

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БЕЛОЕ (Западная Сибирь)
ПО ДАННЫМ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

В.Н. Меленевский, Г.А. Леонова, А.С. Коньшев

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия*

В работе с целью изучения трансформации органического вещества (ОВ) на ранних этапах диагенеза проведено изучение голоценовых осадков оз. Белое (Западная Сибирь) в интервале 0—137 см. Анализ ОВ проводился с использованием пиролитических методов в варианте Рок-Эвал и пиролиз — хромато-масс-спектрометрия. Показано, что образование макромолекулярной алифатической структуры керогена и предшественников геомолекул стеранов и гопанов — стеренов и гопенос происходит на ранних стадиях диагенеза. Предположительно основными источниками ОВ осадков оз. Белое является биомасса макрофитов и бактерий.

Современные осадки, диагенез, органическое вещество, пиролиз, углеводороды-биомаркеры.

**THE ORGANIC MATTER OF THE RECENT SEDIMENTS OF LAKE BELOE
(West Siberia) (from data of pyrolytic studies)**

V.N. Melenevskii, G.A. Leonova, and A.S. Konyshev

Study of the Holocene sediments of Lake Beloe (West Siberia) in the depth range 0–137 cm gave an insight into the transformation of organic matter (OM) at the early stages of diagenesis. Analysis of OM was performed by pyrolytic methods (Rock Eval and pyrolysis + chromato-mass spectrometry). It showed that the macromolecular aliphatic structure of the kerogen and the precursors of sterane and hopane geomolecules — sterenes and hopenes — form at the early stages of diagenesis. We suggest that macrophytes and bacteria are the main sources of OM for the lacustrine sediments.

Recent sediments, diagenesis, organic matter, pyrolysis, biomarker hydrocarbons

ВВЕДЕНИЕ

В диагенезе происходит преобразование биополимеров (белков, жиров, углеводов, лигнина и др., синтезируемых животными и растениями) органического вещества (ОВ) в геополимер — комплекс, называемый керогеном, который слагает основную часть органического материала древних осадков. С момента отложения в осадок ОВ растительного и животного происхождения в нем протекает большое количество биохимических и химических реакций. Бактериальная переработка ОВ в диагенезе — ключевой вопрос его преобразования в процессе перехода в fossilized состояние. Отдельные стороны этого явления нашли свое отражение в работах Н.Б. Вассоевича, В.В. Вебера, А.Э. Конторовича, С.Г. Неручева, Н.М. Страхова, Б. Тиссо и Д. Вельте, В.А. Успенского и других.

Белки, углеводы, нуклеиновые кислоты под влиянием микроорганизмов (грибов, бактерий и др.) подвергаются ферментативному гидролизу и распадаются на растворимые мономеры аминокислот и полисахаридов. В дальнейшем эти продукты метаболизма в результате поликонденсации превращаются в гуминовые (нерастворимые в кислотах), фульвовые (растворимые в кислотах) кислоты и нерастворимое в органических кислотах ОВ — протокероген. При увеличении глубины захоронения содержание гуминовых и фульвовых кислот (ГК и ФК) уменьшается, а гуминов (протокерогена) возрастает. Диагенетическая стадия преобразования ОВ обычно заканчивается в интервале глубин, соответствующем приблизительно 0.5—1 км [Тиссо, Вельте, 1981], точное положение границы зависит от конкретных условий осадконакопления. К этому моменту времени основным компонентом ОВ становится кероген. В зависимости от условий осадконакопления образуются керогены I типа с преобладанием полимерлипидных компонентов (озерные фации), II типа (морские фации) и керогены III типа (континентальные фации) с преобладанием ароматических структур. В основе классификации рассеянного ОВ, используемой отечественными исследователями [Богородская и др., 2005], лежит генетический подход, согласно которому fossilized ОВ делится на аквагенное (сапропелевое, алиновое — I и II типы) и террагенное (гумусовое, арконовое — III тип).

ОВ современных осадков (почвы, торф, илы) является гетерогенным образованием, поскольку оно представлено смесью из остатков отмерших организмов, растительности и химических продуктов их разложения. Традиционные методы анализа современных осадков, включающие в себя предварительную пробоподготовку (декарбонатизация, экстракция, очистка и т.д.), ввиду специфичности объекта весьма трудоемки и длительны [Poigier et al., 2003]. Метод пиролиза в варианте Рок-Эвал (RE pyrolysis) предназначен для диагностики нефтематеринских пород. Однако благодаря своей простоте и надежности в последнее время он стал широко использоваться для исследования незрелого ОВ в образцах почв и современных озерных и морских осадков [Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006]. Это основано на том, что пиролиз ОВ образца современного осадка может быть представлен в виде сложного процесса, состоящего из ряда последовательных стадий разложения отдельных составляющих ОВ, различающихся природой и термостабильностью, а следовательно, и температурными интервалами их разложения. В результате пирогрamma анализируемого образца может быть аппроксимирована суммой из «простых» пирогрamma отдельных компонентов ОВ. Метод деконволюции (разложения) экспериментальных пирогрamma на пирогрamma отдельных составляющих ОВ, предложенный в [Sebag et al., 2006], позволяет количественно оценивать вклад каждой компоненты и анализировать процессы преобразования ОВ в диагенезе.

Основным методом изучения молекулярного состава протокерогена является флеш-пиролиз при температурах выше 600 °С с последующим хромато-масс-спектральным анализом образовавшихся продуктов (Пир-ХМС). Метод Пир-ХМС при температуре нагрева пробы 300—350 °С также может быть использован для изучения липидов осадка (без предварительного их выделения), поскольку при этой температуре происходит термодесорбция липидов, а также разложение лабильных компонентов [Josteur-Montrozier, Robin, 1988], если таковые присутствуют в осадке.

Ввиду относительного простого состава исходных биогеоценозов удобным объектом для исследования трансформации ОВ на начальных этапах диагенеза являются илы современных пресных озер. Целью работы являлось изучение процессов диагенеза илов оз. Белое с использованием пиролитических методов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом данного исследования является верхняя часть разреза (0—137 см) голоценовых отложений оз. Белое, расположенного на юге Западной Сибири (Кольванский район Новосибирской области, 55°23' с.ш.; 82°41' в.д.). Размеры оз. Белое — 800 × 500 м, глубина водной толщи около 110—120 см. Разрез до горизонта 135 см представлен органогенными коричневыми сапропелями. На горизонтах 54 и 135 см получены две радиоуглеродные даты (Л.А. Орловой, ИГМ СО РАН): 3190 ± 40 и 5120 ± 50 л.н. Датировка верхних горизонтов осадка (приблизительно 10 см) по ^{210}Pb и ^{137}Cs дала цифру в 100 лет [Бобров и др., 2005].

Фитоценоз оз. Белое в основном представлен высшими полупогруженными водными растениями — макрофитами (*Ceratophyllum submercum* — роголистник полупогруженный), образующими на дне озера «подводные луга». Природно-климатические обстановки во время накопления голоценовых осадков оз. Белое описаны в [Хазина, 2006].

Оценка содержания ОВ в осадках произведена по данным определения потерь веса при прокаливании по методике [Карякин, Грибовская, 1979].

