



Геохимия органического вещества аноксических бассейнов

Д. А. Бушнев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
boushnev@geo.komisc.ru

Рассмотрены особенности влияния палеоаноксических событий на накопление органического вещества в углеродистых морских отложениях. Производные арилкаротиноидов, обнаруженные в составе битумоидов верхнеюрских горючих сланцев Русской плиты, доманиковых отложений Печорского бассейна, других толщ, свидетельствуют об аноксии фотического слоя вод палеобассейнов. Растворенный сероводород вступает во взаимодействие с липидами и углеводами исходного органического вещества, формируя широкий спектр растворимых и высокомолекулярных сернистых соединений. Анализ состава продуктов пиролиза сернистого керогена юрских горючих сланцев свидетельствует о значительной доле осерненных сахаров в его структуре, а также о формировании полисеросвязанных *n*-алкильных фрагментов. Структура керогена доманиковых отложений насыщена серосвязанными липидными фрагментами.

Ключевые слова: аноксия, диагенез, природная вулканизация, биомаркеры, кероген.

Anoxic basins organic matter geochemistry

D. A. Bushnev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktvykar

The paleo-anoxic events influence on the accumulation of organic matter in carbonaceous marine sediments is considered. Aryl carotenoids derivatives found in bitumoids of the Upper Jurassic oil shales of the Russian Plate, Domanik deposits of the Pechora Basin, and other sequences indicate the photic zone anoxia of paleobasin waters. Dissolved hydrogen sulfide interacts with lipids and carbohydrates of the original organic matter and forms a wide range of soluble and high-molecular sulfur compounds. The analysis of the pyrolysis products composition of Jurassic oil shale sulfur-rich kerogen indicates a significant proportion of sulfur bound sugars in structure, as well as the formation of polysulfur bound *n*-alkyl fragments. The Domanik deposits kerogen structure is rich in sulfur bound *n*-alkyl fragments, producing a lot of *n*-alkylthiophenes and benzothiophenes under pyrolysis.

Keywords: anoxia, diagenesis, natural vulcanization, biomarkers, kerogen.

Органическая геохимия как отрасль знания зародилась в 30-х годах XX века с открытия А. Трэйбсом порфиринов в нефти. Эти соединения стали первыми известными биомаркерами, то есть веществами, маркирующими вклад отмерших живых организмов в состав ископаемых осадков. Бурное развитие аналитической техники в последующие десятилетия, прогресс в исследованиях в области биохимии и органической химии, а значит и в химии ископаемого органического вещества (ОВ) и нефтей, привели к вовлечению в спектр исследований большого числа других биомаркеров, прежде всего углеводородов нормального, изопреноидного и полициклического строения [10, 11]. Их применение ныне вполне рутинно при региональных и поисковых работах на нефть и газ. Биомаркеры дают генетическую информацию о составе исходного ОВ и важные сведения для реконструкции его термической истории в породах.

Существующие в настоящее время аноксические бассейны классифицированы в работе [17]. В современном мировом океане обстановки, когда сероводород присутствует в наддонных водах, встречаются нечасто, а основных причин возникновения аноксии две. Это высокая первичная биопродуктивность, характерная для зон, например, апвеллинга, и стратификация водной толщи. Затруднения вертикального переме-

шивания вод могут вызываться либо термоклином, либо галоклином. Самым известным примером аноксического бассейна является Черное море, или, с греческого, Понт Эвксинский, поэтому аноксические обстановки иногда называют эвксинскими. Сам сероводород образуется за счёт окисления ОВ под действием бактерий сульфатредуктов.

Палеоаноксические события и их диагностика

Проблема, широко обсуждавшаяся геохимиками и другими специалистами по осадочным породам, — это вопрос диагностики палеоаноксических событий. Исследования современных обстановок аноксидных бассейнов показали, что в определённых условиях в водах этих бассейнов начинают развиваться зелёные серные бактерии — преимущественно семейства *Chlorobiaceae* [16]. Основа их биохимии — это процесс фотосинтеза с использованием в качестве донора водорода не воды, а сероводорода (рис. 1).

Обычные глубины обитания *Chlorobiaceae* 80–120 м, при условии, что на этих глубинах есть сероводород и минимальное, но достаточное количество света. Понятно, что освещённость на такой глубине очень низка, поэтому в улавливании света принимают уча-



В кислородной зоне: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} > [\text{CH}_2\text{O}] + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

В аноксидной зоне: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} > [\text{CH}_2\text{O}] + 2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Рис. 1. Глубинное положение фотической зоны аноксии и основные реакции фиксации углерода за счёт фотосинтеза в кислородной и аноксидной зонах

Fig. 1. The depth of the anoxia photic zone and main reactions of carbon fixation due to photosynthesis in the oxygen-rich and anoxic zones

стие специальные полинепредельные арилкаротиноиды. К ним относятся изорениератен, палеорениератен, рениерпурпурин и др. [20, 21]. Эти вещества попадают в осадок вместе с другим органическим веществом и минеральными составляющими. И самое главное для нас, продукты их диагенеза и термического преобразования становятся биомаркерами обста-

новок аноксии фотического слоя вод. Их концентрации в ископаемом ОВ могут быть очень велики. Например, в битумоиде доманиковых отложений Волго-Урала содержание производных свидетелей аноксии достигает 6–8 % [12].

Исследования геохимии органического вещества верхнеюрских горючих сланцев и раннемеловых битуминозных сланцев Русской плиты, доманиковых отложений Печорского бассейна показали, что в битумоиде, выделенном из образцов пород данных объектов, присутствует широкий спектр углеводов — производных арилкаротиноидов (рис. 2).

Ещё одной важной характеристикой, существенной для диагностики палеоаноксии фотического слоя, производных арилкаротиноидов из бактерий семейства *Chlorobiaceae*, является утяжеленный изотопный состав углерода, его обогащение изотопом ^{13}C , что связано с особенностями протекания их фотосинтеза [22]. Впервые результаты исследования состава производных арилкаротиноидов, а также изотопного состава их углерода в битумоидах доманиковых отложений были представлены совсем недавно (табл. 1).

