	50,58	2,72; 2,87	49,54	2,72 (2H)	50,51	2,67; 2,82	50,04	2,74 (2H)
20	142,43	-	140,89	-	н.о.	-	141,16	-
21	145,40	-	145,24	-	142,6	-	142,92	-
22	134,20	-	131,28	-	133,91	-	130,90	-
23	33,42	0,86	33,43	0,86	33,43	0,86	33,43	0,86
24	21,61	0,80	21,63	0,80	21,62	0,80	21,63	0,80
25	15,95	0,81	15,95	0,82	15,96	0,81	15,96	0,82
26	16,41	0,87	16,44	0,89	16,43	0,87	16,45	0,89
27	20,49	1,11	20,77	1,12	20,51	1,11	20,81	1,12
28	23,88	0,99	24,35	0,99	23,95	0,99	24,44	0,99
29	18,77	2,29	18,38	2,25	18,67	2,25	18,20	2,213
30	127,54	6,92	127,71	6,85	128,47	6,75	129,49	6,77
31	126,18	7,02	127,05	6,85	135,97	-	134,10	-
32	122,13	6,97	131,09	-	122,86	6,80	129,55	-
33	-	-	18,83	2,17	-	-	15,51	2,09
34	-	-	-	-	21,14	2,27	19,49	2,207

^a N_o – редни број угљениковог атома у молекулу бензохопана или 31-метилбензохопана;

^b ^{13}C – ^{13}C хемијски помак при 150 MHz у CDCl_3 (у ppm); ^c ^1H – ^1H хемијски помак при 600 MHz у CDCl_3 (у ppm); ^r – метиленски водоник је приказан као $\alpha(\text{H})$; $\beta(\text{H})$;

^d н.о. – није опажен.

Постојање хопаноидних структура са додатном метил-групом у бочном алкил-низу јасно потврђује идентификација C_{33} - C_{35} изохопана у 40 узорка угљева и 73 узорка нафте (Nytoft, 2011). Показано је да су ова једињења знатно заступљенија у органској супстанци сувоземног порекла, него у органској супстанци из језерских или морских средина. И при GC-MS/MS анализи 39 узорка нафте и 39 узорка угљева (а међу њима и В26 и В30), у засићеној фракцији је утврђено присуство изохопана. Уочен је тренд повећања садржаја 31-метилбензохопана са порастом садржаја изохопана у узорцима. Тако је за 39 узорка нафте установљена позитивна корелација изохопанског параметра $HR_{34-31} = C_{34}17\alpha(H)21\beta(H)22(S+R)31(S+R)$ -31-метилхопани/ $C_{34}17\alpha(H)21\beta(H)22(S+R)$ -хопани и бензохопанског параметра $C_{34}b/C_{34}a = C_{34}$ 31-метилбензохопан/ C_{34} бензохопан. Нафте маринског порекла су сиромашне изохопанима, а 31-метилбензохопани практично одсуствују; нафте језерског порекла садрже мале концентрације изохопана и 31-метилбензохопана, а угљеви и нафте сувоземног порекла су обогаћени обема класама хопаноидних једињења. Ово јасно указује да су 31-метилбензохопани и 31-метилхопани (као једна од врста изохопана) типични за органску супстанцу сувоземног порекла, па да на основу тога могу да имају примену у корелационим анализама. С друге стране, C_{32} - C_{35} регуларни бензохопани циклизовани на C-20 показују повишене садржаје у узоцима из карбонатних и евапоритних седиментних средина (Hussler et al., 1984b; Peters et al., 2005a; Wei, Songnian, 1990). Идентификација 31-метилхопана са 33 и више угљеникових атома и 31-метилбензохопана у истом опсегу, указује да се метиловање бочног алкил-низа одвија још на прекурсорским бактериохопанополиолима или у реакцијама C_{32} хопаноидних алдехида и киселина са другим органским супстанцама током дијагенезе.

За разлику од 31-метилбензохопана, стварање хептацикличног C_{35} бензохопана ($C_{35/7}$; слика 65) не захтева постојање специфичног хопаноидног прекурсора са две метил-групе у бочном низу. Ово једињење може да настане циклизацијом C_{35} бензохопанских, C_{35} 31-метилбензохопанских, па и неких других изо(бензо)хопанских прекурсора. Не улазећи у вероватноћу одигравања циклизације код структурно различитих прекурсора, хептациклични C_{35} бензохопан највероватније не показује тако јасну генетску везу са

прекурсорском биомасом и седиментационом средином, као што је то случај код 31-метилбензохопана.

Термичка стабилност 31-метилбензохопана испитивана је GC-MS/MS анализом 39 узорака угљева, 8 хидропиролизата угљева, 4 пирилизата угљева и 3 пирилизата асфалтена изолованих из угљева. Међу 54 набројана узорка су и 9 узорака из ове дисертације (приказани у табели 4а). Хидропиролизи су били подвргнути узорци каменог угља ОУ4-24М ($R_r = 0,55\%$) и ОWK-01Т ($R_r = 0,59\%$) из басена реке Анамбре у Нигерији, у серији експеримената на 270, 300, 330 и 345 °С (Akande et al., 2007).

Код узорака угљева са рефлексijом витринита мањом од 0,60 %, производа хидропиролизе угљева ОУ4-24М и ОWK-01Т на 270 °С и производа пирилизе асфалтена из угљева В26 и В30 на 250 °С уочљива је расподела бензохопана која укључује регуларне бензохопане циклизоване на С-20 и 31-метилбензохопане (слика 6б, узорак В30). Узорци угљева са рефлексijом витринита између 0,60 и 0,80 %, производи хидропиролизе угљева ОУ4-24М и ОWK-01Т на 300 °С и производи пирилизе екстрахованих угљева В26 и В30 на 250 °С, поред регуларних бензохопана циклованих на С-20 и 31-метилбензохопана, садрже и мале количине других изомера бензохопана (слика 6б, узорак В30 250). Узорци угљева са рефлексijом витринита већом од 0,80 % и производи хидропиролизе угљева ОУ4-24М и ОWK-01Т на 330 °С сиромашни су 31-метилбензохопанима, али садрже регуларне бензохопане циклизоване на С-20 и изомере бензохопана који одуствују или се јављају у ниским концентрацијама у угљевима са $R_r < 0,80\%$. Ова једињења највероватније представљају изомере регуларних бензохопана и 31-метилбензохопана са другачијим распоредом алкил-супституената на ароматичном прстену; ипак, одређивање њихове тачне структуре захтева даља испитивања. У сваком случају, изомеризација алкил-група на ароматичном прстену представља честу матурациону промену, између осталог и код алкилованих нафталена, фенантрена и дибензотиофена (Alexander et al., 1985; Dzou et al., 1995; Radke, 1987; Radke, 1988). Ниједан структурни тип бензохопана није присутан у производима пирилизе угљева и асфалтена на 400 °С (тј. у узорцима В26 400, В30 400 и В30 Asf 400) и производима хидропиролизе угљева ОУ4-24М и ОWK-01Т на 345 °С. Ово је у сагласности са запажањем да

садржај бензохопана и метилбензохопана у седиментној органској супстанци нагло опада при вредностима рефлексije витринита већим од 0,97 % (Tian et al., 2013).

Релативно висок садржај 31-метилбензохопана у узорцима угљева са $R_r < 0,80$ % и производима пиролизе угљева и асфалтена на 250 °C у сагласности је са тврдњом да су изохопани релативно слабо везани у структури керогена и да могу да буду ослобођени већ при ниским температурама (Nytoft, 2011). Смањење концентрације 31-метилбензохопана у току сазревања седиментне органске супстанце указује да на њихов настанак више утичу порекло прекурсорске биомасе, специфични услови у седиментационој средини и активност микроорганизама током дијагенезе, него термички утицај. То је потврдила и GC-MS/MS анализа 39 узорака нафте, којом је показано да су 31-метилбензохопани и њима структурно сродни 31-метилхопани најзаступљенији у органској супстанци сувоземног порекла. С друге стране, расподела бензохопана може да укаже и на степен термичке зрелости седиментне органске супстанце.