Пиролитический анализ в варианте Рок-Эвал проводился на анализаторе SR Analyzer фирмы Humble Instr.Inc.TM Суть метода заключается в нагреве исследуемой пробы в токе гелия по температурной программе — на первой ступени при изотерме $T = 250$ °С (3 мин), далее со скоростью 25 °С/мин до 650 °С с последующей минутной выдержкой при этой температуре; поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик (ПИД), который регистрирует только углеводородную составляющую в нем. Обычно в органической геохимии в качестве параметра зрелости используется температура $T_{\text{макс}}$, которая приблизительно на 40 °С ниже температуры тигля с навеской анализируемого образца [Espitalier et al., 1985а,б], и начало главной фазы нефтеобразования отвечает интервалу $T_{\text{макс}} > 430$ —435 °С. При анализе почв с целью сопоставимости литературных данных, полученных на приборах отличных от Рок-Эвал, используется фактическая температура вблизи тигля, и соответственно температура при максимальной скорости выделения углеводородов (УВ) на пирогрammaх обозначается как $T_{\text{пик}}$ [Disnar et al., 2003].

Методика ПИР-ХМС изложена в работе [Меленевский и др., 2009]. Идентификация соединений проводилась с использованием библиотечных (NIST) и опубликованных в литературе [Ralph, Hatfield, 1991; Stankiewicz et al., 1997; и др.] масс-спектров и времен удерживания. Анализ макрофитов осуществлялся в режиме последовательного прогрева: на первой ступени при 320 °С проводилась термодесорбция УВ, принадлежащих липидной составляющей ОВ; при этой температуре возможно также разложение лабильных соединений. После ХМС анализа образовавшихся соединений проводился повторный прогрев остатков пробы при 610 °С и анализ пиролизата, пиролиз проб осадков проводился только при этой температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные пиролитического анализа. Результаты исследования пиролитическим методом макрофитов и осадков оз. Белое приведены в табл. 1 и на рис. 1. В изученном разрезе отмечено три интервала с различным содержанием органического вещества, оценка которого проводилась по зольности ($A, \%$): $\% \text{ОВ} = (100 - A)$. Наибольшее количество (44—66 %) ОВ отмечено в интервале 60—128 см.

По величине эффективного углеводородного индекса (HI'), характеризующего «восстановленность» ОВ, к наиболее окисленному ОВ можно отнести ОВ образцов, находящихся в нижней части разреза. Это может быть обусловлено как окислительными условиями осадконакопления, так и процессами окисления в ходе дальнейшей истории осадочного слоя, например, контакта с насыщенным воздухом водами. В сравнении с исходным ОВ макрофитов ($\text{HI}' = 132 \text{ мг УВ/г ОВ}$) наблюдается «облагораживание» (увеличение величины водородного индекса) осадков (см. табл. 1) вследствие элиминирования гетеросо-держающих функциональных группировок (в основном, гидроксильных и карбоксильных) в диагенезе.

Пирограмма макрофитов (см. рис. 1, *а*) является суперпозицией трех пиков: низкотемпературного с $T_{\text{пик}} < 250 \text{ }^\circ\text{C}$, промежуточного — с $T_{\text{пик}} \approx 340 \text{ }^\circ\text{C}$, представленного углеводородами, образовавшимися за счет разложения лабильного компонента, и высокотемпературного пика с $T_{\text{пик}} \approx 480 \text{ }^\circ\text{C}$. Пирограммы осадков (см. рис. 1, *б*), начиная с образца, соответствующего глубине 0.3 см, и вплоть до глубины 105 см представлены «широкими» пирограммами с примерно одинаковым количеством УВ, выделяющихся до температуры $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и после нее. Начиная с глубины 128 см, высокотемпературный компонент с температурой $T_{\text{пик}} \approx 480 \text{ }^\circ\text{C}$ становится преобладающим.

В традиционном подходе интерпретации результатов анализа нефтематеринских пород в варианте Рок-Эвал углеводороды, выделяющиеся до температуры $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (пик S_1) соотносятся с газообразными и жидкими УВ, находящимися в породе в свободном или адсорбированном состоянии; углеводороды, выделяющиеся при более высоких температурах, (пик S_2) отвечают продуктам разложения керогена и характеризуют остаточный, нереализованный в природных условиях, нефтегенерационный потенциал (водородный индекс (HI)) ОВ, а температура, при которой отмечается максимальная скорость выделения УВ, $T_{\text{макс}}$ является параметром зрелости или катагенетической преобразованности ОВ.

Ситуация коренным образом изменяется при переходе к современным осадкам, ОВ которых по определению является незрелым и представлено континуумом от остатков отмерших организмов до продуктов их переработки — био- и геополимеров, соотношение между которыми зависит от диагенетической превращенности ОВ.

Подтверждением этого являются данные, приведенные на рис. 2, *а*. Пирограммы биомассы некоторых источников осадочного ОВ (планктон, водоросли, лигнин и др.) и одного из продуктов их диагенетической переработки — гуминовых кислот представлены неструктурированными по температуре кривыми выделения УВ, которое начинается с $150 \text{ }^\circ\text{C}$ и заканчивается при $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты работы [Johannes et al., 2006] по пиролизу образцов биомассы различной природы (торф, камыш, ива и др.) в целом совпадают с данными рис. 2, *а*. На рис. 2, *б* показаны пирограммы катагенетически незрелого керогена и полиэтилена, который можно рассматривать в качестве модели алифатической макромолекулы альгенана (полимерлипида).

Энергия активации реакции крекинга керогена в зависимости от его химического состава лежит в интервале от 45 до 60 ккал/моль. Из сопоставления пирограмм керогена (см. рис. 2, *б*) и его биологических предшественников (см. рис. 2, *а*) можно прийти к заключению, что энергия разложения последних должна быть меньше 45 ккал/моль. Отсюда следует вывод о том, что кинетика выделения УВ при пиролизе ОВ современных осадков определяется его составом — чем больше содержится в нем лабильных, менее устойчивых соединений, тем меньшая температура $T_{\text{пик}}$ будет отвечать им, а сле-

Таблица 1. Пиролитическая характеристика изученных образцов

№ пробы	Глубина, см	Σ	$T_{\text{пик}}, \text{ }^\circ\text{C}$	A	HI'	СП1	СП2
1	0.3	42.6	484	76	178	0.44	0.47
2	1	38.1	487	76	159	0.46	0.45
3	12.7	28.9	488	84	180	0.4	0.46
4	20	39.6	489	86	283	0.41	0.47
5	30.5	39.4	488	82	219	0.52	0.51
6	40	29.5	329	75	118	0.47	0.54
7	60.5	95.6	479	37	152	0.42	0.46
8	70	98.6	480	34	149	0.43	0.46
9	78.5	109.0	379	36	170	0.51	0.49
10	89	102.0	475	40	170	0.45	0.47
11	105	102.0	472	45	185	0.42	0.47
12	115	92.0	470	47	174	0.49	0.48
13	123	71.0	476	53	151	0.44	0.46
14	128	26.0	484	56	59	0.38	0.33
15	137	0.7	480	86	5	0.35	0.36

Примечание. Σ — суммарное количество пиролитических УВ, мг УВ/г породы; A — зольность, %; HI' — эффективный водородный индекс (мг УВ/г ОВ) рассчитывался по формуле: $\Sigma \times 100 / (100 - A)$; СП — степень превращения ОВ в диагенезе; остальные пояснения — в тексте.

