

ТЕРПАНОВЫЕ И СТЕРАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В УГЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ
ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ СИБИРИ

В.А. Каширцев, В.И. Москвин, А.Н. Фомин, О.Н. Чалая*

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

**Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677891, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия*

Методом хромато-масс-спектрометрии изучены хлороформенные экстракты углей различных генетических групп разного возраста — гумитов, сапропелитов и липтобиолитов. Исследованы девонские липтобиолиты Барзасского района Кузбасса, нижнемеловые гумиты и сапропелиты соответственно из Кангаласского и Таймылрского месторождений Ленского угольного бассейна. Установлено, что формирование древнейших девонских липтобиолитовых углей, происходило в прибрежно-морских условиях. Источником молекул-биомаркеров были липиды различных биот морского и континентального происхождения, в том числе смолы ранних *Conifers*. Мезозойские гумусовые и сапропелевые угли по биометкам-хемофоссилиям не несут существенных различий, что, по всей вероятности, связано с их значительной бактериальной переработкой и биосинтезом хемофоссилий преимущественно прокариотами.

Гумусовые, сапропелевые угли, липтобиолиты, углеводороды-биомаркеры, стераны, терпаны, Кузбасс, Ленский угольный бассейн.

TERPANES AND STERANES IN COALS OF DIFFERENT GENETIC TYPES IN SIBERIA

V.A. Kashirtsev, V.I. Moskvina, A.N. Fomin, and O.N. Chalaya

Chloroform extracts of coals of different genetic groups and different ages have been studied by chromatography-mass spectrometry, namely, Devonian liptobiolites from the Barzas region (Kuznetsk Basin) and Lower Cretaceous humites and sapropelites from the Kangalas and Taimylyr deposits, respectively (Lena Coal Basin). It has been established that the most ancient Devonian liptobiolites formed in coastal environments. Lipids of different biotas of marine and continental genesis, including resins of early Conifers, were the source of biomarker molecules. The Mesozoic humic and sapropelic coals differ little in chemofossil biomarkers, which might be related to their significant bacterial transformation and biosynthesis of chemofossils mainly by prokaryotes.

Humic and sapropelic coals, liptobiolites, hydrocarbon biomarkers, steranes, terpanes, Kuznetsk Basin, Lena Coal Basin

ВВЕДЕНИЕ

В отечественной геологической литературе содержится много сведений о составе, свойствах и качестве каустобиолитов угольного ряда, полученных с помощью традиционных технических, физико-химических и углепетрографических методов исследования. К настоящему времени удалось установить качественное разнообразие исходной для углеобразования растительности различных видов. В свое время Ю.А. Жемчужников [1958, с. 49] отмечал: «Петрографические типы угля в значительной степени зависят от эволюции растительного покрова и его миграции от моря к суше, но они связаны не только с типом растительности, а также и с климатом и фациальными условиями».

Для каждой эпохи характерны определенные, своего рода руководящие типы углей. Так, кутикуловые липтобиолиты характерны для среднего девона, споровые дюрены — для визейского яруса нижнего карбона, кларены — для среднего карбона, фюзено-ксилены — для пермской системы. В мезозое наиболее распространенными разностями являлись фюзено-ксиленовые и клареновые угли.

В настоящей статье рассматриваются так называемые молекулы-биомаркеры (хемофоссилии), присутствующие в растворимой части (т.е. в битумоидах) углей и возможность использования их для реконструкции условий угленакопления.

Пробы углей различных генетических групп (по г. Потонье) разного возраста — гумитов, сапропелитов и липтобиолитов были собраны в различных районах Сибири. Девонские липтобиолиты — в Барзасском районе Кузбасса, нижнемеловые гумиты и сапропелиты соответственно на Кангаласском и Таймыльском месторождениях Ленского угольного бассейна.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ УГЛЕЙ

Липтобиолит барзасского района Кузбасса. Образец угля отобран из шурфа в районе поля шахты Барзасская-1. Здесь в терригенно-карбонатных, лагунно-континентальных образованиях барзасской свиты (верхнеживетский подъярус среднего отдела девона) прослеживается один пласт «основной» толщиной 0.8—4.8 м и ряд пропластков своеобразных сапромикситовых углей [Залесский, 1931].