8. Закључци

У природи је практично немогуће пронаћи јединствене геолошке серије угљева потпуно истог порекла и средине таложења, а опсега зрелости толико широког да се протеже од касне дијагенезе до полуантрацитског степена карбонификације. Имајући у виду утицај порекла, средине таложења и минералног састава, проучавање матурационих промена органске супстанце угља синтезом различитих геолошких серија није у потпуности веродостојно. Са циљем прецизног и детаљног проучавања матурационих промена органске супстанце хумусних угљева, узорци мрког (В26, са рефлексijом витринита од $0,42 \pm 0,03$ %) и каменог угља ниског степена зрелости (В30, са рефлексijом витринита од $0,56 \pm 0,03$ %) подвргнути су пиролизи у затвореном систему, на различитим температурама у инертној атмосфери, симулирајући на тај начин њихову трансформацију до полуантрацитског степена карбонификације. Узорци угљева испитивани у овој дисертацији потичу из Боговинског угљоносног басена у источној Србији.

Асфалтени угља су укључени у предмет истраживања ове дисертације, с обзиром да су проучавани знатно мање од асфалтена нафте. И асфалтени изоловани из боговинских угљева су подвргнути пиролитичком третману, са циљем поређења приноса и састава течних производа пиролизе асфалтена и керогена, добијених под истим условима. Асфалтени угља су били подвргнути и благом оксидационом третману. Имајући у виду да су испитивани угљеви релативно незрели и да нису били изложени секундарним процесима, поређење састава битумена угља и производа трансформације асфалтена омогућило је да се утврди којом методом асфалтени најефикасније генеришу течне производе и у којој мери они репрезентују растворну органску супстанцу угља. Ови резултати су од интереса не само за испитивање угљева, већ и других каустобиолита – пре свега биодegradованих нафте.

На основу резултата истраживања изведени су следећи закључци.

Укупни садржај витринита, као и садржаји телинита, колотелинита, колодетринита и гелинита, повећали су се након пиролизе угља. Истовремено је дошло до смањења садржаја липтинита, тако да су они практично ишчезли, тј.

трансформисали се након 4 сата пиролизе на 400 °C, при чему су кутинит и липтодетринит показали нешто већу термичку стабилност. Укупни садржај инертинита повећао се након пиролизе на 250 °C, али је при пиролизи на 400 °C дошло до његовог благог смањења. Највећу термичку стабилност међу инертинитима је имао инертодетринит.

Садржај органског угљеника је показао тренд повећања, а садржаји водоника и сумпора тренд смањења у низу угаљ – производи пиролизе на 250 °C – производи пиролизе на 400 °C. Приноси гасовитих, течних и чврстих производа били су врло слични за мрки и камени угаљ, при пиролизи на истој температури. Као што је било очекивано, пиролизом на 400 °C добијено је више гасовитих и течних производа него пиролизом на 250 °C. Групни састав уља добијеног пиролизом угљева на 400 °C сличан је групном саставу битумена, док су производи пиролизе угљева на 250 °C богатији засићеним угљоводоницима, што је у вези са разлагањем липтинитских мацерала. Промене у расподели ароматичних угљоводоника израженије су од промена у расподели засићених угљоводоника.

Принос уља при пиролизи асфалтена био је многоструко већи него при пиролизи угља, што истиче знатно већи потенцијал асфалтена за стварање течних угљоводоника, у односу на кероген угља. Међутим, током пиролизе на 400 °C дошло је до стварања велике количине гасова, али и мање количине уља, него при пиролизи на 250 °C. Пиролизом асфалтена из мрког и каменог угља на 250 °C добијена су уља готово идентичног групног састава, који је донекле сличан групном саставу битумена угљева, али са благо повишеним садржајем засићених угљоводоника и знатно већим садржајем ароматичних угљоводоника. Пиролизом асфалтена из каменог угља на 400 °C добијен је још двоструко већи садржај ароматичних угљоводоника.

Течни производи пиролизе угља на 250 °C пре свега се састоје од *n*-алкана и *n*-алкилароматичних структура са дугим угљеничним ланцима: *n*-алкилбензена, *n*-алкилтиофена и *n*-алкилбензо[*b*]тиофена. Настанак ових једињења је повезан са разлагањем споринита, резинита, суберинита и алгинита. Пиролизом асфалтена из угљева добијена је значајно мања количина *n*-алкилароматичних једињења. У производима пиролизе угљева и асфалтена на 400 °C идентификован је већи број

класа ароматичних једињења. Међу њима су и ароматична једињења са фенил-групом и ароматична сумпорна једињења, која указују на интензивне процесе дехидроциклизације, кондензације и ароматизације, као и на реакције органске супстанце са фенил-радикалима, водоник-сулфидом и сумпором ослобођеним током пиролизе. Присуство и сличне расподеле сумпорних и кисеоничних ароматичних једињења указују на сличан механизам њиховог настанка, односно на сличан трансформациони пут аналогних класа сумпорних и кисеоничних аромата.

Присуство индено[1,2,3-*cd*]пирена, бензо[*ghi*]перилена, ортокондензованих пентацикличних ароматичних угљоводоника, дибензобензодитиофена и дибензобензодифурана искључиво у производима пиролизе угља В26, упркос његовој нижој зрелости у односу на угаљ В30, указује на значај бентонитских глина у ароматизационим процесима код органске супстанце хумусних угљева.

Већа релативна обилност изомера са биолошком конфигурацијом у производима пиролизе асфалтена на 250 °С указује на значај минералних супстанци код изомеризације биомаркерских једињења на нижим температурама. С друге стране, изразито ароматична структура и мањи утицај порекла прекурсорске биомасе на састав асфалтена разлог су виших вредности матурационих параметара заснованих на обилностима ароматичних једињења, него у производима пиролизе угљева на 250 °С. Супротно томе, при пиролизи асфалтена на 400 °С, термички утицај је био довољно јак да изазове изомеризацију створених биомаркерских једињења, а да при том није дошло до ослобађања нових количина хопана и стерана са биолошком конфигурацијом. Вредности матурационих параметара ароматичних једињења ниже су него при пиролизи угљева на 400 °С, што је последица интензивног стварања бројних пиругених производа (како термодинамички стабилних, тако и оних нестабилнијих), одсуства минералних катализатора, а могуће и недовољног времена за одигравање изомеризације алкилароматичних једињења.

Уз температуру пиролизе, рефлексија витринита је посматрана као референтни параметар у овој дисертацији. Она је показала изразито повећање при јаком термичком дејству. *n*-Алкански параметри су показали осетљивост при нижем степену зрелости органске супстанце (тј. при $R_f = 0,42-0,78 \%$), хопански

параметри су имали променљиву осетљивост, док су стерански параметри показали осетљивост при вишем степену зрелости (тј. при $R_r > 0,8 \%$). Применљивост нафтаљенских и фенантренских матурационих параметара такође је била боља при вишем степену зрелости органске супстанце угљева. У најширем опсегу рефлексације витринита ($R_r = 0,42-1,83 \%$), највећу осетљивост су показали фенилнафтаљенски параметар PhNR, метилхризенски параметар MCI 2, метилпиренски параметар MPuI 2 и метилфлуоренски параметар предложен у овој дисертацији: $MFI\ 2 = (2-MF + 3-MF)/(1-MF + 4-MF)$. Матурациони параметри који се заснивају искључиво на реакцијама изомеризације алкиларомата показују знатно већу применљивост при испитивању органске супстанце хумусних угљева. То је нарочито уочљиво при јачем термичком утицају, када се знатно интензивније стварају несупституисани ароматични угљеводоници. С обзиром на добро слагање добијених резултата са подацима из геолошких серија угљева растуће зрелости, пиролитички експерименти могу да се, уз извесна ограничења, користе за симулацију природних процеса и процену праваца трансформације хумусних органских супстанци у Земљиној кори.

Потврђено је и да се контролисаном оксидацијом асфалтена угља из макромолекулских структура ослобађају малтени. Дејством водоник-пероксида ослобађа се количина укупних малтена за 75 % већа него при дејству натријум-перјодата. Њихов групни састав је сличан групном саставу битумена угљева, уз увећане садржаје засићених и ароматичних угљеводоника. Главни производи контролисане оксидације асфалтена су NSO-једињења. У ароматичној фракцији преовлађују функционализована једињења – естри бензоеве и фталне киселине, као и производи оксидације хопаноида и стероида. Алкилароматична једињења у значајној мери подлежу оксидацији чак и током контролисаног третмана, па он може да се користи само за испитивање засићених угљеводоника. Расподеле биомаркерских једињења након третмана асфалтена водоник-пероксидом и натријум-перјодатом не показују значајне међусобне разлике. Међутим, на основу вредности *n*-алканских, изопренских, хопанских и стеранских параметара, закључено је да ослобођени биомаркери показују знатно већу термичку зрелост од слободних биомаркера у битуменима испитиваних угљева. Ова метода из тог разлога није препоручљива за процену степена зрелости полазних супстрата.

