

**ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЕРОГЕНА И УСЛОВИЯ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ\*****Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная***Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия*

Анализ данных по составу продуктов пиролиза керогена мезозойских углеродистых толщ Русской плиты свидетельствует о закономерной смене механизмов консервации органического вещества в осадках при изменении концентрации органического углерода в породе и существовании концентрационных пределов доминирования этих механизмов. Первоначальное возрастание концентрации  $C_{\text{орг}}$  в породах объясняется тем, что с ростом биологической продуктивности бассейна увеличивается доля органического вещества, избежавшего минерализации. Здесь важную роль играет механизм селективного накопления наиболее устойчивых биохимических компонентов типа алгаенана. Появление сероводорода в первую очередь в поровых водах осадка, затем и в водной толще приводит к возрастанию эффективности сохранения исходного органического вещества за счет осернения. Этот процесс сначала затрагивает липидную, а потом и углеводную фракцию исходного органического вещества.

*Мезозойские отложения, углеродистые толщи, кероген, Русская плита.***KEROGEN: CHEMICAL STRUCTURE AND FORMATION CONDITIONS****D.A. Bushnev and N.S. Burdel'naya**

The available data on the composition of the pyrolysis products of kerogen from the Mesozoic carbonaceous strata of the Russian Plate evidence that changes in the contents of total organic carbon (TOC) lead to a regular change of the mechanisms of organic-matter (OM) conservation in sediments. Each mechanism prevails for particular TOC contents. The initial increase in the TOC content of rocks is accounted for by the fact that the higher is the biologic productivity of the basin, the higher is the portion of nonmineralized organic matter. This is due mainly to the mechanism of selective accumulation of the most stable biochemical components such as algaenan. The appearance of  $H_2S$  first in the pore waters of sediment and then in the water column increases the degree of preservation of initial OM at the expense of its sulfurization. This process runs first in the lipid and then in the carbohydrate fractions of initial OM.

*Mesozoic deposits, carbonaceous strata, kerogen, Russian Plate***ВВЕДЕНИЕ**

Нерастворимая часть органического вещества (ОВ) осадочных пород — кероген является основным источником большинства нефтей и природных газов в геосфере [Конторович и др., 1967; Kerogen..., 1980; Богородская и др., 2005]. Химическая структура керогена определяется несколькими основными факторами. Важнейшие среди них — состав исходного органического вещества и химизм его преобразования в диагенезе. В настоящее время основными считаются три механизма консервации органического вещества в осадке. Исторически первым был рассмотрен механизм консервации ОВ, связанный с протеканием процессов деградации, — распад биогенных полимеров и «случайной» конденсации продуктов их распада в новый геологический полимер — кероген [Larter, Douglas, 1980; Тиссо, Вельте, 1981]. Этот путь накопления органического вещества в осадках называется «деградация/реконденсация». Позже, в связи с изучением механизмов сохранения ОВ в условиях аноксических бассейнов, был предложен и экспериментально подтвержден механизм «природной вулканизации» для липидной фракции исходного органического вещества [Sinninghe Damste et al., 1987; La Londe, 1990], а затем и для углеводной [van Kaam-Peters et al., 1998]. В последние годы был выявлен третий путь накопления ОВ в осадках, названный «селективное сохранение», что обозначает остаточное накопление наиболее устойчивых к факторам диагенеза молекул при деструкции менее устойчивых. Этот механизм наиболее часто рассматривают в связи с накоплением в осадках такого биохимического компонента, как алгаенан [Gelin et al., 1996]. Каждый из этих случаев (если представить его протекание в чистом виде) приводит к формированию совершенно различных керогенов, характеризующихся принципиально отличающимся элементарным составом, набором основных структурных фрагментов и способами их сочленения. Эти керогены будут характеризоваться различным углеводородным потенциалом и основным направлением катагенетического преобразования.

\* Статья планировалась к публикации в спецномере, посвященном 75-летию академика А.Э. Конторовича.

## УГЛЕРОДИСТЫЕ ТОЛЩИ

Интерес к углеродистым толщам обусловлен несколькими основными причинами. Во-первых, толщи могут представлять непосредственный интерес в виде источника минерального сырья, например, горючих сланцев. Во-вторых, углеродистые толщи, при условии соответствующего катагенеза, могут являть собой примеры великолепных нефтематеринских отложений. Наконец, изучение керогена углеродистых толщ важно для наилучшего понимания условий своего формирования, поиска наиболее благоприятных для накопления высоких концентраций  $C_{\text{орг}}$  обстановок. Объектами проведения наших исследований стал ряд углеродистых толщ Русской плиты: горючие сланцы средневожского возраста, битуминозные сланцы нижнего мела, углеродистый горизонт оксфордского возраста. Кроме того, нами проанализированы опубликованные данные по ряду других, хорошо изученных углеродистых толщ, прежде всего, это кимериджская глинистая формация, ставшая модельной для европейских исследователей.

### ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Комплекс химико-аналитических методов, использованных нами для исследования условий накопления, состава и строения ископаемого органического вещества, включал в себя определение концентрации  $C_{\text{орг}}$  в породе, экстракцию из нее битумоида хлороформом в аппарате Сокслета, выделение керогена методом кислотной деминерализации.

Анализ битумоида выполнялся следующим образом: методом жидкостной хроматографии битумоид после отделения асфальтенов разделялся на насыщенную, ароматическую и полярную фракции. После добавления насыщенного и ароматического внутренних стандартов, в качестве которых применялись синтезированные нами 3-метил-6,6-дидейтериотрикозан и 2,3-диметил-5-(1',1'-дидейтериооктадецил)-тиофен, насыщенная фракция анализировалась методами ГЖХ и ХМС, а ароматическая только ХМС методом. Для изучения серосвязанных углеводородных структур, входящих в полярную фракцию битумоида, для избранных образцов были выполнены эксперименты по восстановительному обессериванию на свежеприготовленном Ni-Ренея.

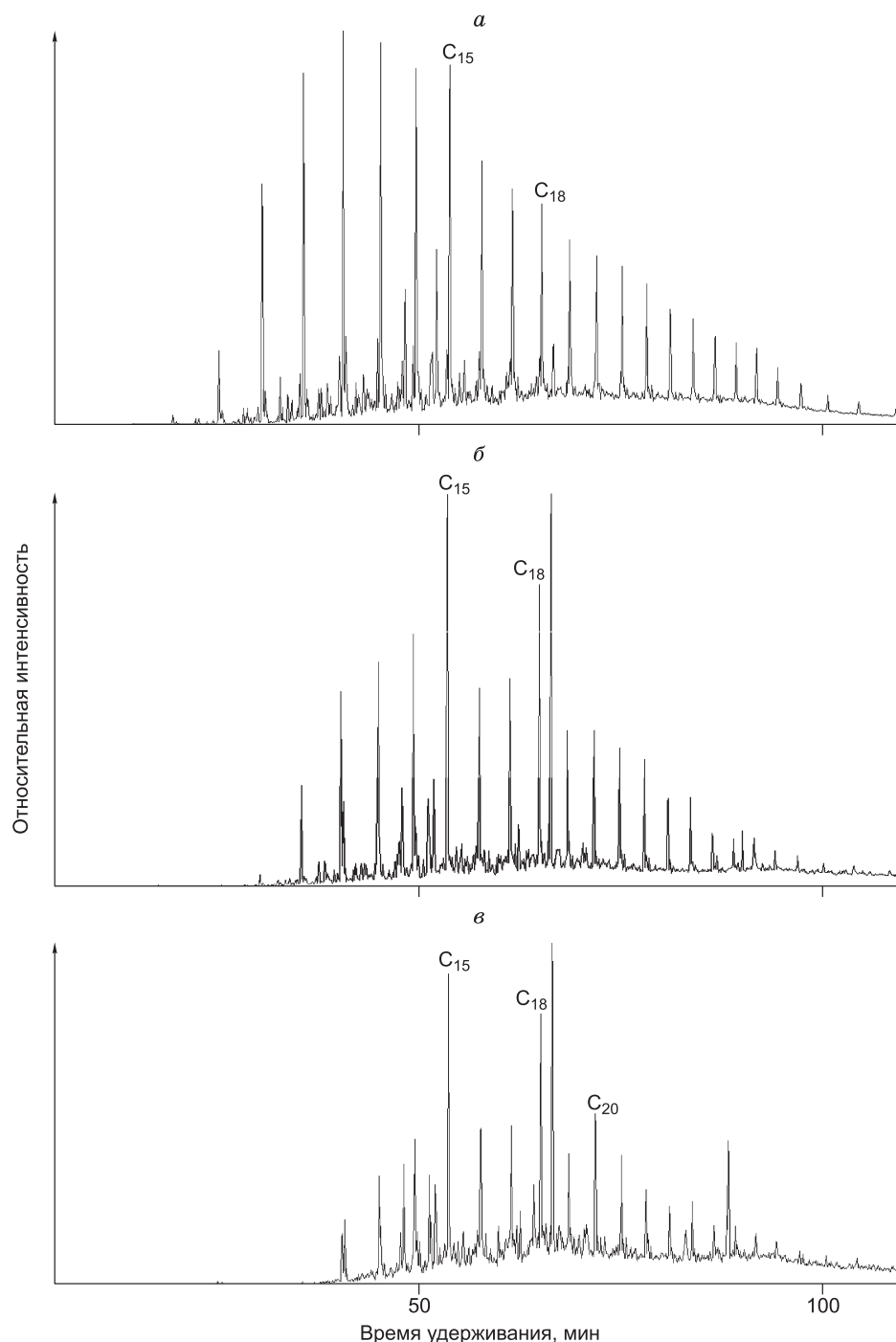
Кероген, охарактеризованный результатами элементного анализа на С, Н, N,  $S_{\text{орг}}$  и О, подвергался пиролитическому анализу по принятой нами схеме: навеска керогена (в пересчете на углерод около 100 мг) разлагалась при температуре 410 °С в потоке газообразного азота, а выносимые газом продукты пиролиза улавливались хлороформом, охлажденным до 0 °С. Полученный раствор непосредственно анализировался методом хромато-масс-спектрометрии, что давало возможность изучить состав тех летучих компонентов пиролизата, потеря которых неизбежна при отгонке хлороформа. После отгонки последнего пиролизат разделялся методом жидкостной хроматографии, при этом из него выделялась алифатическая и ароматическая фракции. После добавления внутренних стандартов фракции анализировались методом ХМС.