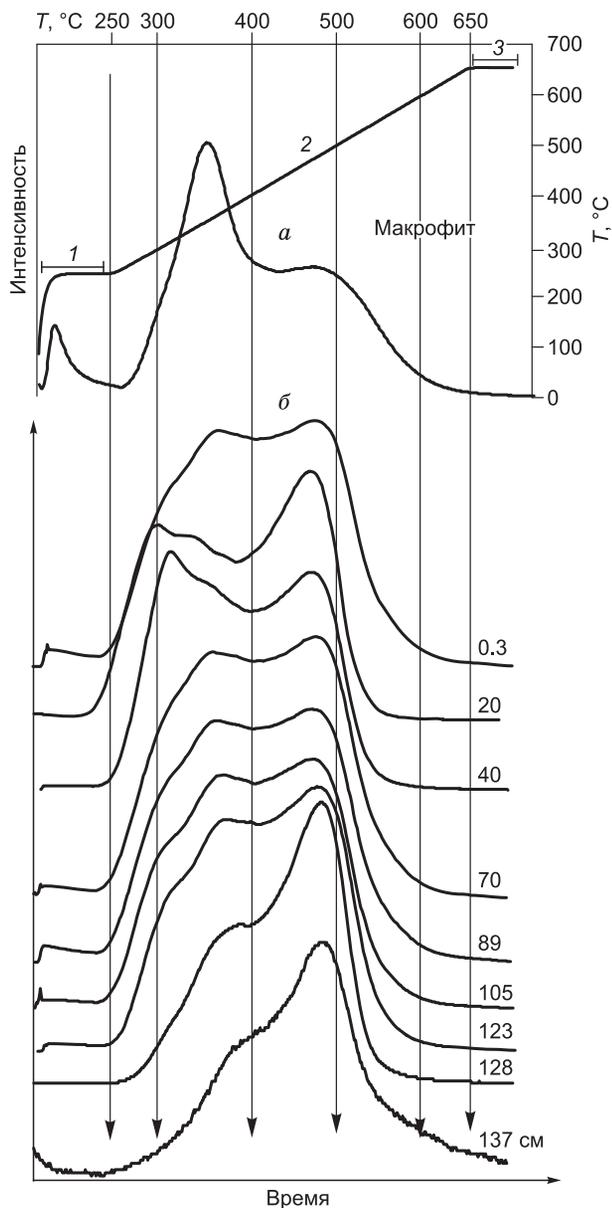


Рис. 1. Пирограммы: а — макрофита, б — породных образцов.

1 — начальная и 3 — конечная изотермы прогрева образца, соответствующие температурам 250 и 650 °С, 2 — участок нагрева образца со скоростью 25 °С/мин, цифры на пирограммах соответствуют глубинам проанализированных образцов.

довательно, увеличение степени диагенетической переработки ОБ будет сопровождаться увеличением температуры $T_{\text{пик}}$.

Нами был проведен деконволюционный анализ пирограмм образцов оз. Белое. В качестве иллюстрации деконволюции на рис. 3 показана пирограмма образца с глубины 40 см. Величина температуры $T_{\text{пик}}$ отдельных пиков у остальных образцов находится в интервале: для F1 — 300—311 °С, F2 — 351—362 °С, F3 — 404—454 °С и для F4 — 469—485 °С. В соответствии с работами [Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006], в которых этот метод использован для анализа почв, пик F1 был соотнесен с лабильными органическими составляющими, а также липидами. Пик F2 может быть соотнесен с более стойкими биополимерами, такими как лигнин и целлюлоза — главными компонентами древесины или другими биополимерами (такими как полипептиды), пиролиз этих биологических компонентов заканчивается практически при 400 °С. Незрелые геомакромолекулы или протокероген (F3) разлагаются при температуре $T_{\text{пик}}$ в интервале между 400 и 470 °С. Термостойкая составляющая (F4) характерна для глубокопогруженных почв и отвечает зрелому ОБ, переработанному из субстрата [Di-Giovanni et al., 1999], сюда же могут входить перетолженное зрелое ОБ, остатки пожаров (древесный уголь) и антропогенные загрязнения (сажа) (для суммы последних двух компонентов используется термин «черный углерод» [Golberg, 1985; Schmidt, Noack, 2000]).

По площадям отдельных пиков для каждого образца был проведен расчет относительного содержания УВ в них. Результаты деконволюционного анализа представлены в графической форме на рис. 4. Видно, что в процессе диагенеза в изученном интервале глубин при постоянной липидной и лабильной составляющих в составе ОБ происходит увеличение УВ, выделяющихся в пиках F2 и F4, за счет УВ в пике F3, содержание которых уменьшается.

Из приведенных результатов, как нам представляется, следует важный вывод о том, что уже в отмерших макрофитах имеются «зачатки» макромолекулярной структуры керогена — высокотемпературная ($T > 400$ °С) часть пирограммы (см. рис. 1, а) соответствует УВ, находящимся в биополимере в химически связанном состоянии с высокой энергией связи. Интересно отметить также следующее — при переходе от макрофитов к осадкам наблюдается резкое изменение вида пирограмм — пик макрофитов с температурой $T_{\text{пик}} = 340$ °С (см. рис. 1) практически исчезает (как самостоятельный пик) на пирограммах осадков. Этот первый «скачок» в свойствах ОБ при его переходе в фоссилизированное состояние находится на границе раздела вода—осадок. Он может быть обусловлен либо быстрой диагенетической переработкой макрофитов, либо присутствием других источников органического углерода, пирограммы которых отличны от макрофитов.

Авторы работы [Disnar et al., 2003] для оценки степени изменения почв в процессе образования гуминоподобных веществ из биополимеров ввели параметр R400, равный отношению площади (на пирограмме) от начала выделения УВ до 400 °С к общей площади — $\Sigma 400/\Sigma$. Из анализа результатов данных, полученных на большой коллекции почв, оказалось, что с увеличением преобразованности почв (перехода биополимеров в протокероген) R400 уменьшается, а $T_{\text{пик}}$ возрастает.

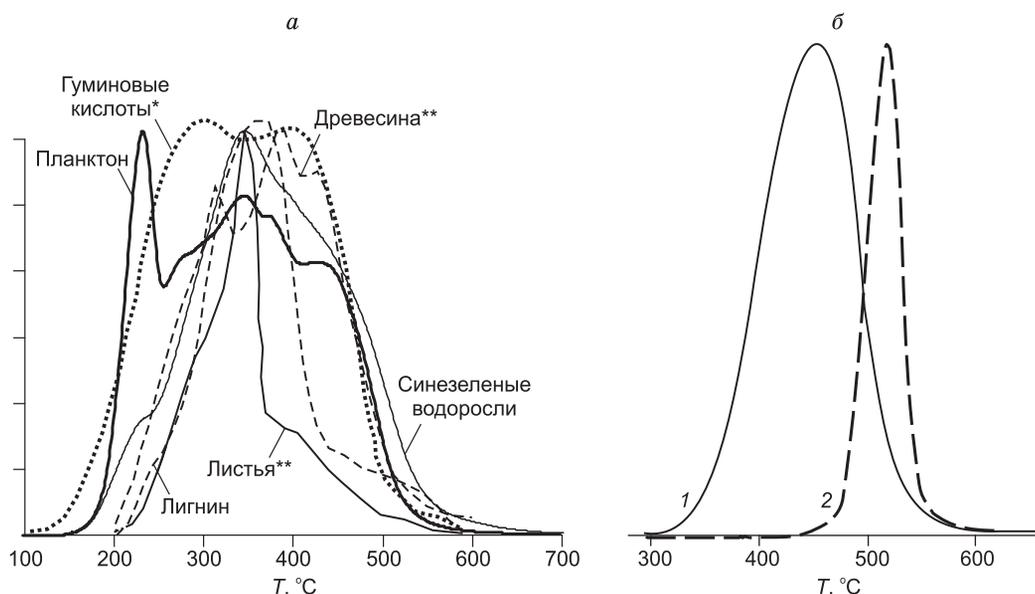


Рис. 2. Пирограммы.