Полученные результаты позволили однозначно зафиксировать факт аноксического события фотического слоя в стратотипических разрезах доманика и представить для дискуссии палеогидрологическую модель доманикового бассейна (рис. 3), являющуюся одной из вполне типичных для известных к настоящему времени обстановок формирования устойчивого сероводородного заражения наддонных вод [17] и не противоречащей существующим представлениям о палеогеографических особенностях бассейна.

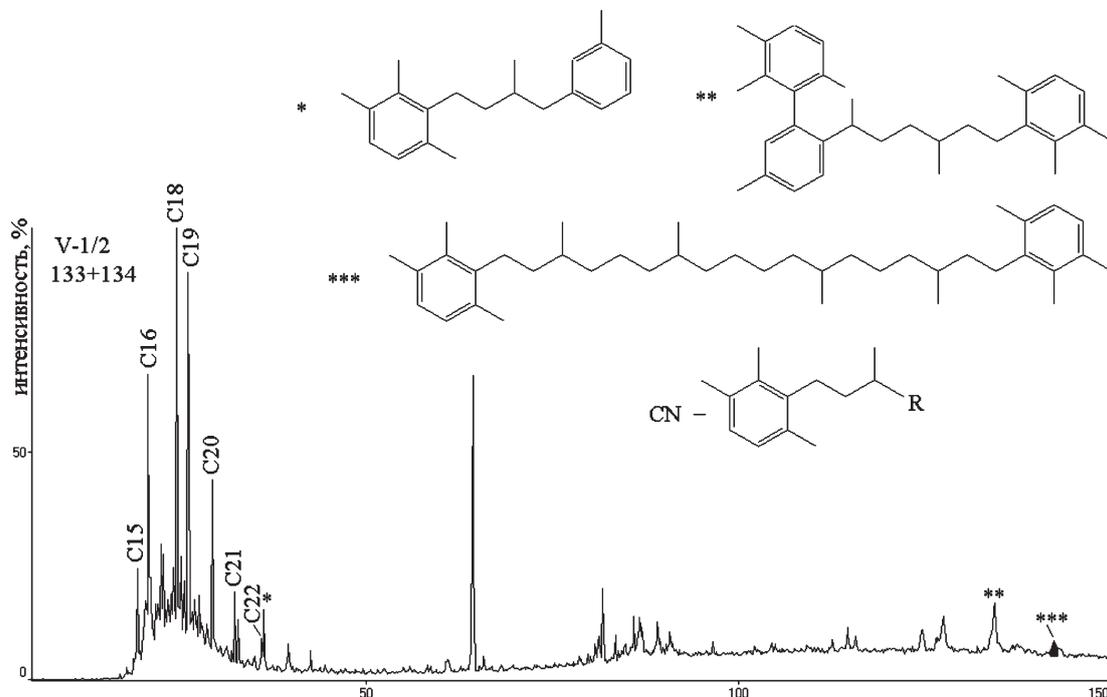


Рис. 2. Масс-фрагментограмма, построенная по сумме ионов 133+134, характерных для производных изорениератена ароматических фракций битумоида породы верхнеюрского возраста — обнажение Вазью, Сысольский сланцевосный район; CN — число атомов углерода в моноароматических производных; * — диароматическое производное состава C_{21} ; ** — триароматическое производное изорениератена состава C_{40} ; *** — изорениератан

Fig. 2. 133+134 ions mass-fragmentogram of characteristic of isorenieratene derivatives of aromatic fractions of bitumoid from Upper Jurassic rocks — the Vazhyu outcrop, Sysola shale-bearing region; CN — number of carbon atoms in monoaromatic derivatives; * — diaromatic derivative of the C_{21} composition; ** — triaromatic derivative of isorenieratene C_{40} composition; *** — isorenieratane



Таблица 1. Изотопный состав углерода производных арилкаротиноидов битумоида пород доманика из разрезов по р. Чуть, $\delta^{13}\text{C}$, ‰ [6]

Table 1. Carbon isotope composition of arylcarotenoids derivatives of bitumen from Domanik rocks from sections along the Chut River, $\delta^{13}\text{C}$, ‰ [6]

| Структура / Structure | Чуть 3-14-2 Chut 3-14-2 | Чуть 2-34 Chut 2-34 |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|
| | -16.7 | -17.7 |
| | -17.3 | -16.0 |
| | -15.7 | -15.6 |
| | -17.8 | -22.0 |
| | -17.6 | -15.6 |
| | -14.1 | -13.6 |
| | -15.8 | -13.6 |

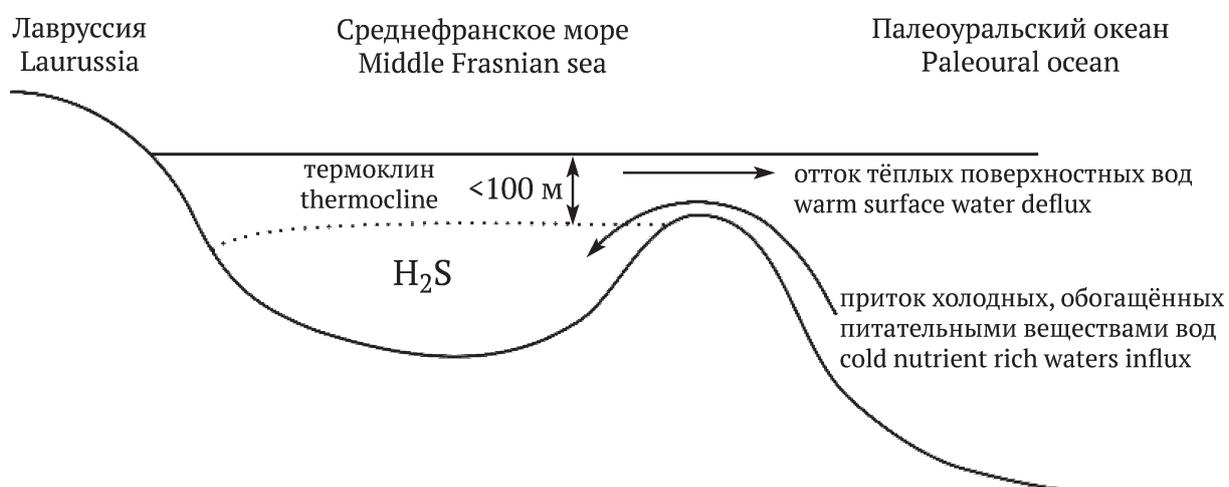


Рис. 3. Возможная для доманика Тимано-Печорского бассейна схема циркуляции вод палеобассейна [6]