### КЕРОГЕН ОТЛОЖЕНИЙ АНОКСИЧЕСКИХ БАССЕЙНОВ

Изучение керогена аноксических бассейнов представляет большой интерес в связи с решением принципиального вопроса о значении сероводородного заражения наддонных вод для накопления органического вещества в осадках. Прежде всего, несколько слов о самой диагностике палеосероводородного заражения наддонных вод. Наиболее надежными биомаркерами аноксии фотического слоя вод палеобассейна являются производные изорениератена — арилкаротиноида, входящего в состав зеленых серных бактерий рода *Chlorobiaceae*, а также родственных ему арилкаротиноидов других серных бактерий [Summons, Powell, 1987; Sinninghe Damsté et al., 1993]. Эта надежность обусловлена узкой экологической специализацией бактерий продуцентов арилкаротиноидов, ведь они обитают только в фотическом слое вод, зараженных сероводородом.

Нам удалось установить наличие производных арилкаротиноидов, которые содержатся в битумоиде в виде свободных углеводородов ароматической фракции и сернистых производных в составе полярной фракции битумоида для горючих сланцев средневожского (титонского) возраста и нижнемеловых битуминозных сланцев Русской плиты [Бушнев, 2005; Бушнев, Бурдельная, 2008].

С тех пор, как было доказано [Sinninghe Damsté et al., 1989], что образование сероорганических соединений ОВ осадочных пород напрямую связано с раннедиагенетическим взаимодействием восстановленных форм серы и функционально насыщенных соединений липидной фракции исходного ОВ, интерес к сернистым производным углеводородов, в том числе и битумоида, значительно возрос. Мощнейшим методом их исследования является восстановительное обессеривание с использованием в качестве источника атомарного водорода свежеприготовленного Ni-Ренея [Sinninghe Damsté et al., 1990]. Полученные нами результаты качественного и количественного анализов указывают на то, что процесс раннедиагенетического осернения липидной фракции органического вещества играл важнейшую роль в накоплении горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции [Бушнев, Бурдельная, 2008]. В пользу этого вывода свидетельствует обнаружение достаточно высоких концентраций серосвязанных *n*-алканов, изопреноидов, полициклических биомаркеров, выделившихся в виде углеводородов после каталитического обессеривания полярной фракции битумоида.



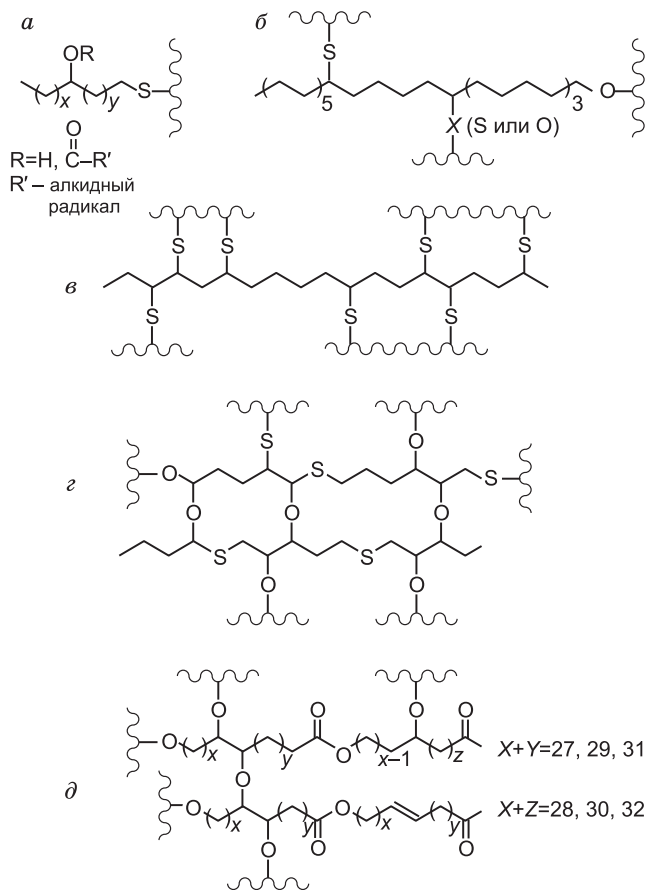
**Рис. 1. Масс-фрагментогаммы, построенные по иону с  $m/z$  111 (2-метил-5-*n*-алкилтиофены).**