У битуменима угљева В26 и В30 идентификована је нова серија бензохопанских једињења, чија је структура затим утврђена и која су дефинисана као C_{33} - C_{35} 31-метилбензохопани. Присуство ових једињења је потврђено у још 37 узорака угљева и 39 узорака нафте из преко двадесет држава. Структуре C_{33} и C_{34} 31-метилбензохопана су одређене NMR анализом, а структура C_{35} 31-метилбензохопана је претпостављена на основу масеног спектра и сличности са C_{33} и C_{34} хомолозима.

31-Метилбензохопани су структурно сродни 31-метилхопанима и њихов настанак захтева присуство метил-групе на угљениковом атому С-31 у бочном алкил-низу хопаоидних прекурсора. Метил-група може да се угради у молекул супституцијом ОН-групе или дехидратацијом, а затим и адицијом молекула метана на створену двоструку везу. Хопаоидни прекурсори са две метил-групе у бочном низу могу да настану и при реакцијама C_{32} хопаоидних алдехида и киселина (оксидационих производа бактериохопанополиола) са другим органским једињењима у току дијагенезе. Идентификација 31-метилхопана са 33 и више угљеникових атома и 31-метилбензохопана у истом опсегу, указује да се метиловање бочног алкил-низа одвија још на прекурсорским бактериохопанополиолима или у реакцијама продужавања бочног низа C_{32} хопаоидних алдехида и киселина. Циклизацијом и ароматизацијом бочног низа настају C_{33} - C_{35} 31-метилбензохопани. С друге стране, дехидратацијом и хидрогенизацијом бочног низа хопаоидних прекурсора настају 31-метилхопани. Обе класе једињења су типичне за органску супстанцу сувоземног порекла, па могу да имају примену у корелационим анализама. GC-MS/MS анализом угљева различитог степена термичке зрелости и производа пиролизе угљева и асфалтена, уочено је да расподела бензохопана зависи од степена термичке зрелости. Ова испитивања су показала да су C_{33} - C_{35} 31-метилбензохопани стабилни при рефлексији витринита угљева мањој од 0,80 %.

Поред C_{33} - C_{35} 31-метилбензохопана, откривена су и три низа 31-метилбензохопана са додатном метил-групом на А-прстену. На основу масених спектра и релативних ретенционих времена, идентификовани су као 2 α -метил-, 2 β -метил- и 3 β -метил-31-метилбензохопани. Откривен је и хептациклични C_{35} бензохопан, са циклопентанским прстеном на С-31. Његова

структура је претпостављена на основу масеног спектра. Ово једињење може да настане циклизацијом C_{35} бензохопанских, C_{35} 31-метилбензохопанских и другачијих изо(бензо)хопанских прекурсора, па не захтева постојање специфичног хопаноидног прекурсора са две алкил-групе у бочном низу. Из тог разлога, његов значај у корелационим анализама вероватно је мањи од значаја 31-метилбензохопана.

9. Литература

- Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M.N., Pinate, J., Amorin, A., 1997. Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization. *Energy & Fuels* 11, 774-778.
- Ahmed, M., George, S.C., 2004. Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. *Organic Geochemistry* 35, 137-155.
- Akande, S.O., Ogunmoyero, I.B., Petersen, H.I., Nytoft, H.P., 2007. Source rock evaluation of coals from the lower Maastrichtian Mamu Formation, SE Nigeria. *Journal of Petroleum Geology* 30, 303-324.
- Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., 2006. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safoniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes. *Organic Geochemistry* 37, 1130-1154.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., Chirila, T.V., 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 385-395.
- Alexander, R., Kralert, P.G., Kagi, R.I., 1992. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of esters in sediments. *Organic Geochemistry* 19, 133-140.
- Alexander, R., Kralert, P.G., Sosrowidjojo, I.B., Kagi, R.I., 1997. Kinetics and mechanism of the thermal elimination of alkenes from secondary stanyl and triterpenyl esters: implications for sedimentary processes. *Organic Geochemistry* 26, 391-398.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2004. Standard practice for preparing coal samples for microscopical analysis by reflected light, D2797-04. Philadelphia, USA, 4 pp.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2005a. Standard test method for microscopical determination of the maceral composition of coal, D2799-05. Philadelphia, USA, 3 pp.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2005b. Standard test method for microscopical determination of the vitrinite reflectance of coal, D2798-05. Philadelphia, USA, 4 pp.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2012. Standard test method for determination of asphaltene (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, D6560-12. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 6 pp.
- Araujo, C.V., Kalkreuth, W., Stasiuk, L., Pickel, W., Newman, J., Condé, V.C., 2002. Interlaboratory studies on thermal indices of torbanite samples from Australia. 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Cartagena, Colombia, pp. 31-34.
- Arpino, P.J., Ignatiadis, I., de Rycke, G., 1987. Sulphur-containing polynuclear aromatic hydrocarbons from petroleum: examination of their possible statistical formation in sediments. *Journal of Chromatography* 390, 329-348.
- Badre, S., Goncalves, C.C., Norinaga, K., Gustavson, G., Mullins, O.C., 2006. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel* 85, 1-11.

- Baltisberger, R.J., Patel, K.M., Wettlaufer, D.G., Rovang, J.W., Woolsey, N.F., Stenberg, V.I., 1981. Separation and characterization of lignite derived preasphaltenes by gel permeation chromatography and nuclear magnetic resonance spectrometry. Petroleum Preprints Presented at the 181st ACS National Meeting, Atlanta, Georgia (American Chemical Society – Division of Fuel Chemistry). Volume 26, 38-48 (https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/26_2_ATLANTA_03-81_0038.pdf, last accessed on July 23, 2016).
- Barakat, A.O., Rullkötter, J., 1995. Extractable and bound fatty acids in core sediments from the Nördlinger Ries, southern Germany. *Fuel* 74, 416-425.
- Baranger, R., Martinez, L., Pittion, J.L., Pouleau, J., 1991. A new calibration procedure for fluorescence measurements of sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 17, 467-475.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *International Journal of Coal Geology* 53, 153-180.
- Behar, F., Lorant, F., Mazeas, L., 2008. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking. *Organic Geochemistry* 39, 764-782.
- Behar, F., Pelet, R., Roucache, J., 1984. Geochemistry of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 6, 587-595.
- Behymer, T.D., Hites, R.A., 1984. Similarity of some organic compounds in spark ignition and diesel engine particulate extracts. *Environmental Science & Technology* 18, 203-206.
- Bergmann, U., Mullins, O., Cramer, S.P., 2000. X-ray Raman spectroscopy of carbon in asphaltene: light element characterization with bulk sensitivity. *Analytical Chemistry* 72, 2609-2612.
- Billaud, F., Dominguez, V., Broutin, P., Busson C., 1995. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 1149-1154.
- Bisseret, P., Baron, A., Rodier, C., Neunlist, S., Rohmer, M., 1997. Geomimetic autoxidation of biohopanoids: a route to *bis*-hopanoids, potential new sedimentary molecular fossils. *Tetrahedron Letters* 38, 3905-3908.
- Böcker, J., Littke, R., Hartkopf-Fröder, C., Jasper, K., Schwarzbauer, J., 2013. Organic geochemistry of Duckmantian (Pennsylvanian) coals from the Ruhr Basin, western Germany. *International Journal of Coal Geology* 107, 112-126.
- Bonnamy, S., Oberlin, A., Behar, F., 1987. Geochemical study of a series of biodegraded oils: microtexture and structure of their coked asphaltenes. *Organic Geochemistry* 11, 1-13.
- Borrego, A.G., Alvarez, D., Menéndez, R., 1997b. Effects of inertinite content in coal on char structure and combustion. *Energy & Fuels* 11, 702-708.
- Borrego, A.G., Blanco, C.G., Püttmann, W., 1997a. Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain. *Organic Geochemistry* 26, 219-228.
- Borrego, A.G., Marbán, G., Alonso, M.J.G., Álvarez, D., Menéndez, R., 2000. Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coals. *Energy & Fuels* 14, 117-126.