a — биомассы возможных источников ОВ осадочного генезиса: лигнина (гидролизного), гуминовых кислот из торфа (измерялась скорость потери веса на дериватографе), планктона (Белое море), синезеленых водорослей (Новосибирское водохранилище), листьев и древесины мангровой растительности; звездочкой отмечены данные, взятые из работы [Чухарева и др., 2003], двумя — из работы [Marchand et al., 2008]; *б*: 1 — незрелого керогена (стадия катагенетической преобразованности ПК) и 2 — алифатической макромолекулы полиэтилена (в качестве образца использован эталон «Polyethylene» к пиролизатору Pyroprobe 5000, CDS Analytical Inc.).

Для оценки степени превращения (СП) ОВ в диагенезе был проведен расчет величины $СП1 = (S_{F1} + S_{F2})/\Sigma$, где S_{F1} и S_{F2} — площади пика F1 и F2 соответственно, Σ — сумма всех четырех пиков, а также величины $СП2 = \Sigma400/\Sigma$ [Disnar et al., 2003] (см. табл. 1). Различия в значениях СП1 и СП2 для отдельных проб можно отнести за счет погрешности расчета площадей. Для макрофитов величина СП2 равна 0.69. Таким образом, при переходе в осадок происходит резкое изменение свойств захороняющегося ОВ. Далее, в интервале 1—123 см вариации величин СП1 и СП2 частично могут быть обусловлены изменчивостью химического и биологического составов ОВ. Однако резкое изменение степени диагенетической преобразованности, начиная с глубины 128 см (см. табл. 1), вероятно, отвечает второму «скачку» в процессе диагенеза ОВ. По времени это приблизительно отвечает 5000 лет назад.

Специфика седиментации ОВ для рассматриваемого случая определяется малой глубиной озера. Вследствие этого, в отличие от водоемов с глубиной в сотни метров, для отмершего ОВ практически отсутствует стадия окисления (минерализации) при прохождении им водного столба до дна бассейна. Это приводит к большей сохранности осаждающегося в водном столбе ОВ.

Данные ПИР-ХМС. Хроматограммы по общему ионному току (ОИТ) макрофитов и образцов осадков представлены на рис. 5, расшифровка основных пиков приведена в табл. 2. Наиболее интенсивный пик в пиролизате макрофитов (см. рис. 5(2)) принадлежит толуолу. В сопоставимых количествах в термодесорбате макрофита (см. рис. 5(1)) присутствуют изомеры фитиана (пики 21 и 23) и карбоновая кислота (C16:0) (пик 25); в

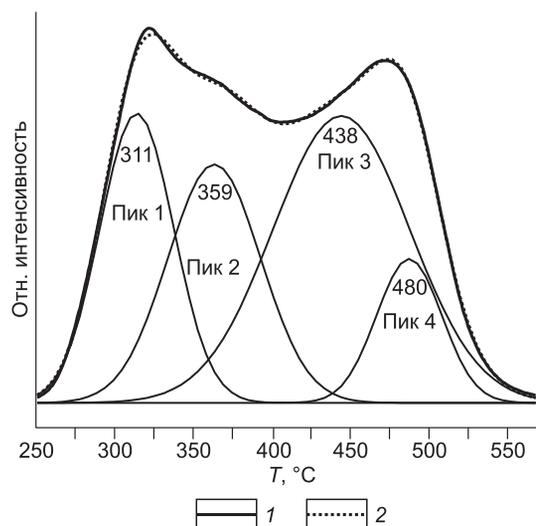


Рис. 3. Деконволюция (разложение) экспериментальной пирограммы (1) образца (глубина 40 см) на «простые» пирограммы, цифры на них соответствуют пиковой температуре ($T_{\text{пик}}$) выделения УВ в каждом пике, 2 — расчетная пирограмма, полученная суммированием отдельных пиков.

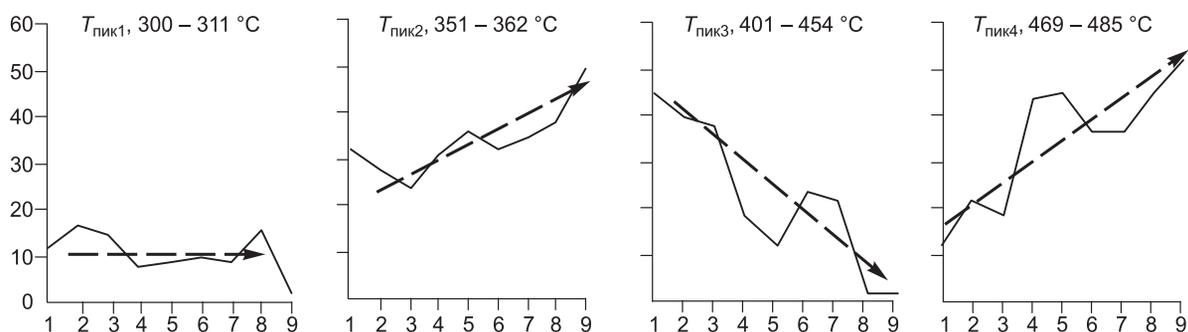


Рис. 4. Результаты деконволюционного анализа исследованных проб.