Ароматическая фракция: *а* — продуктов сухого пиролиза керогена К-1/3/2, *б* — термобитума, полученного при автоклавировании Ибского горючего сланца в автоклаве при 275 °С, *в* — продуктов проточного пиролиза керогена К-1/3/2 в среде бензола высокого давления, отобранного при 300—325 °С.

Вхождение липидных углеводородных структур в состав полярной фракции битумоида в виде сернистых производных может подтверждать и то, что аналогичным образом они структурно связываются с матрицей керогена исследуемых отложений. Пиролитическое разложение керогена — гораздо менее селективный метод изучения химической структуры по сравнению с восстановительным обессериванием на Ni-Ренея. Тем не менее результаты пиролитического изучения керогена средневожских горючих сланцев показали значимое включение липидных фрагментов в состав керогена за счет серосвязывания. Об этом факте свидетельствует образование при пиролизе керогена высоких концентраций *n*-алкильных производных тиофена, в частности гомологических рядов 2-*n*-алкилтиофена и 2-*n*-алкил-5-метилтиофе-

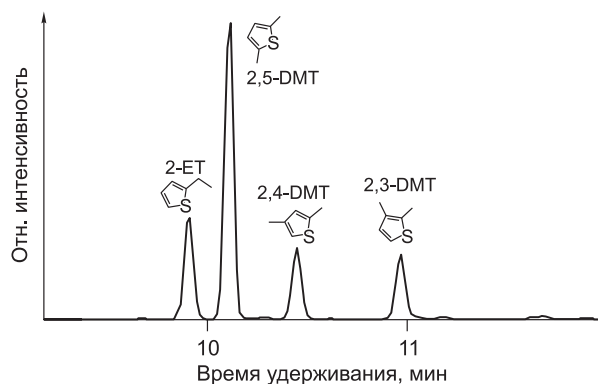
**Рис. 2. Химическое строение ряда гипотетических фрагментов керогена.**

*a* —  $\alpha$ -серосвязанный *n*-алкильный фрагмент [Gelin et al., 1998], *б* — *n*-алкильный фрагмент, осерненный в средней части цепи [Gelin et al., 1995], *в* — полисеросвязанный *n*-алкильный фрагмент [Бушнев, Бурдельная, 2003], *г* — структура, образующаяся при осернении моносахаридов [van Dongen et al., 2003], *д* — структура алгаенана — липидоподобного компонента ряда морских и пресноводных водорослей [Blokker et al., 1998].