Fig. 3. A possible paleobasin waters circulation scheme for the Domanik of the Timan-Pechora basin [6]

Реакции сероводорода с органическим веществом молодых осадков

В классическом труде Б. Тиссо и Д. Вельте «Образование и распространение нефти», увидевшем свет в 1978 году, рассматривалось несколько основных механизмов накопления органического вещества — это прямое наследование наиболее устойчивых структур липидной природы и реакции деградации-реконденсации для более химически лабильных компонентов [13]. Факт присутствия в осадках органически связанной серы был известен, но её состав и химические особенности ещё совсем недавно вообще не были исследованы [9].

Аноксические обстановки предполагают наличие свободного сероводорода и полисульфидов в поровых водах молодого осадка и наддонных водах. Взаимодействие биохимических компонентов исходного органического вещества и сероводорода, а также других форм серы в низших степенях окисления — это именно тот механизм, который приводит к формированию *органической серы*. В настоящее время четко, в том числе и путём лабораторного моделирования, установлено, что в реакции с сульфидом водорода и полисульфидами вступают липиды, имеющие карбонильные группы и кратные связи (рис. 4). Механизм получил название «природная вулканизация» по аналогии с вулканизацией каучука при получении резины. Открытие этого механизма связано с трудами сотрудников NIOZ (Нидерланды) [14, 15, 19].

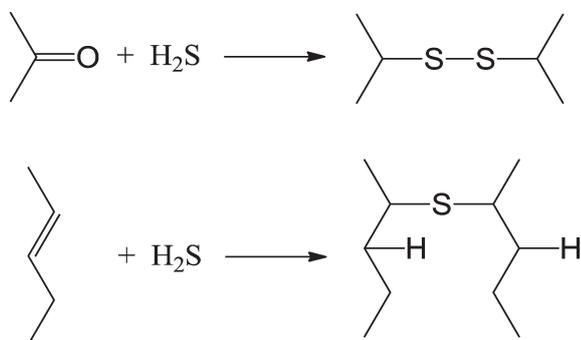


Рис. 4. Взаимодействие сероводорода с карбонильной группой и кратной связью. В каждом случае могут формироваться сульфидные, дисульфидные и полисульфидные мостики. Возможно внутримолекулярное и межмолекулярное связывание липидных фрагментов с атомами серы

Fig. 4. Interaction of hydrogen sulfide with a carbonyl and unsaturated group. In each case, sulfide, disulfide and polysulfide bridges can be formed. Intramolecular and intermolecular binding of lipid fragments with sulfur atoms is possible

Несколько позже было установлено, что углеводы, то есть моно-, олиго- и полисахариды подвергаются так называемому раннедиагенетическому осернению (рис. 5, [23, 24]). Это открытие принципиально повлияло на существующий комплекс представлений о механизмах формирования состава ископаемого ОБ, так как до этого времени полагали, что роль углеводов в ископаемом ОБ не очень велика, а их возможное со-

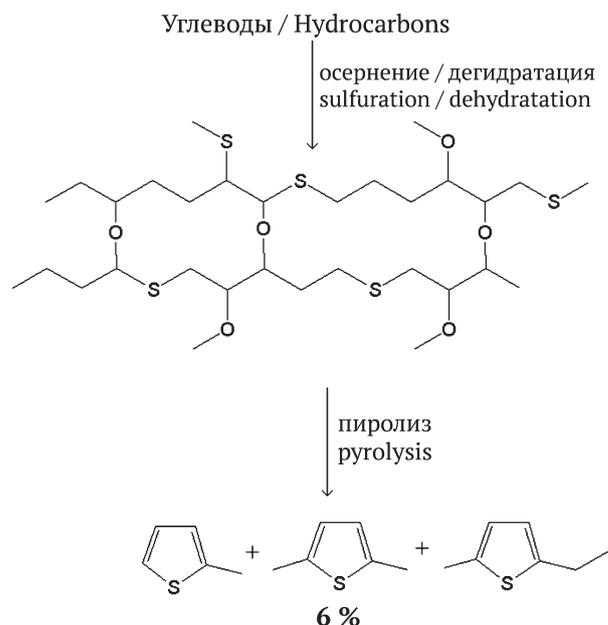


Рис. 5. Структура фрагмента высокосернистого керогена, образованного сульфидированными остатками сахаров (?) и его трансформация при пиролизе [23]

Fig. 5. Structural fragment of sulfur rich kerogen formed by sulfided sugar residues, and its transformation under pyrolysis [23]

хранение в осадке связано исключительно с реакциями деградации/реконденсации.

Очень важно, что осернение ОБ — это химический механизм его консервации в осадке и тем самым повышения насыщенности осадка и осадочной породы органическим веществом. Аноксия наддонных вод способствует захоронению первичного ОБ осадка за счёт отсутствия кислорода, а значит и эффективного окисления аэробной флорой, но и непосредственно за счёт появления химически устойчивых серополимерлипидных и серополимеруглеводных фрагментов. Можно показать, что наряду со свободными углеводородами в составе ископаемого ОБ содержатся и углеводороды-биомаркеры, химически связанные в виде разнообразных сернистых производных; обычно их много в обогащённом серой битумоиде, керогене, некоторых нефтях. Применение специальных методов исследования позволяет раскрыть состав «невидимых» углеводородных структур, связанных в сернистые производные. В работах, выполненных в Институте геологии, в качестве агента для обессеривания применяется скелетный никель — Ni-Ренея. С помощью этого реактива были изучены серосвязанные углеводородные структуры юрских горючих сланцев Русской плиты, майкопских сланцев Азербайджана, меловых сланцев Русской плиты [2, 4, 5].