- Bowden, S.A., Farrimond, P., Snape, C.E., Love, G.D., 2006. Compositional differences in biomarker constituents of the hydrocarbon, resin, asphaltene and kerogen fractions: An example from the Jet Rock (Yorkshire, UK). *Organic Geochemistry* 37, 369-383.
- Brassell, S.C., Lewis, C.A., de Leeuw, J.W., de Lange, F., Sinninghe Damsté, J.S., 1986. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis? *Nature* 320, 160-162.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Brodzki, D., Abou-Akar, A., Djéga-Mariadassou, G., Kandiyoti, R., 1995. Comparison by g.c.-m.s. of liquefaction extracts from coal maceral concentrates. *Fuel* 74, 407-415.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* 222, 257-259.
- Brooks, P.W., Maxwell, J.R., Patience, R.L., 1978. Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C₁₈ ketone in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1175-1180.
- Cabral, M.R.P., dos Santos, S.A.L., Stropa, J.M., de L. da Silva, R.C., Cardoso, C.A.L., de Oliveira, L.C.S., Scharf, D.R., Simionatto E.L., Santiago E.F., Simionatto E., 2016. Chemical composition and thermal properties of methyl and ethyl esters prepared from *Aleurites moluccanus* (L.) Willd (Euphorbiaceae) nut oil. *Industrial Crops and Products* 85, 109-116.
- Carothers, W.W., Kharaka, Y.K., 1978. Aliphatic acid anions in oil-field waters – implications for the origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 62, 2441-2453.
- Carrillo-Hernández, T., Schaeffer, P., Albrecht, P., 2001. Acenaphthenic hopanoids, a novel series of aromatised triterpenoids occurring in crude oil. *Chemical Communications* 19, 1976-1977.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2141-2155.
- Chaffee, A.L., Strachan, M.G., Johns, R.B., 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2037-2043.
- Chunqing, J., Li, M., van Duin, A.C.T., 2000. Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography. *Organic Geochemistry* 31, 751-756.
- Cohen, A.D., Bailey, A.M., 1997. Petrographic changes induced by artificial coalification of peat: comparison of two planar facies (Rhizophora and Cladium) from the Everglades-mangrove complex of Florida and a domed facies (Cyrilla) from the Okefenokee swamp of Georgia. *International Journal of Coal Geology* 34, 163-194.
- Cong, X.-S., Zong, Z.-M., Wei, Z.-H., Li, Y., Fan, X., Zhou, Y., Li, M., Zhao, Y.-P., Wei, X.-Y., 2014. Enrichment and identification of arylhopanes from Shengli lignite. *Energy & Fuels* 28, 6745-6748.
- Connan, J., 1974. Diagenese naturelle et diagenese artificielle de la matière organique à element vegetaux predominants. In: Tissot, B.P., Bienner, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1973*. Editions Technip, Paris, pp. 73-95.
- Connan, J., 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: Brooks, J., Welte, D.H. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry, Volume 1*. Academic Press, London, pp. 299-335.

- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- Цветићанин, Р., Новковић, М., 1975. Боговински басен. У: Аксин, В., Максимовић, Б. (уред.), Геологија Србије, књига VII – Каустобиолити. Завод за регионалну геологију и палеонтологију Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду, Београд, стр. 80-85.
- Czaplicki, A., Smolka, W., 1998. Sulfur distribution within coal pyrolysis products. *Fuel Processing Technology* 55, 1-11.
- Dąbrowska, D., Kot-Wasik, A., Namieśnik, J., 2008. Stability studies of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in different organic solvents and identification of their transformation products. *Polish Journal of Environmental Studies* 17, 17-24.
- Dann, O., Kokorudz, M., 1958. Ringschlüsse von Arylketosulfiden zu Thionaphthenen. *Chemische Berichte* 91, 172-180.
- Dartiguelongue, C., Behar, F., Budzinski, H., Scacchi, G., Marquaire, P.M., 2006. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. *Organic Geochemistry* 37, 98-116.
- Demaison, G., Holck, A.J.J., Jones, R.W., Moore, G.T., 1983. Predictive source bed stratigraphy; a guide to regional petroleum occurrence. In: *Proceedings of the 11th World Petroleum Congress, Volume 2*. John Wiley & Sons: London, pp. 1-13.
- Diessel, C.F.K., 1992. *Coal-bearing depositional systems*. Springer, Berlin, 721 pp.
- Douda, J., Llanos, Ma.E., Alvarez, R., López Franco, C., Montoya de la Fuente, J.A., 2004. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71, 601-612.
- Douglas, A.G., Mair, B.J., 1965. Sulfur: role in genesis of petroleum. *Science* 147, 499-501.
- Dzou, L.I.P., Noble, R.A., Senftle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry* 23, 681-697.
- Ekweozor, C.M., 1984. Tricyclic terpenoid derivatives from chemical degradation reactions of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 6, 51-61.
- Ekweozor, C.M., 1986. Characterisation of the non-asphaltene products of mild chemical degradation of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 10, 1053-1058.
- El-Sabagh, S.M., Al-Dhafeer, M.M., 2000. Occurrence and distribution of *n*-alkanes and *n*-fatty acids in Saudi Arabian crude oils. *Petroleum Science and Technology* 18, 743-754.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: Campos, R., Goni, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. ENADIMSA, Madrid, pp. 45-52.
- Ерцеговац, М., 1998. Генетско-индустријска класификација мрких угљева Србије. Фонд Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду, Београд, 103 стр.
- Ерцеговац, М.Д., 2002. Геологија нафте. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду, Београд, 463 стр.
- Erdmann, M., Horsfield, B., 2006. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3943-3956.

- Fang, R., Li, M., Wang, T.-G., Zhang, L., Shi, S., 2015. Identification and distribution of pyrene, methylpyrenes and their isomers in rock extracts and crude oils. *Organic Geochemistry* 83-84, 65-76.
- Furmann, A., Mastalerz, M., Brassell, S.C., Schimmelmann, A., Picardal F., 2013. Extractability of biomarkers from high- and low-vitrinite coals and its effect on the porosity of coal. *International Journal of Coal Geology* 107, 141-151.
- Garrigues, P., De Sury, R., Angelin, M.L., Bellocq, J., Oudin, J.L., Ewald, M., 1988. Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 375-384.
- Geng, A., Liao, Z., 2002. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. *Applied Geochemistry* 17, 1529-1541.
- Головко А.К., Конторович, А.Э., Певнева Г.С., 2002. Алкилнафталины в нефтях Западной Сибири. *Геохимия* 14, 282-293.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
- Гордадзе Г.Н., 2002. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходительной геохимии. Москва, И.Г. и Р.Г.И., 336 стр.
- Grafka, O., Marynowski, L., Simoneit, B.R.T., 2015. Phenyl derivatives of polycyclic aromatic compounds as indicators of hydrothermal activity in the Silurian black siliceous shales of the Bardzkie Mountains, Poland. *International Journal of Coal Geology* 139, 142-151.
- Gray, M.R., McCaffrey, W.C., 2002. Role of chain reactions and olefin formation in cracking, hydroconversion and coking of petroleum and bitumen fractions. *Energy & Fuels* 16, 756-766.
- Grice, K., Audino, M., Boreham, C.J., Alexander, R., Kagi, R.I., 2001. Distribution of stable isotopic compositions of biomarkers in torbanites from different palaeogeographical locations. *Organic Geochemistry* 32, 1195-1210.
- Groenzin, H., Mullins, O.C., 1999. Asphaltene molecular size and structure. *Journal Physical Chemistry A* 103, 11237-11245.
- Groenzin H., Mullins O.C., 2000. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy & Fuels* 14, 677-684.
- Hallett, D.J., Onuska, F.I., Comba, M.E., 1983. Aliphatic and polyaromatic compounds of weathered and unweathered southern Louisiana crude oil. *Marine Environmental Research* 8, 73-85.
- Harrison, M.J., Marshak, S., Onasch, C.M., 2004. Stratigraphic control of hot fluids on anthracitization, Lackawanna Synclinorium, Pennsylvania. *Tectonophysics* 378, 85-103.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1995. Curie-point pyrolysis of sodium salts of functionalized fatty acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 34, 191-217.
- Harvey, G.R., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1985. On the origin of alkylbenzenes in geochemical samples. *Marine Chemistry* 16, 187-188.
- Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P., Studier, M.H., 1978. Trapped organic compounds and aromatic units in coals. *Fuel* 57, 541-548.
- Herbinet, O., Glaude, P.-A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., 2011. Experimental and modeling study of the thermal decomposition of methyl decanoate. *Combustion and Flame* 158, 1288-1300.