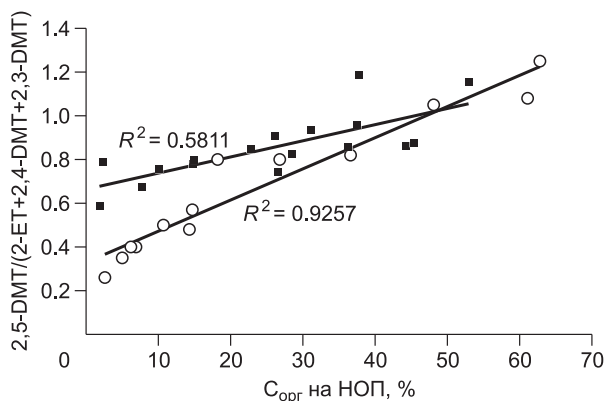
на. Количественная оценка выхода суммы указанных гомологических рядов *n*-алкилтиофенов не дает возможность продемонстрировать зависимость их выхода от концентрации  $C_{орг}$  в исходной породе. Можно практически однозначно идентифицировать рост осерненности липидных фрагментов керогена при переходе от низко- к среднеуглеродистым разностям. Пиролиз — это процесс неселективного разрушения макромолекулярной матрицы керогена. *n*-Алкильные цепи, являющиеся структурной основой обсуждаемых *n*-алкилтиофенов, подвергаются при пиролизе радикально-цепной деструкции, которая приводит к выравниванию концентраций четных и нечетных соединений (рис. 1). Отсюда следует невозможность уверенной диагностики структур, ставших основой для образования изучаемых фрагментов керогена. Проведение пиролиза в более мягких условиях, желательнее при подавлении радикально-цепных процессов, даст возможность такого определения. Термическое разложение керогена средневожского горячего сланца в условиях находящегося под высоким (150 атм) давлением бензола показало, что среди 2-*n*-алкилтиофенов, образующихся при относительно невысоких температурах опыта, доминируют четные гомологи состава  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ , а среди 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов преобладают соединения состава  $C_{15}$ ,  $C_{18}$  и  $C_{20}$  [Бушнев и др., 2005]. Аналогичные результаты были получены нами при изучении состава ароматической фракции термобитума, образовавшегося при автоклавировании с добавлением воды горячего сланца Сысольского сланценосного района [Бушнев и др., 2004]. Здесь также фиксируется доминирование  $C_{14}$  и  $C_{16}$  гомологов среди 2-*n*-алкилтиофенов и  $C_{15}$ ,  $C_{18}$  гомологов среди 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов. Предлагаемая [Gelin et al., 1998] схема термодеструкции  $\alpha$ -серосвязанной *n*-алкильной цепи, продуцирующей при пиролизе 2-*n*-алкилтиофены, требует сохранения длины углеводородной цепочки с учетом вхождения части ее атомов в формирующийся тиофеновый цикл (рис. 2, *a*). Полученные данные нельзя однозначно трактовать как свидетельство присутствия серосвязанных *n*-алкильных фрагментов именно с указанными длинами цепи. В работе Ф. Гелина с коллегами [Gelin et al., 1995] приводится схема термического распада серосвязанного *n*-алкильного фрагмента, осерненного в середине цепи. В этом случае длина цепи формирующегося тиофена закономерно связана с положением заместителя, в свою очередь, однозначно определяемого положением исходной функциональной группы (см. рис. 2, *б*).

Образование моносернистых продуктов пиролиза не требует для своего формирования наличия более чем одного атома серы, связанного с липидным фрагментом. Однако на практике в некоторых случаях наблюдается создание гомологических рядов бисернистых производных, например, битиофенов. Впервые их идентифицировали в уникальном по сернистости керогене Орбану (юра, Франция) [van Kaam-Peters, Sinnighe Damsté, 1997]. Данные соединения преобладают в образцах, характеризующихся значениями атомного отношения  $S_{орг}/C$ , превышающих 0.04, т.е. в керогене II-S типа [Org, 1986]. Нами была впервые предложена схема конкурентного образования 2-*n*-алкилтиофенов и 2,2'-битиофенов в ходе пиролиза сернистого керогена средневожских горячих сланцев Русской плиты [Бушнев, Бурдельная, 2003]. Дальнейшие эксперименты, на материале вулканизированного серой полибутадиена, подтвердили правильность отнесения битиофенов к продуктам деструкции полисеросвязанной *n*-алкильной цепи [Бушнев, 2007]. Все это дало возможность констатировать наличие полисеросвязанных *n*-алкильных фрагментов в структуре керогена по наличию 2,2'-битиофенов в продуктах его пиролиза (см. рис. 2, *в*).



**Рис. 3. Масс-фрагментограмма нефракционированного пиролизата керогена V-1/5/3, построенная по сумме 97 + 98 + 111 + 112 фрагментарных ионов, отражающая распределение тиофенов C<sub>2</sub>-замещения.**

2,5-DMT — 2,5-диметилтиофен, 2-ET — 2-этилтиофен, 2,4-DMT — 2,4-диметилтиофен, 2,3-DMT — 2,3-диметилтиофен.



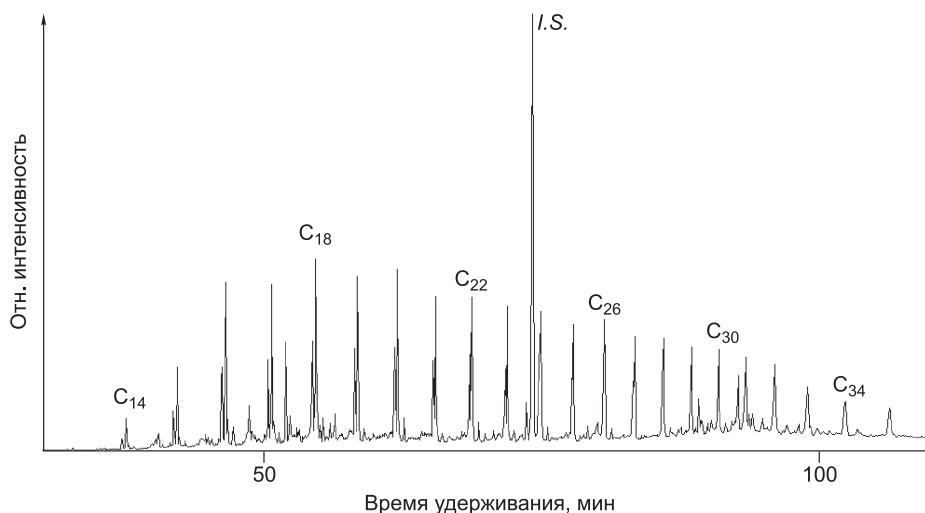
**Рис. 4. Зависимость отношения 2,5-DMT/(2-ET+2,4-DMT+2,3-DMT) от величины содержания C<sub>орг</sub> в нерастворимом остатке породы (НОП).**