На рисунках 6 и 7 видно, что изучение продуктов обессеривания даёт уникальную возможность проникнуть в структуру ископаемого ОБ; узнать, в каком виде молекулы попадают в осадок и правдиво ли наше представление о них как о биомаркерах. Примеры с фитаном, изорениератаном и пентакисгомопаном являются прекрасными тому подтверждениями. Например, родоначальник большинства углеводоро-

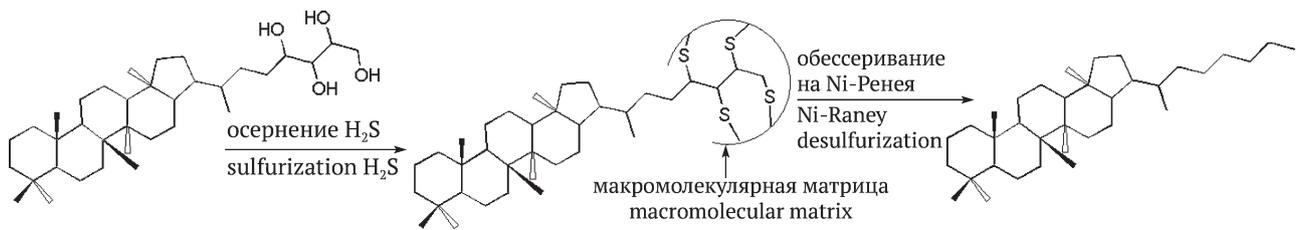


Рис. 6. Схема превращения исходного бактериогопанотетрола в продукт природного осернения и последующего обессеривания на Ni-Ренея в лабораторных условиях [8]

Fig. 6. Scheme of the transformation of the original bacteriohopanotetrol into a product of natural sulfurization and subsequent Ni-Raney desulfurization in laboratory conditions [8]

дов с углеродным скелетом гопана — это бактериогопанотетрол — липид клеточной стенки бактерий. Он содержит 35 атомов углерода, а во всех нефтях и битумоидах пород есть его производные состава C_{27} — C_{35} . При обессеривании полярных фракций сернистых битумоидов преимущественно выделяется пентакисгомопан, а он содержит именно 35 атомов углерода, то есть непосредственно происходит от первоначальной структуры.

Среди ациклических изопренанов наиболее распространены пристан и фитан — углеводороды состава C_{19} и C_{20} . Происхождение данных веществ практически однозначно связано с таким предшественником, как фитол — боковая цепь хлорофилла. Их отношение, то есть величина пристан/фитан (Pr/Ph) является признанной «меркой» окислительно-восстановительных условий раннего диагенеза. Образование пристана происходит преимущественно в окислительных обста-