Девонские углепроявления представляют большой интерес как свидетельства древнейшего на Земле угленакопления. Именно в этот момент геологической истории угленакопление обусловлено появлением и расцветом наземной флоры. В это время существовали не только псилофиты, но более высокоорганизованные растения; папоротники, кустарники, древовидные плауновые и др. [Егоров, 1974]. Выход растений на сушу и расселение их на различных геоморфологических элементах рельефа привело к захоронению в рассеянной или концентрированной формах растительного органического вещества (ОВ) в осадочных толщах.

Барзасские угли характеризуются высоким выходом первичных смол — до 15.2 %. Элементный состав смолы: С — 85.86, Н — 6.11, S — 0.33—0.47 % [Геологическое строение..., 1959]. До настоящего времени не прекращаются попытки получения искусственного жидкого топлива (ИЖТ) из угля (гидрогенизация угля, гидрирование пасты и смолы полукоксования, использование смеси каменного угля и сапропелитов). Результаты технического и элементного анализов изученного образца угля следующие (мас. %): A^d — 30.8; V^a — 36.0; C^{daf} — 70.0; H^{daf} — 6.6; N^{daf} — 1.2; S^{daf} — не обнаружено; O^{daf} — 22.1. По определениям А.Н. Фомина, отражательная способность витринита в районе шахты Барзасская-1 равна 0.45 %, что соответствует концу буроугольной ($ПК_3$) стадии катагенеза.

Визуально по ряду физических свойств выделено несколько литотипов углей — плитчатый уголь, клареновидный, плейчатый и плотный (сливной) уголь. Классы барзасских углей, выделяемые по составу основного углеобразующего вещества, исключая фюзенолиты, могут быть самыми разнообразными — от гелитолитов, липтоидолитов до гумитосапропелитов. По элементному составу органической массы выделенные литотипы также различаются: в плитчатых углях отношение атомов Н/С равно 1.19, в клареновидных — 0.8, в плейчатом — 1.22, в плотном — 1.24.

А.А. Ларищев считал, что в формировании концентрированного ОВ Барзасского района принимают участие различные типы органических остатков. Отметив крайнюю неоднородность исходного ОВ, он предложил за этим агрегатом закрепить название барзассит [Ларищев, 1948].

По результатам микроскопического изучения ОВ пропластков плитчатых углей из коренного обнажения в районе шахты Барзасская-1 отмечается, что на поперечном срезе каждый слой выглядит более или менее обособленным. При этом сечение каждого слоя чаще всего неоднородно и состоит из трех последовательных полос различной окраски. В плитчатом угле наблюдается ясное ограничение покровного слоя кутиноподобного вещества при сохранившихся признаках внешней поверхности стеблей. Ткани центральной его части превратились в гомогенную витреноподобную массу, сильно сократившуюся в объеме. В редких случаях можно заметить центральный тяж проводящих тканей, положение которого указывает на осевую симметрию в строении стебля. При этом толстый покровный слой оказывается незатронутым разложением и почти полностью сохраняется, претерпев лишь разбухание. При разрушении сердцевинки стебля органическая масса обогащается кутиноподобным веществом. По ряду химических показателей — содержанию углерода 82 %, водорода 9.2 %, изотопному составу углерода ($\delta^{13}C = -21,38$ ‰), угли следовало бы отнести к классу гумитосапропелитов [Фомин, 1990]. Наличие разложенных остатков бурых водорослей и залегание пласта в морской глинисто-карбонатной толще свидетельствуют, вероятнее всего, об их автохтонном накоплении и преобразовании в условиях мелководного морского бассейна. Однако наряду с водорослевым материалом ОВ содержит разное количество остатков проводящих тканей псилофитов, кутикулы и спор. Все это является следствием привноса чуждого данной обстановке материала с находящегося по соседству проточного торфяного болота.