Квадраты — отложения J<sub>2</sub>v<sub>2</sub> Русской плиты, кружки — киммериджская глинистая формация, по [van Kaam-Peters et al., 1998].

R<sup>2</sup> — коэффициент корреляции.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что присутствие серосвязанных производных липидной фракции исходного органического вещества в структуре керогена достаточно надежно подтверждается путем изучения состава продуктов пиролиза керогена. В ряде случаев удается определить или тип присоединения *n*-алкильной цепи к матрице, или присутствие в керогене полисеросвязанных *n*-алкильных фрагментов.

Результаты изучения пород киммериджской глинистой формации, впервые опубликованные в работе [van Kaam-Peters et al., 1998], показали, что не только липиды, но и углеводы могут сохраняться в осадках за счет взаимодействия с восстановленными формами серы. Для диагностики полисеросвязанных углеводородных структур керогена есть надежный критерий, определяющий характер распределения короткоцепочечных алкилтиофенов в продуктах пиролиза керогена (рис. 3). Его суть очень проста: моносахаридные звенья основаны на замещенной спиртовыми, кето- и альдегидными группами *n*-алкильной цепочке состава C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>. Поэтому и в продуктах термодеструкции их производных будут обязательно присутствовать данные цепочки, являющиеся не продуктами распада более длинных углеводородных фрагментов, а имеющие генетически обусловленные размеры (см. рис. 2, з). В частности, 2-метилтиофен и 2,5-диметилтиофен, согласно данным [van Dongen et al., 2003], могут быть одними из основных продуктов пиролиза полисеросвязанных углеводородных структур керогена. Позже процесс осернения углеводов удачно



**Рис. 5. Масс-фрагментограмма алифатической фракции продуктов пиролиза керогена КШ-1/10, построенная по сумме 55 и 57 фрагментарных ионов. C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub> и др. — пары пиков *n*-алкен-1/*n*-алкан, I.S. — внутренний стандарт.**

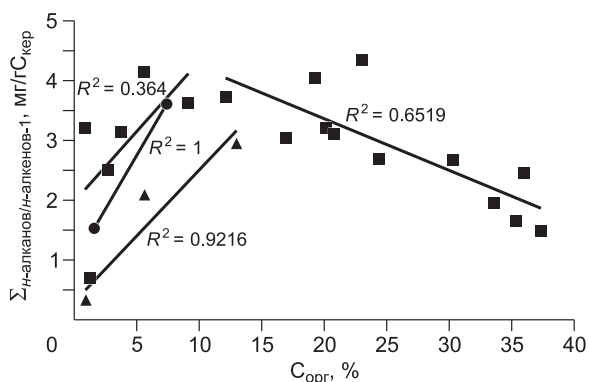
**Рис. 6. Зависимость выхода суммы *n*-алканов/*n*-алкенов-1 при пиролизе керогена от содержания  $C_{орг}$  в исходной породе.**

Квадраты — отложения  $J_3V_2$ , кружки —  $K_1a$ , треугольники —  $J_3ox$ .

смоделировали в лабораторных условиях [Moers et al., 1988; Kok et al., 2000; van Dongen et al., 2003]. Более того, химическое строение образующихся при осернении углеводов структур было также детально изучено [van Dongen et al., 2003]. Наши результаты, полученные на материале средневолжских горючих сланцев Русской плиты, показали неплохую сходимость с результатами, опубликованными для кимериджской глинистой формации [van Kaam-Peters et al., 1998; Бушнев, Бурдельная, 2003, 2007] (рис. 4). Из представленных данных следует, что процесс осернения углеводов в наибольшей степени сказался на формировании наиболее углеродистых разностей горючих сланцев. Как верно подметила О.К. Баженова (устное обсуждение), этот факт неизбежно повлияет на процессы нефтегазообразования, что, прежде всего, может выразиться в изменении условий первичной эмиграции УВ флюидов из высокоуглеродистых разностей пород. Несомненно, что включение в структуру керогена короткоцепочечных углеводородных фрагментов окажет значимое влияние и на фазовый состав образующегося УВ флюида.