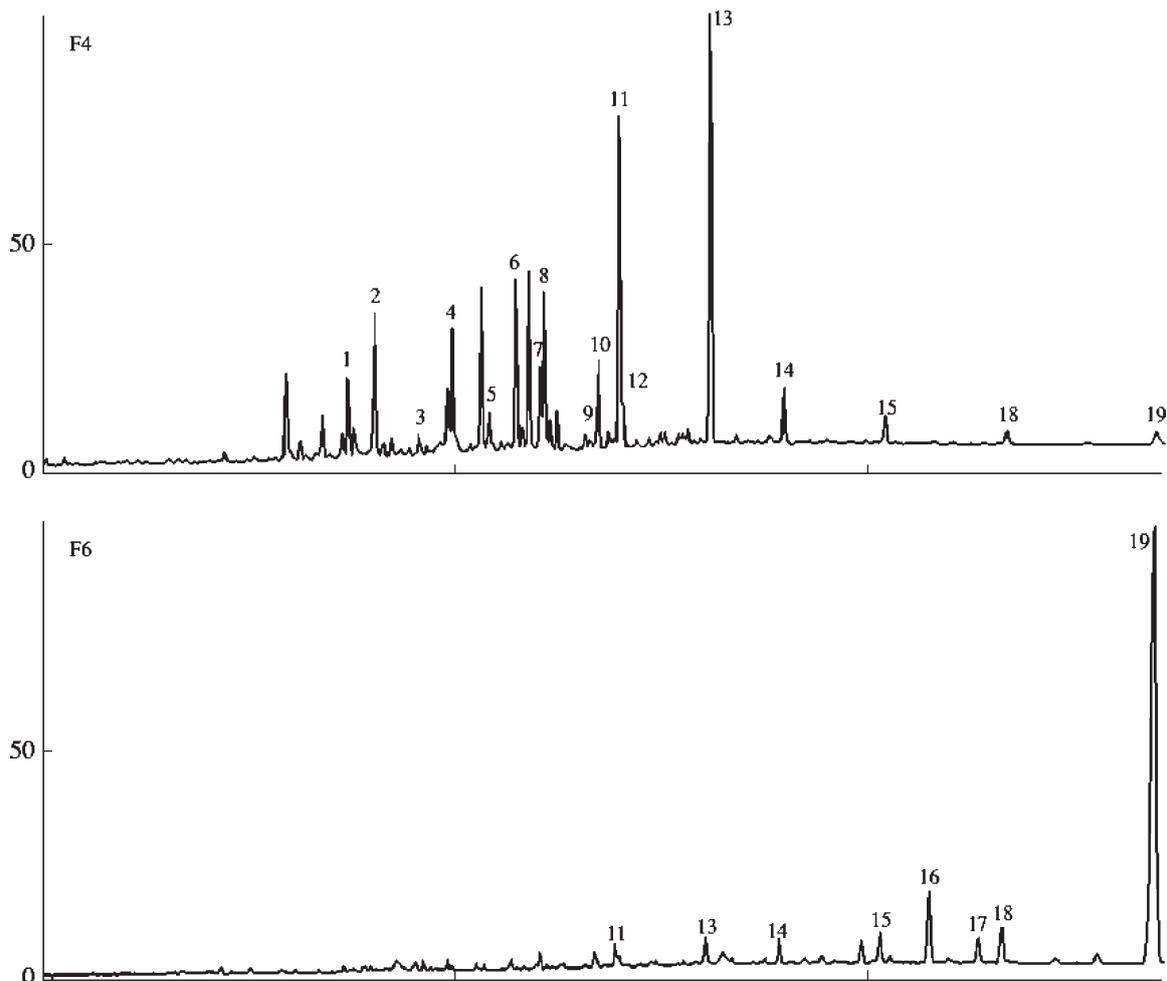


Рис. 7. Масс-хроматограммы по 191 иону фракции свободных углеводородов (верх) и полученных после обессеривания продуктов (низ) битумоида майкопской толщи Азербайджана [4]. Пик 13 — это бигопан состава C_{31} , а пик 19 — состава C_{35} , т. е. пентакисгомопан

Fig. 7. Mass chromatograms for ion 191 of the fraction of free hydrocarbons (top) and products obtained after desulfurization (bottom) of the bitumoid of the Maikop sequence of Azerbaijan [4]. Peak 13 is C_{31} biohopane and peak 19 is C_{35} biohopane i. e. pentakishomohopane

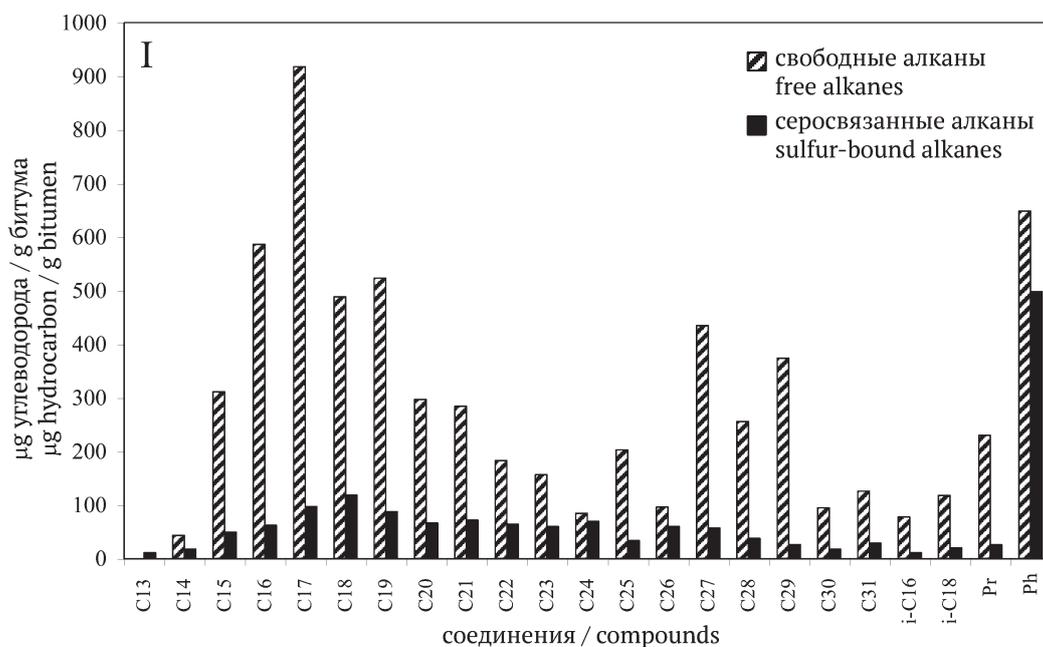


Рис. 8. Соотношение свободных и серосвязанных ацикланов в битумоиде верхнеюрского сланца Койгородок К-1/3/2. Видно, что фитан находится преимущественно в виде сернистых производных

Fig. 8. Ratio of free and sulfur-bound acyclanes in the bitumoid of the Upper Jurassic shale Koygorodok K-1/3/2. It can be seen that phytane is predominantly as sulfur derivatives

новках, а фитана — в восстановительных. В продуктах обессеривания всегда доминирует фитан, что дополнительно подчёркивает правильность нашего понимания происхождения этих углеводородов за счёт консервации в благоприятных условиях восстановительной среды углеродного скелета фитола (рис. 8).

Приведённые данные подтверждают факт влияния аноксии не только на эффективность консервации органического вещества из-за снижения влияния аэробов окислителей, но и за счёт смены механизма консервации отдельных компонентов исходного органического вещества. Важно указать, что битумоид — это сравнительно небольшая часть органического вещества пород, а основная масса $C_{орг}$ породы сосредоточена в керогене. Кероген — это нерастворимое в неокисляющих кислотах и обычных органических растворителях органическое вещество осадочных пород. Именно он, преобразуясь в жидкие углеводороды в условиях главной фазы нефтеобразования, даёт начало всем залежам нефти на Земле. Кероген представляет собой полимер нерегулярной структуры. Поэтому его изучение — это либо деструктивные, либо спектральные методы исследования, а также моделирование химической структуры с применением чистых веществ. Эффективнейшим методом изучения керогена является термодеструкция — пиролиз с анализом продуктов разложения на молекулярном уровне методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. С помощью метода пиролиза керогена удалось выяснить основные механизмы накопления органического вещества в горючих сланцах среднеюрского возраста Русской плиты, а главное — выявить зависимость состава органического вещества от его содержания в породе. Также удалось доказать, что рост содержания органического вещества в породе сопровождается ростом содержания органически связанной серы,

которая, в свою очередь, всё в большей и большей мере «консервирует» углеводные фрагменты в ископаемом осадке. Моносахара — основные структурные фрагменты углеводов — имеют линейный углеродный скелет состава $C_5—C_7$. После осернения в диагенезе они формируют высокомолекулярные комплексы неопределённого строения, но дающие при пиролизе тиофены с 2,5-типом замещения. Кроме того, углерод углеводов содержит много изотопа ^{13}C по сравнению с липидами, а разница достигает 10—15 ‰ $\delta^{13}C$. Анализ соответствующих графиков (рис. 9, 10) свидетельствует, что количество 2,5-диметилтиофена в продуктах пиролиза и содержание изотопа ^{13}C в керогене юрских сланцев увеличивается с ростом $C_{орг}$ в породе. Органическое вещество самых богатых юрских сланцев Русской плиты в существенной мере сложено осернёнными остатками сахаров.