Ленский угольный бассейн включает в себя три крупных структурных элемента — Лено-Анабарский, Предверхоанский прогибы и Вилуйскую синеклизу. Угленосная среднеюрско-нижнемеловая толща бассейна имеет мощность от 700 м на западе бассейна и до 4000 м на востоке. Терригенные осадки

накапливались в мелководных морях, внутриконтинентальных бассейнах, лагунах, дельтах, речных поймах и в обширных торфяных болотах. Угли бассейна преимущественно гумусовые.

Сапропелиты (богхеды) встречаются только на севере бассейна в Оленекском и Анабаро-Хатангском угленосных районах [Тектоника..., 2001]. По представлениям А.И. Егорова [1974], появление сапропелитов в разрезах северных угленосных районов обусловлено проникновением холодных течений с севера. Понижение температуры воздуха на заболоченных побережьях суши могли затормозить прирост биомассы у высших растений и дать преимущество низшим.

Образцы богхедов отобраны на Таймыльском месторождении, расположенном на правом берегу р. Куччугуй-Таймыль в 16 км от впадения ее в р. Оленек. Линзы и линзообразные залежи сапропелитовых углей в этом районе встречаются внутри пластов гумусовых углей укинской (верхи нижнего мела) свиты. Толщина линз богхеда на Таймыльском месторождении достигает 0.6 м. Органическая масса богхеда, отобранного из верхней части свиты, содержит 78.1 % углерода и 10.5 % водорода (атомное отношение Н/С — 1.61). На серу, азот и кислород приходится соответственно 0.67, 0.51 и 10.22 %. Органическая масса обогащена тяжелым углеродом ($\delta^{13}\text{C} = -21.07 \text{‰}$). Усредненные результаты технического и элементного анализов богхеда месторождения следующие: A^d — 5.4; V^a — 79.3; C^{daf} — 81.2; S^{daf} — 0.53 %; H^{da} — 8.9, ($N^{daf} + S^{daf} + O^{daf}$) 9.5 %, выход смол — 61.5 % [Бодоев, 1991].

Образец гумусового угля отобран из пласта «Верхний» в карьере резервного поля 1 Кангаласского месторождения. Месторождение расположено на левом берегу Лены в 40 км к северу от г. Якутск. Опробованный пласт мощностью 15 м залегает в терригенных континентальных образованиях батыльхской свиты нижнего мела. Угли бурые ($R^0 = 0.4—0.5$), основные показатели качества углей следующие (%): A^d — 28 — 30; V^a — 46 — 49; C^{daf} — 70.2—72; H^{daf} — 5.4; S^{daf} — 0.3—0.6; атомное отношение Н/С-0.91.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Выделение битумоидной части из углей и исследование состава молекул-биомаркеров велось по методикам, принятым в лаборатории геохимии нефти и газа Института нефтегазовой геологии и геохимии СО РАН (г. Новосибирск) [Каширцев и др., 2006; Конторович и др., 2007]. Образцы углей после дезинтеграции в шаровой мельнице экстрагировались хлороформом. Мальтеновая часть битумоида, полученная после осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира, разделялась на хроматографических колонках с силикагелем АСК и оксидом алюминия на метаново-нафтенновые и нафтенново-ароматические углеводороды, бензолные и спиртобензолные смолы.