Пиролиз керогена приводит к образованию гомологических рядов *n*-алканов и *n*-алкенов-1. Их образование при пиролизе происходит при радикально-цепном распаде длинноцепочечных *n*-алкильных фрагментов керогена. Сопутствующее этому процессу диспропорционирование *n*-алкилрадикалов обуславливает равномерное распределение четных и нечетных гомологов соединений данных классов (рис. 5). Какие же длинноцепочечные *n*-алкильные фрагменты присутствуют в керогене, и каковы механизмы их включения в состав макромолекулярной матрицы? Работы последних лет свидетельствуют о том, что такой биохимический компонент ряда морских и пресноводных микроводорослей, как алгаенан, может в значительной мере влиять на масштабы накопления органического вещества в осадках. Несмотря на низкое содержание в составе исходного органического вещества, этот биоконтакт способен селективно сохраняться в осадках, прежде всего, за счет устойчивости к процессам гидролиза и, следовательно, бактериального разрушения [Gelin et al., 1997; Blokker et al., 1998]. Последнее объясняется его химическим строением, а именно наличием длинноцепочечных *n*-алкильных фрагментов, соединенных между собой простыми и сложными эфирными связями (см. рис. 2, е).

Количественный анализ выхода суммы *n*-алканов и *n*-алкенов-1 при пиролизе керогена, выполненный для отложений кимериджской глинистой формации, показал снижение их концентрации с ростом содержания  $C_{орг}$  в исходной породе [van Kaam-Peters et al., 1998]. Это четко перекликается с предполагаемым для алгаенана механизмом остаточного накопления (selective preservation pathway) в осадках. Нами были получены данные по содержанию суммы *n*-алканов и *n*-алкенов-1 в большом числе образцов из различных углеродистых толщ. Для керогенов средневолжских отложений оказалось характерным снижение выхода свободных *n*-алкильных структур при пиролизе с ростом концентрации органического углерода в исходной породе. Этот факт говорит о том, что при накоплении наиболее высокоуглеродистых разностей средневолжских горючих сланцев вклад алгаенановых фрагментов в состав керогена не был решающим [Бушнев, Бурдельная, 2003, 2008] (рис. 6). При этом в области концентраций 0–10 %  $C_{орг}$  фиксируется значительный рост суммы *n*-алканов/*n*-алкенов-1. Рассмотрение данных по другим мезозойским углеродистым толщам Русской плиты показало, что здесь наблюдается рост выхода суммы *n*-алканов и *n*-алкенов-1 при пиролизе керогена с ростом  $C_{орг}$  в исходной породе [Бушнев, 2005; Бушнев и др., 2006]. При этом концентрации  $C_{орг}$  не превышают 12 %, т. е. эффективность механизма селективного накопления наиболее устойчивых компонентов исходного ОВ весьма высока при условии отсутствия среды, благоприятной для консервации органического вещества за счет осернения.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшим результатом этих исследований является вывод о том, что изменения содержания  $C_{орг}$  в породе углеродистых толщ сопровождаются сменой доминирующих механизмов консервирования органического углерода в ископаемых осадках. Возможно, что механизм селективного накопления наиболее устойчивых биохимических компонентов исходного ОВ играет наиболее значимую роль в начальном диапазоне (примерно до 10 %  $C_{орг}$ ). Отсюда следует, что при относительно невысоких концентрациях  $C_{орг}$  в осадках фактор первичной биологической продуктивности должен играть ключевую роль в накоплении ископаемого органического вещества. Масштабы накопления  $C_{орг}$  возрастают при условии превы-

шения первичной биологической продукции над темпом разложения исходного ОВ в водной толще и осадке. Это разложение сопровождается в изученных бассейнах появлением сероводорода сначала в поровых водах осадка (оксфордский углеродистый горизонт), затем в наддонных, вплоть до фотического слоя водах бассейна (средневожжские и аптские отложения). Наличие сероводорода, начиная с момента его появления, приводит к повышению эффективности консервации органического вещества в осадках за счет его осернения. Здесь также фиксируется определенная стадийность. На начальном этапе осернение затрагивает преимущественно липидную фракцию исходного ОВ. Дальнейшее повышение эффективности осернения приводит к вовлечению в этот процесс углеводной фракции, что неизбежно сказывается на соотношении длинно- и короткоцепочечных *n*-алкильных фрагментов керогена.

Работа была выполнена при содействии гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых № 951.2007.5.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И.** Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005, 254 с.