Для продуктов пиролиза наиболее сернистых керогенов оказалось характерным наличие в их составе битиофенов и их алкилированных производных [18]. Присутствие битиофенов зафиксировано в наиболее богатых $C_{орг}$, а значит и более сернистых среднеюрских сланцах [5]. Сопоставление выходов при пиролизе керогена *n*-алкилтиофенов и алкилбитиофенов позволило первоначально высказать предположение о конкурентном характере образования данных структур в зависимости от насыщенности гипотетического полисеросвязанного *n*-алкильного фрагмента атомами серы (рис. 11).

Для проверки этой гипотезы было осуществлено моделирование полисеросвязанной *n*-алкильной структуры на материале химически чистого полибутиадина, вулканизированного элементарной серой [1]. Пиролиз полученной резины показал, что полисеросвязанный *n*-алкильный фрагмент является очень вероятным реальным фрагментом сернистого керогена.

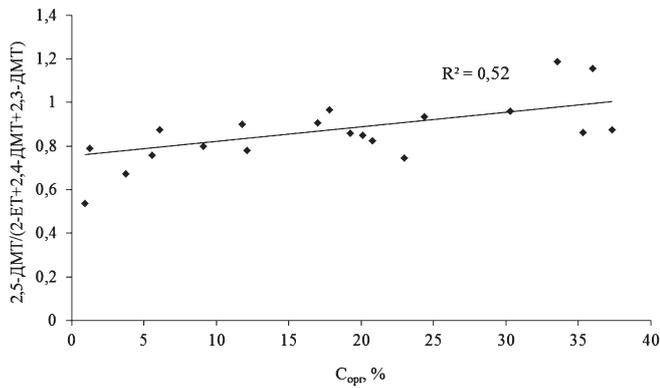


Рис. 9. Зависимость коэффициента 2,5-ДМТ от содержания C_{org} в верхнеюрских горючих сланцах и вмещающих породах Волго-Печорской сланцевой провинции

Fig. 9. Dependence of 2,5-DMT coefficient on the content of C_{org} in Upper Jurassic oil shale and host rocks of the Volga-Pechora shale province

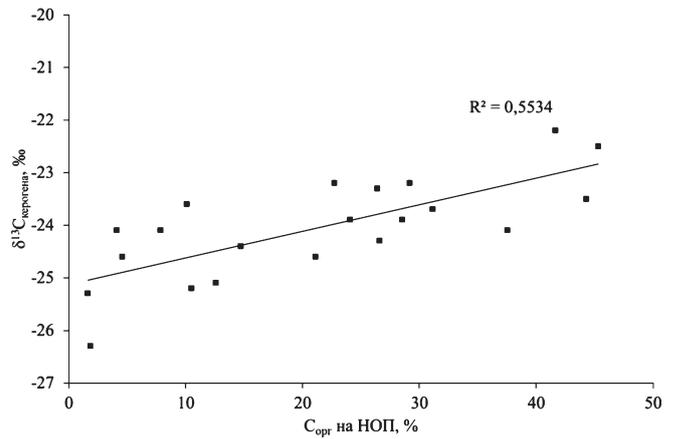


Рис. 10. Зависимость изотопного состава углерода керогена горючих сланцев и вмещающих пород C_{org} в декарбонатизированной породе (НОП). Обнажения Кашпир, Городище, Синегорье, Койгородок, Ыб [7]

Fig. 10. Dependence of the carbon isotopic composition of oil shale kerogen and host rocks C_{org} in decarbonated rock (IOP). Kashpir, Gorodishche, Sinegorye, Koygorodok, and Yb outcrops [7]

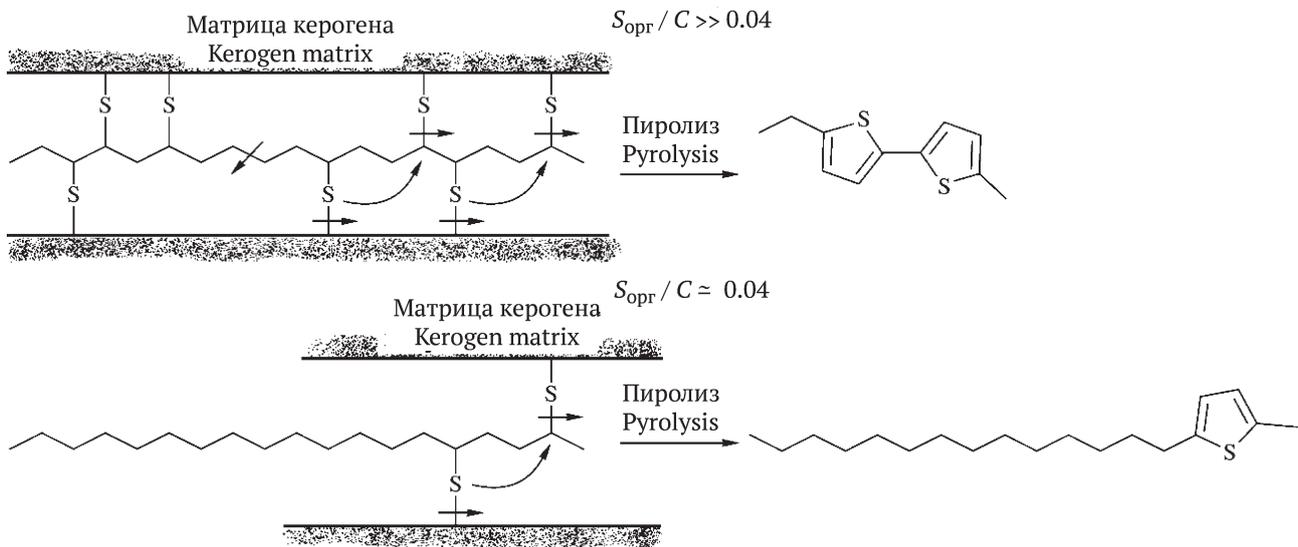


Рис. 11. Схема конкурентного образования битиофенов (верх) и *n*-алкилтиофенов (низ) при пиролизе в зависимости от насыщенности структуры сульфидными мостиками [1, 5]

Fig. 11. Scheme of the competitive formation of bithiophenes (top) and *n*-alkylthiophenes (bottom) during pyrolysis depending on the saturation of the structure with sulfur bridges [1, 5]

на, а битиофены в продуктах пиролиза — его химическими маркерами.