Хромато-масс-спектрометрические исследования насыщенных углеводородов проводились на системе, включающей газовый хроматограф 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. В качестве газа-носителя служил гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 300 °С. Ввод пробы проводился без деления потока. Изотермическая «площадка» длительностью 4 мин. Программирование подъема температуры осуществлялось от 100 до 290 °С со скоростью 4 °С/мин с последующей изотермой в течение 20 мин. Ионизирующее напряжение источника — 70 эВ, температура источника — 230 °С. Хроматограммы углеводородов получены по общему ионному току (ТIC) и сканированием по фрагментным ионам m/z 123, 191, 217 и 218 (m/z — отношение массы иона к его заряду). Идентификация индивидуальных углеводородов проводилась компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05 (более 130 тыс. масс-спектров органических соединений), по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

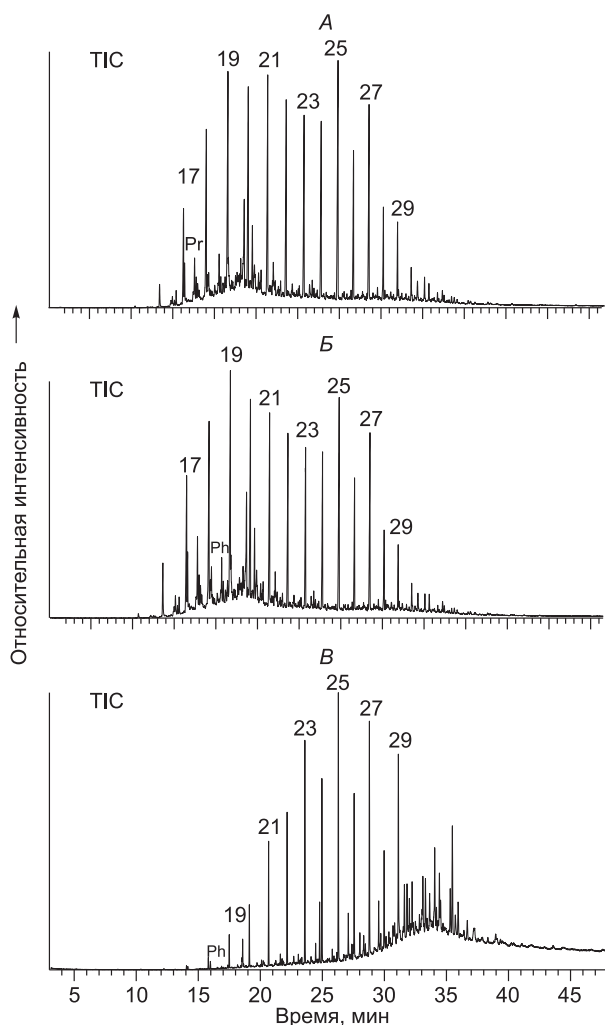
Хроматограммы фракций насыщенных углеводородов, полученные по общему ионному току, для всех разновидностей углей весьма близки (рис. 1). Распределение *n*-алканов имеет или бимодальное распределение (барзассит) на C_{19} и C_{25} , или одномодальное — только на алкане с 25 атомами углерода в молекуле. Поскольку все угли имеют невысокую стадию углефикации, в области высокомолекулярных углеводородов отчетливо видно преобладание молекул с нечетным количеством атомов углерода над четными. Пристан обычно преобладает над фитаном.

Распределение терпанов, идентифицированных по масс-фрагментограммам m/z 123 + 191, у девонского барзасского угля существенно отличается от мезозойских как от гумусового, так и от сапропелитового углей (рис. 2, табл. 1). Для первого характерно присутствие би-, три- и тетрациклических дитерпанов, напрочь отсутствующих в гумусовом и сапропелитовом углях. Среди идентифицированных биометок отмечаются гомологи филлокладана и каурана (рис. 3, табл. 1). Сканирование по молекулярным ионам

Рис. 1. Масс-хроматограммы по общему ионному току (ТIC) фракции насыщенных углеводородов углей различных генетических типов.

A — липтобиолит (барзассит), *Б* — гумит, *В* — сапропелит (богхед).