- Herrera, L.C., Ramaley, L., Grossert, J.S., 2009. Fragmentation pathways of some benzothiophene radical cations formed by atmospheric pressure chemical ionisation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23, 571-579.
- Hong, Z.-H., Li, H.-X., Rullkötter, J., Mackenzie, A.S., 1986. Geochemical application of sterane and triterpane biological marker compounds in the Linyi Basin. *Organic Geochemistry* 10, 433-439.
- Hower, J.C., Gayer, R., 2002. Mechanisms of coal metamorphism: case studies from Paleozoic coal fields. *International Journal of Coal Geology* 50, 215-245.
- Hower, J.C., Rathbone, R.F., Wild, G.D., Davis, A., 1994. Observations on the use of vitrinite maximum reflectance versus vitrinite random reflectance for high volatile bituminous coals. *Journal of Coal Quality* 13, 71-76.
- Huang, W.L., 1996. A new pyrolysis technique using a diamond anvil cell: in situ visualization of kerogen transformation. *Organic Geochemistry* 24, 95-107.
- Hurt, M.R., Borton, D.J., Choi, H.J., Kenttämaa, H.I., 2013. Comparison of the structures of molecules in coal and petroleum asphaltenes by using mass spectrometry. *Energy & Fuels* 27, 3653-3658.
- Hussler, G., Albrecht, P., Ourisson, G., 1984a. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters* 25, 1179-1182.
- Hussler, G., Connan, J., Albrecht, P., 1984b. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Organic Geochemistry* 6, 39-49.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. *International handbook of coal petrography*, 2nd edition. CNRS, Paris, France.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. *International handbook of coal petrography*, 1st supplement to 2nd edition. CNRS, Paris, France.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1975. *International handbook of coal petrography*, 2nd supplement to 2nd edition. CNRS, Paris, France.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. *International handbook of coal petrography*, 3rd supplement to 2nd edition. University of Newcastle upon Tyne, England.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349-358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459-471.
- International Organization for Standardization (ISO), 1985. *Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – part 2: methods for preparing coal samples*, ISO 7404-2. Geneva, Switzerland, 8 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 1994a. *Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – part 3: methods of determining maceral group composition*, ISO 7404-3. Geneva, Switzerland, 4 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 1994b. *Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – part 5: methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite*, ISO 7404-5. Geneva, Switzerland, 11 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals – part 3: method of determining maceral group composition*, 7404-3. Geneva, Switzerland, 7 pp.

- Isaksen, G.H., Bohacs, K.M., 1995. Geological controls on source rock geochemistry through relative sea level; Triassic, Barents Sea. In: Katz, B.J. (Ed.), *Petroleum Source Rocks*. Springer Verlag, New York, pp. 25-50.
- Ishiwatari, R., Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1343-1349.
- Jacob, H., 1980. Die Anwendung der Mikrophotometrie in der organischen Petrologie. *Leitz-Mitteilungen für Wissenschaft und Technik* 7, 209-216.
- Jaeschke, A., Lewan, M.D., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Effects of diagenesis and catagenesis on ladderane lipids as determined by hydrous pyrolysis. *Book of Abstracts of the 23rd International Meeting on Organic Geochemistry*, Torquay, England, pp. 999-1000.
- Jones, D.M., Douglas, A.G., Connan, J., 1988. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* 13, 981-993.
- Karr, C., Estep, P.A., Chang, T.C.L., Comberati, J.R., 1967. Identification of distillable paraffins, olefins, aromatic hydrocarbons, and neutral heterocyclics from a low-temperature bituminous coal tar. *Bureau of Mines Bulletin* 637, 1-198.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., 1985. Behavior of lipid compounds on laboratory heating of a recent sediment. *Geochemical Journal* 19, 113-126.
- Killops, S., Walker, P., Wavrek, D., 2001. Maturity-related variations in the bitumen compositions of coals from Tara-1 and Toko-1 wells. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 44, 157-169.
- Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston R.J., Boudou, J.-P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry* 29, 1-21.
- Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. *Organic Geochemistry* 18, 1-7.
- Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., ten Haven, H.L., Rullkötter, J., de Leeuw, J.W., 1990. Origin and diagenetic transformations of C₂₅ and C₃₀ highly branched isoprenoid sulphur compounds: Further evidence for the formation of organically bound sulphur during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3053-3063.
- Koike, L., Rebouças, L.M.C., de A.M. Reis, F., Marsaioli, A.J., Richnow, H.H., Michaelis, W., 1992. Naphthenic acids from crude oils of Campos Basin. *Organic Geochemistry* 18, 851-860.
- Koopmans, M.P., Rijpstra, W.I.C., Klapwijk, M.M., de Leeuw, J.W., Lewan, M.D., Sinninghe Damsté, J.S., 1999. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 30, 1089-1104.
- Koopmans, M.P., Sinninghe Damsté, J.S., Lewan, M.D., de Leeuw, J.W., 1995. Thermal stability of thiophene biomarkers as studied by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* 23, 583-596.
- Kotowska, U., Zalikowski, M., Isidorov, V.A., 2012. HS-SPME/GC-MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge. *Environmental Monitoring and Assessment* 184, 2893-2907.

- Kruege, M.A., 2000. Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds. *International Journal of Coal Geology* 43, 27-51.
- Kruege, M.A., Crelling, J.C., Hippo, E.J., Palmer S.R., 1991. Aspects of sporinite chemistry. *Organic Geochemistry* 17, 193-204.
- Kruege, M.A., Landais, P., 1992. Artificial maturation of coal and maceral concentrates: Saturate and polyaromatic molecular markers. *Petroleum Preprints Presented at the 204th ACS National Meeting, Washington, D.C. (American Chemical Society – Division of Fuel Chemistry). Volume 37, 1595-1600* (https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/37_4_WASHINGTON%20DC_08-92_1595.pdf, last accessed on July 23, 2016).
- Kvalheim, O.M., Christy, A.A., Telnæs, N., Bjørseth, A., 1987. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1883-1888.
- Lang, K.F., Eigen, I., 1967. Im Steinkohlenteer nachgewiesene Verbindungen. *Fortschritte der Chemischen Forschung* 8, 91-170.
- Langevin, D., Argillier, J.-F., 2016. Interfacial behavior of asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science* 233, 83-93.
- Laux, H., Rahimian, I., Butz, T., 2000. Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents. *Fuel Processing Technology* 67, 79-89.
- Lewan, M.D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2231-2238.
- Li, M., Wang, T.-G., Simoneit, B.R.T., Shi, S., Zhang, L., Yang, F., 2012. Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. *Journal of Chromatography A* 1233, 126-136.
- Liao, Y., Geng, A., Huang, H., 2009. The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Organic Geochemistry* 40, 312-320.
- Liao, Z., Geng, A., 2002. Characterization of *n*C₇-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 33, 1477-1486.
- Liao, Z., Geng, A., Graciaa, A., Creux, P., Chrostowska, A., Zhang, Y., 2006a. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. *Organic Geochemistry* 37, 291-303.
- Liao, Z., Graciaa, A., Geng, A., Chrostowska, A., Creux, P., Zhang, Y., 2006b. A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structures. *Applied Geochemistry* 21, 833-838.
- Liao, Z., Zhou, H., Graciaa, A., Chrostowska, A., Creux, P., Geng, A., 2005. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltenes: some implications for asphaltene structural features. *Energy & Fuels* 19, 180-186.
- Littke, R., Horsfield, B., Leythaeuser, D., 1989. Hydrocarbon distribution in coals and in dispersed organic matter of different maceral compositions and maturities. *Geologische Rundschau* 78, 391-410.
- Littke, R., Leythaeuser, D., Radke, M., Schaefer, R.G., 1990. Petroleum generation and migration in coal seams of the Carboniferous Ruhr Basin, northwest Germany. *Organic Geochemistry* 16, 247-258.
- Littke, R., Lückge, A., Wilkes, H., 1998. Organic matter in Neogene sediments of the Southern Canary Channel, Canary Island (Sites 955 and 956). In: Weaver, P.P.E.,