**Бушнев Д.А.** Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: органическая геохимия // Литология и полезные ископаемые, 2005, № 1, с. 25—34.

**Бушнев Д.А.** Алкилированные 2,2'-битиофены и 2-фенилтиофены в составе продуктов пиролиза высокосернистого керогена // Нефтехимия, 2007, т. 47, № 3, с. 184—192.

**Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.** Сероорганические соединения верхнеюрской сланценосной толщи Сысольского района // Нефтехимия, 2003, т. 43, № 4, с. 256—265.

**Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.** Органическое вещество и условия накопления кашпирских горючих сланцев // Геохимия, 2008, № 10, с. 1037—1050.

**Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С.** Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // Нефтехимия, 2004, т. 44, № 6, с. 1—13.

**Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Савельев В.С.** Продукты термотрансформации керогена горючего сланца в условиях проточного пиролиза в среде бензола // Геохимия, 2005, № 11, с. 1238—1245.

**Бушнев Д.А., Щепетова Е.В., Льюров С.В.** Органическая геохимия оксфордских высокоуглеродистых отложений Русской плиты // Литология и полезные ископаемые, 2006, № 5, с. 475—488.

**Конторович А.Э., Парпарова Г.М., Трушков П.А.** Метаморфизм органического вещества и некоторые вопросы нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности) // Геология и геофизика, 1967 (2), с. 16—29.

**Тиссо Б., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 504 с.

**Blokker P., Schouten S., van den Ende H., de Leeuw J., Hatcher P.G., Sinninghe Damste J.S.** Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum* // Org. Geochem., 1998, v. 29, № 5—7, p. 1453—1468.

**van Dongen B.E., Schouten S., Baas M., Geenevasen J.A.J., Sinninghe Damste J.S.** An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates // Org. Geochem., 2003, v. 34, p. 1129—1144.

**Gelin F., Sinninghe Damste J.S., Harrison W.N., Maxwell J.R., de Leeuw J.W.** Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy): III. Stratigraphic changes in the molecular structure of kerogen in a single marl bed as revealed by flash pyrolysis // Org. Geochem., 1995, v. 23, № 6, p. 555—566.

**Gelin F., Boogers I., Noordeloos A.A.M., Sinninghe Damste J.S., Hatcher P.G., de Leeuw J.W.** Novel, resistant microalgal polyethers: an important sink of organic carbon in the marine environment? // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, № 7, p. 1275—1280.

**Gelin F., Boogers I., Noordeloos A.A.M., Sinninghe Damsté J.S., Riegman R., de Leeuw J.W.** Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: geochemical implications // Org. Geochem., 1997, v. 26, № 11/12, p. 659—675.

**Gelin F., Kok M.D., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S.** Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina* // Org. Geochem., 1998, v. 29, p. 1837—1848.

**van Kaam-Peters H.M.E., Sinninghe Damsté J.S.** Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: palaeoenvironmental implications // Org. Geochem., 1997, v. 27, p. 371—397.

**van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Köster J., Sinninghe Damsté J.S.** Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, v. 62, p. 3259—3284.

**Kerogen:** insoluble organic matter from sedimentary rocks / Ed. B. Durand. Paris, Technip, 1980, 520 p.

**Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damste J.S.** Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64, p. 2689—2699.

**La Londe R.T.** Polysulfide reactions in the formation of organosulfur and other organic compounds in the geosphere // *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, 1990, ACS Symposium Series 429, p. 68—82.

**Larter S.R., Douglas A.G.** Melanoidins-kerogen precursors geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 2087—2095.

**Moers M.E.C., de Leeuw J.W., Cox H.C., Schenck P.A.** Interaction of glucose and cellulose with hydrogen sulphide and polysulphides // *Org. Geochem.*, 1988, v. 13, № 4—6, p. 1087—1091.

**Orr W.L.** Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils // *Org. Geochem.*, 1986, v. 10, p. 499—516.

**Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W., Kock-van Dalen A.C.** The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. I A study of Rozel Point Oil (USA) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, № 9, p. 2369—2391.

**Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A.** Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 1343—1355.

**Sinninghe Damsté J.S., Eglinton T.I., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W.** Characterisation of organically-bound sulfur in high-molecular-weight sedimentary organic matter using flash pyrolysis and Raney Ni desulfurisation // *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, ACS Symp., 1990, Ser. 429, p. 486—528.

**Sinninghe Damsté J.S., Wakeham S.G., Kohnen M.E.L., Hayes J.M., Leeuw J.W.** A 6000-year sedimentary molecular record of chemocline excursion in the Black Sea // *Nature*, 1993, v. 362, p. 827—829.

**Summons R.E., Powell T.G.** Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, p. 557—566.

*Рекомендована к печати 26 декабря 2008 г.  
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию  
17 сентября 2008 г.*