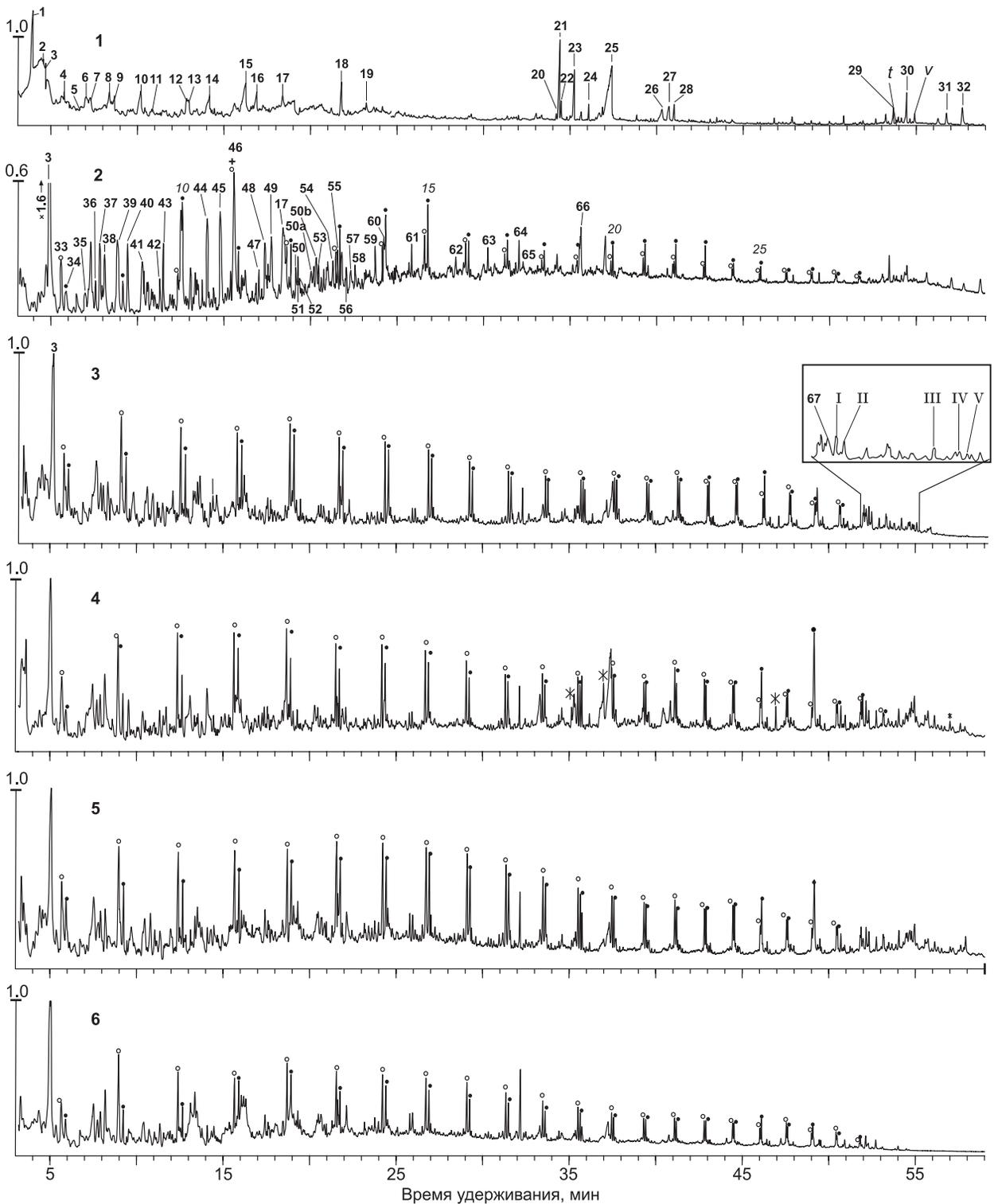
Каждая диаграмма соответствует относительному содержанию УВ (%) в отдельном пике деконволюции для отдельных проб, по оси абсцисс нанесены номера проанализированных проб (см. табл. 1).

меньших количествах найдены изомеры фитена (пики 20, 22), олеиновой (C18:1) (пик 26), октадекановой (C18:0) (пик 27) кислот, метилового эфира гексадекановой кислоты (пик 24) и гексадеканового амида (пик 28). Из стероидных структур в термодесорбате присутствуют ненасыщенные соединения: стигмастан-3, 5, 22-триен (пик 29), стигмастан-3, 5-диен (пик 30), а также спирты стерол (пик 31) и ситостерол (пик 32). По данным работы [Pearson et al., 2007], в которой приведены данные по геохимии липидов осадков 54 озер Испании, в их составе преобладают кислоты, стеролы и спирты, меньший вклад вносят алканы, алкены, кетоны и гопанолы. Стероиды обычно рассматриваются как индикаторы эукариотических источников, за небольшим исключением они не синтезируются бактериями и в незрелых осадках обычно присутствуют в свободной форме [Volkman et al., 2008]. Как видно из приведенных данных, распределение стеролов и стеренов для макрофитов представлено в основном молекулами с числом атомов углерода C₂₉.

Образование стеренов в диагенезе состоит из ряда последовательных стадий, включающих окисление стеролов в стероны, дегидратацию последних с образованием стеренов, восстановление и изомеризацию стеренов [Петров, 1984]. По оценке [Amo et al., 2007], реакции трансформации стеренов в стераны завершаются приблизительно в интервале температур 50—60 °C. Таким образом, стерены являются ключевым интермедиатом на пути превращения окисленных стероидов в их насыщенные и ароматические аналоги [Mackenzie et al., 1982; Brassell et al., 1984; de Leeuw et al., 1993]. Широкий спектр ненасыщенных C₂₉ стеренов, включая Δ⁴, Δ⁵, Δ⁸⁽¹⁴⁾ 5α- и Δ¹⁴ 5α-стерены, Δ⁷-5α-стерены, Δ²-стерены, Δ^{3,5}- и Δ^{N,22}-стерадиены, встречается спорадически в современных осадках [Shi et al., 1988; Peakman et al., 1989, 1992; van Duin et al., 1996; Amo et al., 2007]. В свою очередь, фитены и фитадиены рассматриваются как промежуточные продукты реакции фитола, протекающей в осадках, в результате которой в восстановительных условиях в температурном интервале 35—50 °C [Amo et al., 2008] образуется фитан. В термодесорбате макрофитов определены также токоферол и витамин E (пики *t* и *v*), которые, как и фитол, являются предшественниками изопреноидных УВ, в том числе пристана и фитана [Goossens et al., 1984.; Меленевский и др., 1991].

В низкомолекулярной области хроматограммы термодесорбата макрофитов (см. рис. 5(1)) идентифицированы: уксусная кислота (пик 1), пиррол (пик 2) и его метилзамещенные гомологи C1 (пик 7) и C3 (пик 13). Согласно Бриггсу [Briggs, 1999], уксусная кислота является маркером хитина, предшественниками пиррола и его производных служат протеины [Gupta, 2004], к последним можно отнести также толуол (пик 3) и индол (пик 18). Лигнин может быть источником фенолов (пики 12, 17) [Deniau et al., 2004] и сирингола (пик 19) (2,6 - диметоксисилола); однако, согласно [Gupta et al., 2009], фенолы могут образовываться также из протеинов. Соединения группы фурана (пики 6, 8, 10) и кетоны (пики 11, 14, 16) служат диагностическими для углеводов [Deniau et al., 2004].

Отличительной чертой состава продуктов пиролиза макрофитов при 610 °C (см. рис. 5(2)) является наличие гомологического ряда дублетов *n*-алканов/*n*-алкенов с длиной цепи от C8 до C29, образовавшихся из макромолекулярного *n*-алкильного (алифатического) компонента. Этим компонентом могут являться устойчивые к разложению в диагенезе алифатические биополимеры, такие как альгенаны или кутан, обнаруженные в некоторых зеленых водорослях и растениях соответственно [de Leeuw, Largeau, 1993; de Leeuw et al., 2006]. В работе [Ficken et al., 2000], посвященной исследованию липидов в макрофитах озер Кении, показано, что молекулярное распределение *n*-алканов зависит от видового состава макрофитов: для эмергентных макрофитов преобладают нечетные гомологи *n*C₂₉, *n*C₃₁, для погруженных и плавающих найдено преобладание *n*C₂₃, *n*C₂₅ гомологов. Отсутствие *n*-алканов в термодесорбате объясняется, скорее всего, их малой концентрацией.



• 1 ◦ 2 * 3 66 4 20 5

Рис. 5. Масс-хроматограммы по общему ионному току продуктов пиролиза.