Нерешенные проблемы

Исследования органического вещества доманика в его естественных обнажениях и керне скважин свидетельствуют об умеренной сернистости изученных образцов керогена. Так, отношение S_{org}/C в доманике обычно меньше, чем граница II и II-S-типов керогена, то есть 0.04. Пиролиз керогена доманика даёт при этом довольно большой выход сернистых соединений, таких как длинноцепочечные *n*-алкилтиофены, алкилбензотиофены, в том числе с длинной *n*-алкильной цепью [3]. Коэффициент 2,5-диметилтиофенов при этом

относительно невелик, что говорит об относительно небольшой доле осернённых сахаров в структуре керогена доманика. Изученные разрезы доманика имеют более высокую зрелость ОВ, чем юрские сланцы. Это минимум MK_1 во фране против PK_{2-3} в титонском ярусе юры, но и это не вполне объясняет наблюдаемое явление. Дело в том, что опыты по термическому созреванию юрского керогена в автоклаве говорят, что 2,5-диметилтиофен имеет небольшую тенденцию к росту с катагенезом.

Заключение

Аноксическое событие палеобассейна, то есть явление в наддонных водах свободного сероводоро-

да — это явление, существенно влиявшее на ход накопления органического вещества в ископаемых осадках. Современная органическая геохимия имеет надёжный инструмент диагностики палеоаноксических событий, когда растворённый сероводород достигал фотического слоя, то есть глубин менее 80—120 метров, что позволяло развиваться специфической биоте семейства *Chlorobiaceae*. Специфические для зелёных серных бактерий биомаркеры были обнаружены в органическом веществе доманиковых отложений, юрских горючих сланцев, других породах Восточно-Европейской платформы. Сероводород, содержащийся в наддонных и поровых водах молодого осадка, вступает в реакции с функционально насыщенными липидами, содержащими кратные связи и карбонильные группы. Продукты таких взаимодействий обнаруживаются в виде сернистых производных в составе битумоида. Их исследование с помощью обессеривания на Ni-Ренея позволяет реконструировать углеродный скелет вовлеченных в осернение липидов, например бактериогепантетрола, фитола или изорениератена. Сероводород связывается также и с углеводами исходного органического вещества, давая нерастворимые продукты сложного строения, но диагностируемые по составу продуктов пиролиза керогена. Для полисеро-связанных *n*-алкильных фрагментов керогена выявлены маркеры по составу продуктов пиролиза, этими маркерами являются битиофены.

Аноксическое событие, таким образом, принципиально влияет на накопление органического вещества в осадках за счёт: снижения роли аэробного окисления исходного органического вещества, а также вовлечения и изменения механизмов консервации широкого спектра биохимических компонентов по механизму природного осернения. Природное осернение — это механизм формирования органической серы осадков, осадочных пород, а затем и сернистых соединений нефти.

Литература

1. Бушнев Д. А. Алкилированные 2,2'-битиофены и 2-фенилтиофены в составе продуктов пиролиза высокосернистого керогена // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 184—192.
2. Бушнев Д. А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: органическая геохимия // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 1. С. 25—34.
3. Бушнев Д. А. Органическое вещество Ухтинского доманика // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426. № 4. С. 516—519.
4. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Свободные и серо-связанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 266—272.
5. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланценовой толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256—265.
6. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Пономаренко Е. С., Зубова (Кирюхина) Т. А. Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 4. С. 329—335.
7. Бушнев Д. А., Смолева И. В. Изотопы углерода органического вещества позднеюрских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции и механизмы его накопления // ДАН. 2011. Т. 441. № 2. С. 227—229.
8. Бушнев, Д. А., Лыуров С. В., Бурдельная Н. С. Свободные и серо-связанные биомаркеры битумоида горючих сланцев Сысольского месторождения // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. 2000. № 3. Вып. 104. С. 86—96. (Труды Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН).
9. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
10. Каширцев В. А. Геоология и органическая геохимия осадочных бассейнов Восточной Сибири: Избранные труды / Науч. ред. А. Э. Конторович; Рос. акад. наук, Сиб. отделение, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука. Новосибирск: ИНГТ СО РАН, 2015. 251 с.
11. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
12. Смирнов М. Б., Фадеева Н. П., Полудеткина Е. Н. Распространение аноксических условий в фотическом слое бассейна седиментации при формировании органического вещества доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ // Геохимия. 2020. Т. 65. № 3. С. 277—288.
13. Туссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 504 с.
14. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Laboratory simulation of natural sulphurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low-temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol and phytadienes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 4321—4328.
15. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Low-temperature addition of hydrogen polysulfides to olefins: formation of 2,2'-dialkyl polysulfides from alk-1-enes and cyclic (poly)sulfides and polymeric organic sulfur compounds from α,ω -dienes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1995. No. 1. P. 635—640.
16. De Wit R., Caumette P. An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (*Chlorobiaceae*) // Microbial biogeochemistry. 1999. P. 908—910.
17. Demaison G. J., Moor G. T. Anoxic environmental and oil source bed genesis // The American Association of petroleum Geologists Bulletin 64. 1980. P. 1179—1209.
18. Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribouillard N.-P., Lalier-Verges E., Dessort D., Connan J. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura) // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 39—56.
19. Schouten S., Van Driel G. B., Sinninghe Damsté J. S., and De Leeuw J. W. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994. Vol. 58. Pp. 5111—5116.
20. Summons R. E., Powell T. G. *Chlorobiaceae* in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology // Nature. 1986. V. 319. P. 763—765.
21. 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.
22. Van der Meer M. T. J., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. The effect of the reversed tricarboxylic acid cycle on the ^{13}C contents of bacterial lipids // Org. Geochem. 1998. V. 28. P. 527—533.