- Schminke, H.-U., Firth, J.V., Duffield, W. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 157. College Station, Texas, USA, pp. 361-372.
- Lu, S.-T., Kaplan, I.R., 1992. Diterpanes, triterpanes, steranes, and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2761-2788.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Mackenzie, A.S., Wolff, G.A., Maxwell, J.R., 1983. Fatty acids in some biodegraded petroleum. Possible origins and significance. In: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiley & Sons, New York, pp. 637-649.
- Magnier, C., Huc, A.Y., 1995. Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. *Organic Geochemistry* 23, 963-967.
- Mahato, S.B., Sen, S., 1997. *Advances in terpenoid research 1990-1994*. *Phytochemistry* 44, 1185-1236.
- Mansoori, G.A., 2005. *Principles of Nanotechnology*. World Scientific Publishing, New Jersey, 341 pp.
- Marynowski, L., Czechowski, F., Simoneit, B.R.T., 2001. Phenyl-naphthalenes and polyphenyls in Paleozoic source rocks of the Holy Cross Mountains, Poland. *Organic Geochemistry* 32, 69-85.
- Marynowski, L., Rospondek, M.J., Meyer zu Reckendorf, R., Simoneit, B.R.T., 2002. Phenyl-dibenzofurans and phenyl-dibenzothiophenes in marine sedimentary rocks and hydrothermal petroleum. *Organic Geochemistry* 33, 701-714.
- Marynowski, L., Smolarek, J., Hautevelle, J., 2015. Perylene degradation during gradual onset of organic matter maturation. *International Journal of Coal Geology* 139, 17-25.
- Meredith, W., Snape, C.E., Carr, A.D., Nytoft, H.P., Love, G.D., 2008. The occurrence of unusual hopanes in hydro-pyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. *Organic Geochemistry* 39, 1243-1248.
- Meyer zu Reckendorf, R., 1997. Identification of phenyl-substituted polycyclic aromatic compounds in ring furnace gases using GC-MS and GC-AED. *Chromatographia* 45, 173-182.
- Meyer zu Reckendorf, R., 2000. Phenyl-substituted polycyclic aromatic compounds as intermediate products during pyrolytic reactions involving coal tars, pitches and related materials. *Chromatographia* 52, 67-76.
- Миленковић, Ј., Рамовић, И., 2005. Елаборат о резервама угља Рудника „Боговина“. Фонд ЈП ПЕУ Ресавица, Ресавица, 81 стр.
- Mochizuki, Y., Ono, Y., Uebo, K., Tsubouchi, N., 2013. The fate of sulfur in coal during carbonization and its effect on coal fluidity. *International Journal of Coal Geology* 120, 50-56.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany. *Organic Geochemistry* 10, 915-926.
- Moore, R.J., Thorpe, R.E., Mohaney, C.L., 1953. Isolation of methylchrysene from petroleum. *Journal of the American Chemistry Society* 75, 2259.

- Mujica, V., Nieto, P., Puerta, L., Acevedo, S., 2000. Caging of molecules by asphaltenes. A model for free radical preservation in crude oils. *Energy & Fuel* 14, 632-639.
- Mukhopadhyay, P.K., 1994. Vitrinite reflectance as maturity parameter. Petrographic and molecular characterization and its applications to basin modeling. In: Mukhopadhyay, P.K, Dow, W.G. (Eds.), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter. Applications and Limitations*. American Chemical Society Symposium Series 570, Washington, pp. 1-24.
- Mullins, O., Sheu, E., 1998. *Structure and Dynamics of Asphaltenes*. Springer, New York, USA, 438 pp.
- Nabbefeld, B., Grice, K., Summons, R.E., Hays, L.E., Cao, C., 2010. Significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Permian/Triassic boundary sections. *Applied Geochemistry* 25, 1374-1382.
- Neunlist, S., Rohmer, M., 1985. Novel hopanoids from the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas methanica*. (22S)-35-aminobacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol and (22S)-35-amino-3 β -methylbacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol. *Biochemical Journal* 231, 635-639.
- NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, „Mass Spectra“ in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov> (retrieved on July 23, 2016).
- Norgate, C.M., Boreham, C.J., Wilkins, A.J., 1999. Changes in hydrocarbon maturity indices with coal rank and type, Buller Coalfield, New Zealand. *Organic Geochemistry* 30, 985-1010.
- Nytoft, H.P., 2011. Novel side chain methylated and hexacyclic hopanes: Identification by synthesis, distribution in a worldwide set of coals and crude oils and use as markers for oxic depositional environments. *Organic Geochemistry* 42, 520-539.
- Nytoft, H.P., Kildahl-Andersen, G., Šolevic-Knudsen, T., Stojanović, K., Rise, F., 2014. Compound „J“ in Late Cretaceous/Tertiary terrigenous oils revisited: Structure elucidation of a rearranged oleanane coeluting on GC with 18b(H)-oleanane. *Organic Geochemistry* 77, 89-95.
- Nytoft, H.P., Samuel, O.J., Kildahl-Andersen, G., Johansen, J.E., Jones, M., 2009. Novel C₁₅ sesquiterpanes in Niger Delta oils: Structural identification and potential application as new markers of angiosperm input in light oils. *Organic Geochemistry* 40, 595-603.
- Ottenjann, K., 1980. Spektrale fluoreszenz-mikrophotometrie von Kohlen und Ölschiefern. *Leitz-Mitteilungen für Wissenschaft und Technik* 7, 262-273.
- Ottenjann, K., 1982. Verbesserungen bei der mikroskopphotometrischen fluoreszenzmessung an kohlenmaceralen. *Zeiss Information* 26 (93), 40-46.
- Ottenjann, K., Teichmüller, M., Wolf, M., 1975. Spectral fluorescence of sporinites in reflected light and their applicability for coalification studies. In: Alpern, B. (Ed.), *Pétrographie organique et potentiel pétrolier*. CNRS, Paris, pp. 49-65.
- Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* 41, 301-333.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin* 38, 247-260.

- Pan, H., Firoozabadi, A., 2000. Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition. *AIChE Journal* 46, 416-426.
- Parkash, S., Lali, K., Holuszko, M., du Plessis, M.P., 1985. Separation of macerals from subbituminous coals and their response to liquefaction. *Liquid Fuels Technology* 3, 345-375.
- Peng, P., Morales-Izquierdo, A., Hogg, A., Strausz, O.P., 1997. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages. *Energy & Fuels* 11, 1171-1187.
- Peng, P., Morales-Izquierdo, A., Lown, E.M., Strausz, O.P., 1999. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. *Energy & Fuels* 13, 248-265.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 17, 47-61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Sundararaman, P., 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous Members. *Organic Geochemistry* 15, 249-265.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005b. *The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, 1155 pp.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005a. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, 1155 pp.
- Petersen, H.I., Nytoft, H.P., 2006. Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. *Organic Geochemistry* 37, 558-583.
- Philp, R.P., Suzuki, N., Galvez-Sinibaldi, A., 1992. Early-stage incorporation of sulfur into protokerogens and possible kerogen precursors. In: Whelan, J.K., Farrington, J.W. (Eds.), *Organic Matter: Productivity, Accumulation, and Preservation in Recent and Ancient Sediments*. Columbia University Press, New York, pp. 264-282.
- Popl, M., Stejskal, M., Mostecký, J., 1974. Determination of benzo[a]pyrene in tars and petroleum. *Analytical Chemistry* 46, 1581-1582.
- Poynter, J., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Springer, Netherlands, pp. 435-462.
- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: Radke, M. (Ed.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 141-205.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224-236.
- Radke, M., Schaefer, R.G., Leythaeuser, D., 1980. Composition of soluble organic matter in coals: relation to ranks and liptinite fluorescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1787-1800.
- Radke, M., Vriend, S.P., Ramanampisao, L.R., 2000. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 275-286.

- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons In: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiley & Sons, New York, pp. 504-512.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982b. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1-10.
- Radke, M., Willsch, H., 1994. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5223-5244.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1982a. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1831-1848.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry* 10, 51-63.
- Ramdahl, T., Becher, G., 1982. Characterization of polyaromatic hydrocarbon derivatives in emissions from wood and cereal straw combustion. *Analytica Chimica Acta* 144, 83-91.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425-427.
- Rohmer, M., 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: Schriener, E., Richmond, M.H., Seibert, G., Schwarz, U. (Eds.), *Surface Structures of Microorganisms and their Interactions with the Mammalian Host*. VCH Publishing, Weinlein, Germany, pp. 227-242.
- Rospondek, M.J., de Leeuw, J.W., Baas, M., van Bergen, P.F., Leereveld, H., 1994. The role of organically bound sulphur in stratiform ore sulphide deposits. *Organic Geochemistry* 12, 1181-1191.
- Rospondek, M.J., Marynowski, L., Chachaj, A., Góra, M., 2009. Novel aryl polycyclic aromatic hydrocarbons: phenylphenanthrene and phenylanthracene identification, occurrence and distribution in sedimentary rocks. *Organic Geochemistry* 40, 986-1004.
- Rospondek, M.J., Marynowski, L., Góra, M., 2007. Novel arylated polyaromatic thiophenes: phenylnaphtho[b]thiophenes and naphthylbenzo[b]thiophenes as markers of organic matter diagenesis buffered by oxidising solutions. *Organic Geochemistry* 38, 1729-1756.
- Rospondek, M.J., Szczerba, M., Malek, K., Góra, M., Marynowski, L., 2008. Comparison of phenyldibenzothiophene distributions predicted by molecular modelling with relevant experimental and geological data. *Organic Geochemistry* 39, 1-15.
- Rovere, C.E., Crisp, P.T., Ellis, J., Bolton, P.D., 1983. Chemical characterization of shale oil from Condor, Australia. *Fuel* 62, 1274-1282.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction I*, 1833-1836.
- Rubinstein, I., Spyckerelle, C., Strausz, O.P., 1979. Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1-6.

- Rullkötter, J., Aizenshtat, Z., Spiro, B., 1984. Biological markers in bitumens and pyrolyzates of Upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation (Israel). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 151-157.
- Rullkötter, J., Michaelis, W., 1990. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Organic Geochemistry* 16, 829-852.
- Saiz-Jimenez, C., 1995. Reactivity of the aliphatic humic moiety in analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry* 23, 955-961.
- Santamaría-Orozco, D., Horsfield, B., di Primio, R., Welte, D.H., 1998. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry* 28, 423-439.
- Schabron, J.F., Speight, J.G., 1998. The solubility and three-dimensional structure of asphaltenes. *Petroleum Science and Technology* 16, 361-375.
- Schaeffer, P., Adam, P., Trendel, J.-M., Albrecht, P., Connan, J., 1995. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. *Organic Geochemistry* 23, 87-89.
- Schirmer, R.G., Pahl, T.R., Elliott, D.C., 1984. Analysis of thermochemically-derived wood oil. *Fuel* 63, 368-372.
- Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O.C., Gross, L., 2015. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *Journal of the American Chemical Society* 137, 9870-9876.
- Schwager, I., Yen, T.F., 1979. Chromatographic separation and characterization of coal-derived asphaltenes. *Fuel* 58, 219-227.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth* 12, 229-237.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 783-794.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (Ed.), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Volume 24. Elsevier, Amsterdam, pp. 261-290.
- Serio, M.A., Hamblen, D.G., Markham, J.R., Solomon, P.R., 1987. Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory. *Energy & Fuels* 1, 138-152.
- Silva, T.F., Azevedo, D.A., Rangel, M.D., Fontes, R.A., Aquino Neto, F.R., 2008. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry* 39, 1249-1257.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, New York, pp. 43-99.
- Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. In: Durand, B., Behar, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1989*. Pergamon Press, Oxford, pp. 1077-1101.
- Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., Kock-van Dalen, A.C., de Zeeuw, M.A., de Lange, F., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1987. The occurrence and identification

- of series of organic sulphur compounds in oil and sediment extracts. I. A study of Rozel Point Oil (USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2369-2391.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1988. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens. *Journal of Chromatography* 435, 435-452.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kok, M.D., Köster, J., Schouten, S., 1998a. Sulfurized carbohydrates: an important sedimentary sink for organic carbon. *Earth and Planetary Science Letters* 164, 7-13.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1443-1455.
- Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., van Vliet, N.H., Geenevasen, J.A.J., 1998b. A sedimentary fluorene derivative of bacteriohopanepolyols. *Tetrahedron Letters* 39, 3021-3024.
- Sirota, E.B., 2005. Physical structure of asphaltenes. *Energy & Fuels* 19, 1290-1296.
- Sofer, Z., 1988. Hydrous pyrolysis of Monterey asphaltenes. *Organic Geochemistry* 13, 939-945.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. Stach's textbook of coal petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535 pp.
- Steedman W., 1985. Coal asphaltenes: A review. *Fuel Processing Technology* 10, 209-238.
- Stojanović, K., Šajnović, A., Sabo, T., Golovko, A., Jovančičević, B., 2010. Pyrolysis and catalyzed pyrolysis in the investigation of a Neogene shale potential from Valjevo-Mionica Basin, Serbia. *Energy & Fuels* 24, 4357-4368.
- Stout, S., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51-66.
- Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Faraji, F., Lown, E.M., Peng, P., 1999a. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications. *Energy & Fuels* 13, 207-227.
- Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Lown, E.M., Kowalewski, I., Behar, F., 1999b. Structural features of Boscan and Duri asphaltene. *Energy & Fuels* 13, 228-247.
- Stroeva, A.R., Giruts, M.V., Koshelev, V.N., Gordadze, G.N., 2014. Modeling of formation of petroleum biomarker hydrocarbons by thermolysis and thermocatalysis of bacterium biomass. *Petroleum Chemistry* 54, 347-354.
- Suárez-Ruiz, I., Ward, C.R., 2008. Basic factors controlling coal quality and technological behavior of coal. In: Suárez-Ruiz, I., Crelling, J.C. (Eds.), *Applied Coal Petrology. The Role of Petrology in Coal Utilization*. Elsevier, Academic Press, Amsterdam, pp. 19-59.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1990. Identification of the methylhopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 247-251.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L. 1992. Hopanes and hopanes methylated in ring-A: correlation of the hopanoids of extant methylotrophic bacteria with their fossil analogues. In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, pp. 182-200.

- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M., Logan, G.A., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* 400, 554-557.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D., 2005. Classification of huminite: ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 62, 85-106.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 704 pp.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Saiz-Jimenez, C., 1989. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *The Science of the Total Environment* 81/82, 1-17.
- Teichmüller, M., 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *International Journal of Coal Geology* 12, 1-87.
- Teichmüller, M., Ottenjann, K., 1977. Art und diagenese von Liptiniten und lipoiden Stoffen in einem Erdolmuttergestein auf Grund fluoreszenzmikroskopischer Untersuchungen. *Erdöl und Kohle* 30, 387-398.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinnighe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.
- Theuerkorn, K., Horsfield, B., Wilkes, H., di Primio, R., Lehne, E., 2008. A reproducible and linear method for separating asphaltenes from crude oil, *Organic Geochemistry* 39, 929-934.
- Thomas, C.G., Gosnell, M.E., Gawronski, E., Phong-Anant, D., Shibaoka, M., 1993. The behaviour of inertinite macerals under pulverised fuel (pf) combustion conditions. *Organic Geochemistry* 20, 779-788.
- Thompson, K.F.M., 2002. Compositional regularities common to petroleum reservoir fluids and pyrolysates of asphaltenes and kerogens. *Organic Geochemistry* 33, 829-841.
- Thomson, M.A., Kemp, W., Steedman, W., 1984. Pyrolysis and hydrolysis of coal asphaltenes. *Petroleum Preprints Presented at the 188th ACS National Meeting, Philadelphia, Pennsylvania (American Chemical Society – Division of Fuel Chemistry)*. Volume 29, 202-209 (https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/29_6_PHILADELPHIA_08-84_0202.pdf, last accessed on July 23, 2016).
- Tian, H., Cheng, P., Zhou, Q., Xiao, X., Wilkins, R.W.T., 2013. Abnormal elevations of C₃₄ 2 α -methylhopane and C₃₄ 2 α -methylbenzohopane in a Lower Triassic mudstone sample, NW Sichuan Basin. *Organic Geochemistry* 63, 139-144.
- Vairavamurthy, A., Mopper, K., 1987. Geochemical formation of organosulphur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter. *Nature* 329, 623-625.
- van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R.I., 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* 30, 1213-1227.
- van Graas, G., 1986. Biomarker distributions in asphaltenes and kerogens analysed by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 10, 1127-1135.
- van Graas, G., Baas, J.M.A., van de Graaf, B., de Leeuw, J.W., 1982. Theoretical organic geochemistry. 1. The thermodynamic stability of several cholestane isomers calculated by molecular mechanics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2399-2402.