1 — макрофит (320 °C/20 с), 2 — последовательный прогрев при 610 °C/10 с макрофита, прогретого предварительно при 320 °C/20 с, 3 — пр. № 1 (610 °C/10 с), нумерация проб соответствует табл. 1, 4 — пр. № 3 (610 °C/10 с), 5 — пр. № 5 (610 °C/10 с), 6 — пр. № 11 (610 °C/10 с); на врезке масс-хроматограммы № 3 (пр. № 1, 610 °C/10 с) показаны пики гопаноидных УВ (№ I—V) и стерадиена (№ 67), расшифровка пиков приведена в табл. 2. 1 и 2-*n*-алканы и *n*-алкены соответственно, 3 — пики загрязнения, 4 — идентифицированные пики (расшифровка приведена в табл. 2), 5 — число атомов углерода в пике *n*-алкана. Шкала интенсивности ионного тока для всех образцов была пронормирована на единицу по максимальному для всех хроматограмм (за исключением 1-й, для которой абсолютная интенсивность пика толуола была приравнена его интенсивности на второй хроматограмме); для макрофита при 610 °C хроматограмма по шкале интенсивности (для наглядности) была увеличена примерно в 1.6 раза.

Таблица 2. Список основных компонентов, идентифицированных в продуктах пиролиза макрофитов и осадков

№ пика ^a	Название	<i>m/z</i>	№ пика ^a	Название	<i>m/z</i>
Макрофит (300 °С) (см. рис. 5(1))			40	2-циклопентен-1-он, 2-метил	67, 53, 96
1	Уксусная кислота	43, 60	41	Пиррол, 2-этил	80, 53, 95
2	Пиррол	67, 39	42	Бензол, 1-этил, 2-метил	105, 120
3	Толуол	91	43	2-циклопентен-1-он, 3-метил	96, 81, 67
4	1-гидрокси-2-бутанон	57, 29	44	2-циклопентен-1-он, 2,3-метил	67, 110
5	Пиразин метил	94, 67	45	Фенол, метил**	108, 79
6	Фурфурол	95, 39	46	Фенол, метил**	107, 77
7	Пиррол-2-метил	81, 53	47	Инден, 2,3-дигидро-4-метил	117, 132
8	2-фуранметанол	98, 81, 41	48	Нафталин, 1,2-дигидро	130, 115
9	Ацетоксиацетон	43, 116	49	Фенол, 2-этил	107, 122
10	Бутиролактон	42, 28 86	50	Фенол, 2-этил-4-метил	121, 136, 107
11	1-2-циклопентадиенон	98, 55	51	Ундекан, 2,6-диметил	57
12	Фенол	94, 67, 39	52	Бензфуран	146, 117
13	Пиррол-2-этил-4-метил	94, 109	50a	Фенол, триметил	121, 136
14	1,2 циклогексан дион	112, 69	50b	Фенол, триметил	121, 136
15	Гидроперекись 1-метилгексила	44, 85	53	Нафталин, 1,2-дигидро-6-метил	129, 144
16	2-циклопентен-1-он, 3-этил, 2-гидрокси	126, 55	54	Инден-1-он, 2,3-дигидро	132, 104
17	Фенол-4-этил	107, 122	55	Нафталин, 1-метил	142, 115
18	Индол	117, 90	56	Инден, 2,3-дигидро-4,5,7-три-метил	145, 160
19	Сирингол	154, 139	57	Инден-1-он, 2,3-дигидро-2-метил	131, 146
20	Фитен*	70, 280	58	Нафталин, 1,2,3,4-тетрагидро-5,7-диметил	145, 160
21	Фитадиен*	68, 264	59	Циклогексен, 1-фенилин	143, 128, 158
22	Фитен*	70, 280	60	Индол, метил	130, 131
23	Фитадиен*	82, 278	61	Тетрадекан, 3-метил	57, 85, 183
24	Сложный метиловый эфир гексадекановой кислоты	74, 87, 143	62	2,3,7-триметилиндол	144, 159
25	Гексадекановая кислота	73, 129, 256	63	Пентадекан, 2,6,10-триметил	57, 85
26	Олеиновая кислота	55, 97, 282	64	Прист-1-ен	57, 113
27	Стеариновая кислота	43, 129, 284	65	Прист-2-ен	57, 113
28	Гексадеканамид	59, 72, 255	66	Гексадеканитрил	43, 194
29	Стигмастан-3, 5, 22-триен	55, 394	Образец № 1 (см. рис. 5(3))		
t	Токоферол	151, 416	67	Холестан-3, 5-диен***	147, 368
30	Стигмастан-3, 5-диен	43, 396	I	Трисноргопен	191, 368
v	Витамин E	165, 430	II	Трисноргопан (ββ)	149, 370
31	Стигмастерол	55, 83, 412	III	Норгопен	191, 396
32	Ситостерол	43, 55, 414	IV	Гопен	191, 410
Макрофит (610 °С) (см. рис. 5(2))			V	Норгопан (ββ)	191, 398
33	Октен	55	Примечание. Номера пиков приведены на рис. 5.		
34	Октан	57	* Фитены и фитадиены с различным положением ненасыщенной связи.		
35	Циклопентен-1-он	82, 39	** Фенолы с различным положением метильного заместителя.		
36	Пиррол, 3-метил	80, 53	*** Соединение, присутствующее также в меньших количествах в термодесорбате и пиролизате микрофита.		
37	Этилбензол	91, 106	<i>m/z</i> — массы характеристических фрагментарных ионов.		
38	Бензол, (1,4+1,3)диметил	91, 106			
39	Стерен	104, 78			

В пиролизате макрофитов обнаружены фенолы: С1 (пики 45, 46), С2 (пик 49), С3 (пики 50, 50а, 50б), кетоны (пики 35, 40, 43, 44), пирролы (пики 36, 41), гидронафталины (пики 48, 53, 58), метилнафталин (пик 55), стерен (пик 39), индены (пики 47, 54, 56, 57), индолы: С1 (пик 60), С3 (пик 62), бензолы (пики 37, 38, 39, 42) и бензфуран (пик 52). В пиролизате присутствуют также метилзамещенные гомологи *n*-алканов (пики 51, 61, 62, 63) и пристены (пики 64, 65) (см. табл. 2). Последние являются промежуточными продуктами превращения фитола в окислительных условиях в пристан.

Из сравнения между собой масс-хроматограмм по общему ионному току (ОИТ), приведенных на рис. 5, видно, что относительное содержание алифатического компонента (интенсивность дублетов *n*-алканов/*n*-алкенов) в образцах осадков существенно выше, чем в макрофитах. Так, отношение интенсивности пика толуола (максимальное во всех пиролизатах) к интенсивности максимального пика *n*-алкана в осадках оказалось в 4—5 раз меньше, чем в макрофитах. Другой характерной чертой пиролизатов осадков является присутствие в них гопаиноидных структур: ненасыщенных терпанов (пики I, III, IV) и их биологических предшественников (пики II и IV) (см. табл. 2, рис. 5(3б)). В термодесорбате и пиролизате макрофитов на уровне чувствительности метода тритерпановых УВ не обнаружено. Из стероидных структур во всех проанализированных образцах осадков присутствует холестерин-3,5-диен (см. табл. 2, рис. 5).