23. Van Dongen B. E., Schouten S., Baas M., Geenevasen J. A. J., Sinninghe Damsté J. S. An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates // *Org. Geochem.* 2003. V. 34. P. 1129–1144.

24. Van Dongen B. E., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. Sulfurization of carbohydrates results in the S-rich, unresolved complex mixtures of kerogen pyrolysates // In *Proceeding of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry 2001*. Nancy, France, Abstracts Part II. Pp. 327–328.

References

1. Bushnev D. A. Alkylated 2,2'-Bithiophenes and 2-Phenylthiophenes in the Composition of Pyrolysis Products of High-Sulfur Kerogen. *Petroleum Chemistry*, 2007, V. 47, No. 3, pp. 184–192.

2. Bushnev D. A. Early Cretaceous Anoxic Basin of the Russian Plate: organic geochemistry. *Lithology and Mineral Resources*, 2005, V. 40, No. 1, pp. 21–29.

3. Bushnev D. A. Organic Matter of the Ukhta Domanik. *Doklady Earth Sciences*, 2009, V. 426, No. 4, pp. 677–680.

4. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Free and Sulfur-Bound Biomarkers in the Maikop Stratum Bitumen from Azerbaijan. *Petroleum Chemistry*, 2001, V. 41, No. 4, pp. 240–246.

5. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Organic Sulfur Compounds from the Upper Jurassic Shale-Bearing Strata of the Sysola Region). *Petroleum Chemistry*, 2003, V. 43, No. 4, pp. 230–239.

6. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Ponomarenko E. S., Zubova (Kiryukhina) T. A. Anoxia in the domanik basin of the Timan-Pechora region. *Lithology and Mineral Resources*, 2016, V. 51, No. 4, pp. 283–289.

7. Bushnev D. A., Smoleva I. V. Carbon isotopes of organic matter from the Upper Jurassic oil shales from the Volga-Pechora shale province and its accumulation mechanisms. *Doklady Earth Sciences*, 2011, V. 441, Part 1, pp. 1543–1545.

8. Bushnev D. A., Lyyurov S. V., Burdel'naya N. S. *Svobodnyye i serosvyazannyye biomarkery bitumoida goryuchikh slantsev Sysol'skogo mestorozhdeniya* (Free and sulfur-bound biomarkers of oil shale bitumen from the Sysola deposit). *Litogenez i geohimiya osadochnyh formacij Timano-Ural'skogo regiona* (Lithogenesis and geochemistry of sedimentary formations of the Timan-Ural region). *Syktvykar*, 2000, No. 3, 104, pp. 86–96.

9. Volkov I. I. *Geohimiya sery v osadkah okeana* (Geochemistry of sulfur in ocean sediments). Moscow: Nauka, 1984, 272 p.

10. Kashircev V. A. *Geologiya i organicheskaya geohimiya osadochnyh bassejnov Vostochnoj Sibiri: izbrannyye trudy* (Geology and organic geochemistry of sedimentary basins of Eastern Siberia: selected works). V. A. Kashircev; ed. A. E. Kontorovich. Novosibirsk: IOGG SB RAS, 2015, 251 p.

11. Petrov Al. A. *Uglevodorody nefi* (Petroleum hydrocarbons). Moscow: Nauka, 1984.

12. Smirnov M. B., Fadeeva N. P., Poludetkina E. N. Distribution of anoxic conditions in the photic layer of sedimentation basin during formation of organic matter in the

Domanik sediments of the northern and central areas of the Volga-Urals petroleum basin. *Geochemistry International*, 2020, V. 58, No. 3, pp. 321–331

13. B. P. Tissot and D. H. Welte. *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlin, 1978, 538 pp.

14. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Laboratory simulation of natural sulphurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low-temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol and phytadienes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, V. 56, pp. 4321–4328.

15. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Low-temperature addition of hydrogen polysulfides to olefins: formation of 2,2'-dialkyl polysulfides from alk-1-enes and cyclic (poly)sulfides and polymeric organic sulfur compounds from α,ω -dienes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1995, No. 1, pp. 635–640.

16. De Wit R., Caumette P. An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae). *Microbial biogeochemistry*, 1999, pp. 908–910.

17. Demaison G. J., Moor G. T. Anoxic environmental and oil source bed genesis. *The American Association of petroleum Geologists Bulletin* 64, 1980, pp. 1179–1209.

18. Mongenet T., Derenne S., Largeau C., Tribouillard N.-P., Lalier-Verges E., Dessort D., Connan J. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Org. Geochem.*, 1999, V. 30, pp. 39–56.

19. Schouten S., Van Driel G. B., Sinninghe Damsté J. S., and De Leeuw J. W. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, V. 58, pp. 5111–5116.

20. Summons R. E., Powell T. G. *Chlorobiaceae* in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 1986, V. 319, pp. 763–765.

21. 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, pp. 557–566.

22. Van der Meer M. T. J., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. The effect of the reversed tricarboxylic acid cycle on the ^{13}C contents of bacterial lipids. *Org. Geochem.*, 1998, V. 28, pp. 527–533.

23. Van Dongen B. E., Schouten S., Baas M., Geenevasen J. A. J., Sinninghe Damsté J. S. An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates. *Org. Geochem.*, 2003, V. 34, pp. 1129–1144.

24. Van Dongen B. E., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. Sulfurization of carbohydrates results in the S-rich, unresolved complex mixtures of kerogen pyrolysates. In *Proceeding of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry 2001*. Nancy, France, Abstracts Part II, pp. 327–328.

Поступила в редакцию / Received 31.01.2022