17—29 — нормальные алканы, Pr — пристан, Ph — фитан



m/z 274, 288, 302 и 316 позволило определить их метил-, этил- и пропилзамещенные разновидности. Распространение углеводородов ряда каурана характерно для морских паралических углей Рурского бассейна в Германии, а угли Саарского бассейна обогащены близким по структуре биераном [Schulze, Michaelis, 1990]. Поскольку угли этих бассейнов имеют позднекаменноугольный возраст, а большая часть растений, которые синтезируют предшественников дитерпеноидов, появились в послетриасовое время, немецкие коллеги считают, что источником хемофоссилий в углях каменноугольного возраста могли быть смолы ранних *Conifers*.

К. Папаниколау с соавторами [Papanicolaou et al., 2000], сопоставляя углепетрографические данные с результатами исследования биометок в миоценовых углях различных бассейнов Греции, отметили, что в двух из них, где практически отсутствуют остатки древесных растений, преобладают *n*-алканы. Лигниты с высокой концентрацией гимноспермовых из двух других бассейнов обогащены дитерпанами и сесквитерпанами. Высокие содержания тетрациклических дитерпанов, включающих биеран, филлокладаны и каураны, отмечены в углях и нефтях Австралии [Noble et al., 1985]. Источниками этих дитерпанов являлись смолы высших растений, принадлежащих к *Podocarpaceae* и *Agasceae*. Существенное преобладание тетрациклических дитерпанов над трициклическими отмечено и в девонских углях [Sheng et al., 1992].

Пентациклические гопаны (см. рис. 2, пики 8—15) для сибирских гумолитов и сапропелитов являются практически единственными представителями терпанов в этих углях. Интересно отметить, что биомаркерные показатели демонстрируют меньшую степень преобразованности богхедов по сравнению с бурыми углями Кангаласского месторождения, хотя гумусовые угли, заключающие линзы богхедов, по отражательной способности витринита относятся к длиннопламенным [Каширцев, 1980]. В богхедах сохранились гопаны C_{27} и C_{29} с «биологической» стереохимической конфигурацией $17\beta(H), 21\beta(H)$, а соотношение *R* и *S* изомеров для гомогопанов в пользу биологических структур $22S$ также характерно для низких градаций катагенеза.

Распределение стерановых углеводородов в различных типах проанализированных углей в определенной мере напоминает распределение терпанов (рис. 4, табл. 2). По соотношению «биологических» стеранов $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ и «геостеранов» $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ липтобиолитовые угли выглядят более катагенетически зрелыми. В барзасских липтобиолитах по масс-хроматограммам m/z 217 идентифицирован целый набор относительно низкомолекулярных молекул-биометок гомологических рядов андростана и прегнана, тогда как в кангаласском и оленекском углях низкомолекулярные тетрацикланы отсутствуют. В последних идентифицированы лишь типичные диа- и регулярные стераны. Выше уже отмечалось, что в барзассите, наряду с прегнанами, определены тетрациклические углеводороды ряда филлокладанов и кауранов (m/z 123). В этом же угле «водорослевая» составляющая стеранов, т.е. собственно холестаны (C_{27}) примерно равна вкладу высшей растительности (этилхолестаны). Удивительно то, что в богхеде, сложенным более чем на 90 % остатками синезеленых водорослей, количество холестанов (типичных продуктов водорослевых липидов) не превышает количество этилхолестанов. В гумусовых углях стераны C_{29} (этилхолестаны) существенно доминируют над стеранами C_{27} (см. рис. 3, Б).