Сложность объекта анализа (неразделенная смесь ароматических и насыщенных УВ, УВ гибридного строения, гетероатомные соединения), большое количество индивидуальных соединений и, как следствие, возможность взаимного наложения пиков делает задачу количественного анализа результатов ПИР-ХМС трудноразрешимой. Поэтому сравнительный анализ проводился на полуколичественном и качественном уровнях. С этой целью соединения, идентифицированные в термодесорбате (см. табл. 2, № 1—32) и пиролизате (№ 33—66) макрофитов, были объединены в группы в зависимости от встречаемости этих соединений в образцах осадков. Результаты анализа представлены в табл. 3, в ней также приведены данные по гопаиноидным соединениям, найденным в пиролизатах осадков. Все соединения (см. табл. 3) могут быть разбиты условно на три кластера, каждый из которых состоит из нескольких групп, объединяющих компоненты по их встречаемости в проанализированных образцах. В первом кластере (гр. № 1—4) представлены компоненты, которые в первом приближении можно отнести к липидным. Во втором кластере (гр. № 5—7) приведены соединения, которые по форме вхождения в ОВ относятся к связанным, и, наконец, в третьем кластере (гр. № 8) приведены гопаиноидные структуры, обнаруженные только в пробах осадков.

Группы соединений, входящих в первый кластер, можно разделить на две подгруппы. В первой подгруппе (№ 2, 4) липидные компоненты макрофитов присутствуют во всех образцах илов. Соединения второй подгруппы (№ 1, 3), наоборот, не обнаружены в образцах осадков. К третьему кластеру отнесены соединения, присутствующие в макрофитах в связанной форме. Они присутствуют либо во всех образцах (гр. № 6), либо, наоборот, отсутствуют в них (гр. № 5) или отсутствуют частично (гр. № 7).

Представленные данные на молекулярном уровне подтверждают результаты натуральных и лабораторных наблюдений и анализа процессов разложения макрофитов и участия их остатков в формировании озерных иловых отложений [Мессинева, Горбунова, 1946]. Авторы показали, что процесс распада

Таблица 3. Встречаемость идентифицированных соединений в продуктах пиролиза

Группа соединений	Номер пика (см. табл. 2)	Анализируемый образец (первая цифра — номер хроматограммы на рис. 5, вторая — номер образца в табл. № 1)					
		1/м*, 320 °С	2/м*, 610 °С	3/1	4/3	5/4	6/11
1	1, 11, 14	+	—	—	—	—	—
2	4, 16, 19, 21, 23	+	—	+	+	+	+
3	12, 31, 32	+	+	—	—	—	—
4	2, 3, 5—10, 13, 15, 17, 18, 20, 22, 24—30, 67	+	+	+	+	+	+
5	45, 46, 49, 50, 50а, 50б	—	+	—	—	—	—
6	35—44, 47, 48, 51, 53—56, 58, 59, 61—66	—	+	+	+	+	+
7	52, 60	—	+	+	+	—	+
	57	—	+	+	+	—	—
8	I—V	—	—	+	+	+	+

Примечание. Знаком «+» показано наличие, знаком «—» — отсутствие данной группы соединений в анализируемом объекте.

* Макрофит, остальные пояснения см. на рис. 5.

Таблица 4. Отношение $St(C_{27})/St(C_{29})$ в ОВ макрофитов и осадков оз. Белое (расчет проведен по данным ПИР-ХМС)

Номера образцов (нумерация проб соответствует табл. 1)				
<i>m</i> *	№ 1	№ 3	№ 4	№ 11
0.1	1.5	2.1	1.0	2.4

* Для макрофитов расчет проведен для термодесорбата.

факт отсутствия в осадках соединений (в основном фенолов), находящихся в макрофитах в частично или полностью связанной формах (гр. № 4, 6). Это, вероятно, может являться результатом ферментативного гидролиза органических биополимеров [Корнеева, Романкевич, 1998], что приводит к практически мгновенному «выеданию» химических предшественников этих соединений в макрофитах. С другой стороны, бесспорным является факт присутствия в изученных осадках химических соединений, исходно входивших в структуру макрофита. Таким образом, из представленных данных следует, что ОВ изученных осадков состоит из неразложившихся остатков макрофитов и бактерий.

В контексте проведенного исследования было бы интересно рассмотреть (вопросы) генезис молекулярных бимаркеров — стеранов и гопанов, используемых для описания процессов преобразования ОВ в катагенезе [Peters, Moldowan, 1993]. Из представленных результатов следует, что их прямые ненасыщенные предшественники — стерены и гопены образуются непосредственно из биологических соединений (стеролов для стеранов и, возможно, бактериогопантетрола для гопанов) сразу после перехода ОВ в осадок. При этом основным источником стеранов являются макрофиты и бактерии, гопанов — бактерии. Далее за счет селективного насыщения кратных связей в процессах микробиологической деятельности происходит превращение гопенов в биогопаны ($17\beta 21\beta$) (II и V, см. табл. 2) — биологические эпимеры, имеющие сходную стереохимию с соединениями живых предшественников; однако образования биостеранов ($5\alpha 14\alpha 17\alpha 21S$) в изученном разрезе на аналитическом уровне при этом не установлено.

В области молекулярной биогеохимии стераны наряду с гопанами используются для реконструкции условий преобразования ОВ в диа- и катагенезе. В предположении о том, что реакции насыщения стеренов в биостераны и превращения последних в геостераны протекают полностью, было рассчитано значение стеранового индекса (отношения $St(C_{27})/St(C_{29})$) для ОВ гипотетически катагенно зрелого озерного осадка. Расчет проведен по площадям пиков на масс-хроматограммах молекулярных ионов: m/z 368 для стерана $St(C_{27})$ и m/z 394 и m/z 396 для стеранов $St(C_{29})$; результаты расчета приведены в табл. 4. Видно, что в макрофитах преобладает стеран C_{29} , а для ОВ осадков отмечено существенное преобладание стерана C_{27} и значительное изменение стеранового индекса по разрезу, что, возможно, объясняется вариабельностью фациальных условий в процессе седиментации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты применения методов пиролиза для диагностики диагенетических процессов преобразования ОВ биополимеров в кероген, протекающих в современных озерных осадках. Из анализа данных пиролиза и молекулярного состава пиролизатов (ПИР-ХМС) следует:

- образование макромолекулярной алифатической структуры керогена происходит на самых ранних стадиях диагенеза;
- в изученном интервале разреза на молекулярном уровне установлено присутствие стеролов и стеренов — предшественников стеранов, а также гопенов и биогопанов ($17\beta 21\beta$) — предшественников гопанов;
- основным источником ОВ осадков оз. Белое является биомасса макрофитов и бактерий.

Авторы выражают благодарность А.Э. Конторовичу и В.А. Каширцеву за конструктивные критические замечания, высказанные при подготовке статьи.

Работа выполнена при поддержке грантов «Эволюция молекул-биомаркеров органического вещества различных генетических типов на стадиях седиментогенеза, диагенеза и катагенеза» (№ 10-05-00705) и № 08-05-00392.

ЛИТЕРАТУРА

Бобров В.А., Леонова Г.А., Кривоногов С.К., Маликов Ю.И. Геохимическая характеристика современного состояния оз. Белое (Кольванский район Новосибирской области) // Шестое Сибирское совещание по климатологическому мониторингу. Томск, 2005, с. 317—321.

- Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И.** Кероген (методы изучения, геохимическая интерпретация). Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005, 256 с.
- Карякин А.В., Грибовская И.Ф.** Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., Наука, 1979, 208 с.
- Корнеева Г.А., Романкевич Е.А.** Ферментативная деструкция органического вещества (биополимеров) // Геохимия, 1998, № 7, с. 718—726.
- Меленевский В.Н., Сухоручко В. И., Ларичкина Н. И.** Токоферол как возможный источник кагатагенных изопреноидов // Геология и геофизика, 1991 (6), с. 75—80.
- Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С.** Биомаркеры в продуктах пиролиза асфальтенов древних нефтей Восточной Сибири — индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений // Нефтехимия, 2009, № 4, с. 1—8.
- Мессинева М.А., Горбунова А.И.** Процесс разложения макрофитов пресноводных озер и участие их остатков в формировании озерных иловых отложений // Изв. АН СССР (отделение биологических наук), 1946, № 5, с. 565—579.
- Петров А.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 384 с.
- Тиссо Б., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.
- Хазина И.В.** Реконструкция природно-климатических обстановок среднего—позднего голоцена Новосибирского Приобья (по палинологическим исследованиям осадков оз. Белое) // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (8), с. 971—978.
- Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г., Стригуцкий В.П.** Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот // Химия растительного сырья, 2003, № 2, с. 49—54.
- Amo M., Suzuki N., Shinoda T., Ratnayake N.P., Takahashi K.** Diagenesis and distribution of sterenes in Late Miocene to Pliocene marine siliceous rocks from Horonobe (Hokkaido, Japan) // Org. Geochem., 2007, v. 38, p. 1132—1145.
- Amo M., Suzuki N., Takahashi K.** Diagenesis and distribution of acyclic isoprenoid hydrocarbons in Late Miocene to Pliocene marine siliceous rocks from Horonobe (Hokkaido, Japan) // Org. Geochem., 2008, v. 39, p. 387—395.
- Brassell S.C., McEvoy J., Hoffmann C.F., Lamb N.A., Peakman T.M., Maxwell J.R.** Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis // Org. Geochem., 1984, v. 6, p. 11—23.
- Briggs D.E.G.** Molecular taphonomy of animal and plant cuticles: selective preservation and diagenesis // Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1999, v. 354, p. 7—17.
- de Leeuw J.W., Largeau C.** A review of macromolecular compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation / Eds. M.H. Engel, S.A. Macko // Org. Geochem. Principles Applications. Plenum Press, New York, 1993, p. 23—72.
- de Leeuw J.W., Cox H.C., Baas M., Peakman T.M., van de Graaf B., Baas J.M.A.** Relative stabilities of sedimentary rearranged sterenes as calculated by molecular mechanics: a key to unravel further steroid diagenesis // Org. Geochem., 1993, v. 20, p. 1297—1302.
- de Leeuw J.W., Versteegh G.J.M., van Bergen P.P.** Biomacromolecules of plants and algae and their fossil analogues // Plant Ecol., 2006, v. 189, p. 209—233.
- Deniau I., Derenne S., Beaucaire C., Pitsch H., Largeau C.** Occurrence and nature of thermolabile compounds in the Boom Clay kerogen (Oligocene, underground Mol Laboratory, Belgium) // Org. Geochem., 2004, v. 35, p. 387—395.
- Di-Giovanni Ch., Disnar J.R., Campy M., Macaire J.J.** Variability of the ancient organic supply in modern humus // Analysis, 1999, v. 27, p. 398—402.
- Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D.** Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations // Org. Geochem., v. 34, 2003, p. 327—343.
- Espitalier J., Deroo G., Marquis F.** La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie // Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1985a, v. 40, p. 563—579.
- Espitalier J., Deroo G., Marquis F.** La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; deuxième partie // Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1985b, v. 40, p. 755—784.
- Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G.** An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Org. Geochem., 2000, v. 31, p. 745—749.
- Golberg E.D.** Black carbon in the environment. New York, Wiley, 1985, 198 с.
- Goossens H., de Leeuw J., Schenck P.A., Brassels S.C.** Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oil // Nature, 1984, v. 312, № 5993, p. 440—442.

Gupta N.S., Briggs D.E.G., Collinson M.E., Evershed R.P., Michels R., Pancost R.D. Molecular preservation of plant and insect cuticles from the Oligocene Enspel formation, Germany: evidence against derivation of aliphatic polymer from sediment // *Org. Geochem.*, 2004, v. 38, p. 404—418.

Gupta N.S., Cody G.D., Tetlie O.E., Briggs D.E.G., Roger E., Summons R.E. Rapid incorporation of lipids into macromolecules during experimental decay of invertebrates: Initiation of geopolymer formation // *Org. Geochem.*, 2009, v. 40, p. 589—594.

Jocteur-Montrozier L., Robin A.M. Action de la faune du sol sur une litie`re de feuillu: application de techniques pyrolytiques a letude des modifications subies par une feuille de charme (*Carpinus betulus*) ingeres par *Glomeris marginata* // *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol.*, 1988, v. 24, p. 203—214.

Johannes I., Kruusement K., Veski R., Bojesen-Koefoed J.A. Characterisation of pyrolysis kinetics by Rock-Eval basic data // *Oil Shale*, 2006, v. 23, № 3 p. 249—257.

Mackenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G., Maxwell J.R. Chemical fossils: the geological fate of steroids // *Science*, 1982, v. 217, p. 491—504.

Marchand C., Lallier-Verge`s E., Disnar J.-R., Kerravis D. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach // *Org. Geochem.*, 2008, v. 39, p. 408—421.

Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products // *Pure Appl. Chem.*, 1979, v. 51, p. 709—729.

Peakman T.M., ten Haven H.L., Rechka J.A., de Leeuw J.W., Maxwell J.R. Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{8(14)}$ and Δ^{14} 5 α (H)-sterenes and the origin of 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-steranes in an immature sediment // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 2001—2009.

Peakman T.M., de Leeuw J.W., Rijpstra W.I.C. Identification and origin of $\Delta^{8(14)}$ 5 α - and Δ^{14} 5 α -sterenes and related hydrocarbons in an immature bitumen from the Monterey Formation, California // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 1223—1230.

Pearson E. J., Farrimond P., Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors // *Org. Geochem.*, 2007, v. 38, p. 1169—1195.

Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, New Jersey, 1993, 363 p.

Poirier N., Derenne S., Balesdent J., Mariotti A., Massiot D., Largeau C. Isolation and analysis of the non-hydrolysable fraction of a forest soil and an arable soil (Lacadere, south-west France) // *European J. Soil Sci.*, 2003, v. 54, p. 243—255.

Ralph J., Hatfield R.D. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials // *J. Agricult. Food Chem.*, 1991, v. 39, p. 1426—1437.

Schmidt M.W.I., Noack A.G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges // *Global Biogeochem. Cycles*, 2000, v. 14, p. 777—793.

Sebag D., Disnar J. R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation // *European J. Soil Sci.*, 2006, v. 57, p. 344—355.

Shi J., Wang B., Zhang L., Hong Z. Study on diagenesis of organic matter in immature rocks // *Org. Geochem.*, 1988, v. 13, p. 869—874.

Stankiewicz B.A., Briggs D.E.G., Evershed R.P. Chemical composition of Paleozoic and Mesozoic fossil invertebrate cuticles as revealed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // *Energy and Fuels*, 1997, v. 11, p. 515—521.

van Duin A.C.T., Peakman T.M., de Leeuw J.W., van de Graaf B. Novel aspects of the diagenesis of Δ^7 -5 α -sterenes as revealed by a combined molecular mechanics calculations and laboratory simulations approach // *Org. Geochem.*, 1996, v. 24, p. 473—493.

Volkman J. K., Revill A.T., Holdsworth D. G., David Fredericks D. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes // *Org. Geochem.*, 2008, v. 39, p. 689—710.