- van Graas, G., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Haverkamp, J., 1981. Kerogen of Toarcian shales of the Paris Basin. A study of its maturation by flash pyrolysis techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2465-2474.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Köstter, J., van der Gaast, S.J., Dekker, M., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2923-2929.
- van Krevelen, D.W., 1993. *Coal: typology, chemistry, physics, constitution* (3rd edition). Elsevier, Amsterdam, 979 pp.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* 38, 719-833.
- Веселиновић, М., Антонијевић, И., Крстић, Б., Мићић, И., Милошаковић, Р., Ракић, Б., Банковић, В., 1970. Основна геолошка карта СФРЈ 1:100000, лист Болевац, К34-8. Савезни геолошки завод, Београд.
- Vu, T.T.A., Horsfield, B., Mahlstedt, N., Schenk, H.J., Kelemen, S.R., Walters, C.C., Kwiatek, P.J., Sykes, R., 2013. The structural evolution of organic matter during maturation of coals and its impact on petroleum potential and feedstock for the deep biosphere. *Organic Geochemistry* 62, 17-27.
- Vu, T.T.A., Sykes, R., Horsfield, B., 2008. Influence of in-situ bitumen on the generation of gas and oil in New Zealand coals. *Organic Geochemistry* 39, 1606-1619.
- Vu, T.T.A., Zink, K.-G., Mangelsdorf, K., Sykes, R., Wilkes, H., Horsfield, B., 2009. Changes in bulk properties and molecular compositions within New Zealand Coal Band solvent extracts from early diagenetic to catagenetic maturity levels. *Organic Geochemistry* 40, 963-977.
- Wang, P., Li, M., Larter, S.R., 1996. Extended hopanes beyond C₄₀ in crude oils and source rock extracts from the Liaohe Basin, N.E. China. *Organic Geochemistry* 24, 547-551.
- Waples, D.W., 1985. *Geochemistry in petroleum exploration*. Springer Netherlands, 232 pp.
- Wei, H., Songnian, L., 1990. A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids. *Organic Geochemistry* 16, 1007-1013.
- Weiss, U., Edwards, J.M., 1980. *The biosynthesis of aromatic compounds*. John Wiley & Sons, New York, 744 pp.
- Wilhelms, A., Larter, S.R., Hall, K., 1994. A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysis alkanes. *Organic Geochemistry* 21, 751-759.
- Wilkins, R.W.T., George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology* 50, 317-361.
- Winkler, J.K., Karow, W., Rademacher, P., 2002. Gas-phase pyrolysis of heterocyclic compounds, part 1 and 2: flow pyrolysis and annulation reactions of some sulfur heterocycles: thiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. A product-oriented study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62, 123-141.
- Wornat, M.J., Mikolajczak, C.J., Vernaglia, B.A., Kalish, M.A., 1999. Detection of benz[f]indene among the pyrolysis products of coal and anthracene. *Energy & Fuels* 13, 1092-1096.
- Xia, Y., Moran, S., Nikonowicz, E.P., Gao, X., 2008. Z-restored spin-echo ¹³C 1D spectrum of straight baseline free of hump, dip and roll. *Magnetic Resonance in Chemistry* 46, 432-435.

- Xia, Y., Zhang, G., 2002. Investigation of mechanisms of formation of biphenyls and benzonaphthothiophenes by simulation experiment. *Science in China Series D* 45, 392-398.
- Xiong, Y., Geng, A., 2000. Carbon isotopic composition of individual *n*-alkanes in asphaltene pyrolysates of biodegraded crude oils from the Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry* 31, 1441-1449.
- Yang, C., Liao, Z., Zhang, L., Creux, P., 2009. Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy & Fuels* 23, 820-827.
- Yao, S., Xue, C., Hu, W., Cao, J., Zhang, C., 2006. A comparative study of experimental maturation of peat, brown coal and subbituminous coal: Implications for coalification. *International Journal of Coal Geology* 66, 108-118.
- Yawanarajah, S.R., Kruege, M.A., 1994. Lacustrine shales and oil shales from Stellarton Basin, Nova Scotia, Canada: organofacies variations and use of polyaromatic hydrocarbons as maturity indicators. *Organic Geochemistry* 21, 153-170.
- Zhang, S., Huang, H., Su, J., Liu, M., Zhang, H., 2014. Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry* 77, 126-139.
- Zhao, J., Liao, Z., Zhang, L., Creux, P., Yang, C., Chrostowska, A., Zhang, H., Graciaa, A., 2010a. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Applied Geochemistry* 25, 1330-1338.
- Zhao, Y., Gray, M.R., Chung, K.H., 2001. Molar kinetics and selectivity in cracking of athabasca asphaltenes. *Energy & Fuels* 15, 751-755.
- Zhao, Y., Hu, H., Jin, L., He, X., Wu, B., 2010b. Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor. *Fuel Processing Technology* 92, 780-786.
- Zhiguang, S., Batts, B.D., Smith, J.W., 1998. Hydrous pyrolysis reactions of sulphur in three Australian brown coals. *Organic Geochemistry* 29, 1469-1485.
- Zubkova, V., Grigoreva, E., Strojwas, A., Czaplicka, M., Prezhdo, V., Pruszkowska, J., 2013. Some aspects of catalytic activity of pyrolyzed coals. *Thermochimica Acta* 569, 78-84.
- Животић, Д., 2008. Петрографске и органско-геохемијске карактеристике мрких угљева из лежишта Источне Србије. Докторска дисертација, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, 193 стр.
- Životić, D., Jovančičević, B., Schwarzbauer, J., Cvetković, O., Gržetić, I., Ercegovac, M., Stojanović, K., Šajnović, A., 2010. The petrographical and organic geochemical composition of coal from the East field, Bogovina Basin (Serbia). *International Journal of Coal Geology* 81, 227-241.

Биографија

Никола Вуковић је рођен 14.02.1983. године у Кладову, у Социјалистичкој Републици Србији. Завршио је Основну школу „Вук Караџић“ у Кладову и Математичку гимназију у Београду. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду уписао је 2002. године. Дипломирао је на геолошком одсеку, смеру за минералогiju и кристалографију, са општим успехом у току студија 9,88. 1. октобра 2007. године одбранио је дипломски рад под насловом „Минералoшке карактеристике топионичке шљаке из техногеног лежишта „Депо шљаке 1“ – Бор“ са оценом 10 на дипломском испиту.

Од децембра 2008. до септембра 2009. године био је запослен као истраживач-приправник на Хемијском факултету Универзитета у Београду, а од октобра 2009. до априла 2011. године као истраживач-приправник у Иновационом центру Хемијског факултета Универзитета у Београду. Од маја 2011. до септембра 2014. године био је запослен као стручни сарадник на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Никола Вуковић

Број индекса: ДХ11/2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Нови приступи у проучавању матурационих промена органске супстанце
хумусних угљева

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 01.08.2016. године

Потпис аутора

Н Вуковић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора: Никола Вуковић
Број индекса: ДХ11/2008
Студијски програм: доктор хемијских наука
Наслов рада: Нови приступи у проучавању матурационих промена
органске супстанце хумусних угљева
Ментори: др Ксенија Стојановић и др Драгана Животић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањења у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора



У Београду, 01.08.2016. године

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Нови приступи у проучавању матурационих промена органске супстанце хумусних угљева

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

Потпис аутора



У Београду, 01.08.2016. године

1. **Ауторство.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.