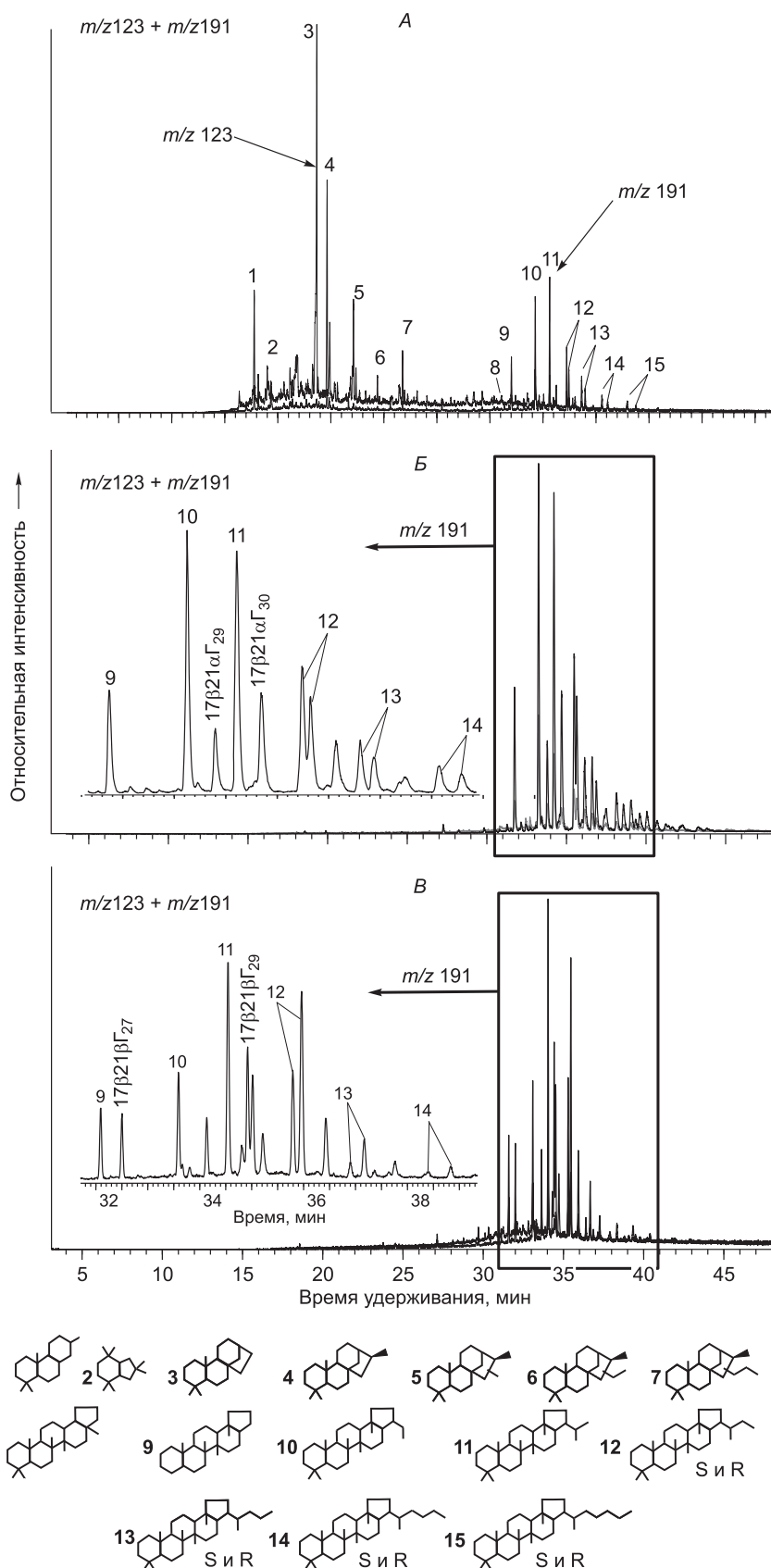


Рис. 2. Синтетические масс-хроматограммы фракций насыщенных углеводородов по фрагментным ионам m/z 123 + 191 (идентификация пиков в табл. 1).

17 β 21 β Г₂₇ и Г₂₉ — биоопаны; 17 β 21 α Г₂₉ и Г₃₀ — моретаны. А—В — см. рис. 1.

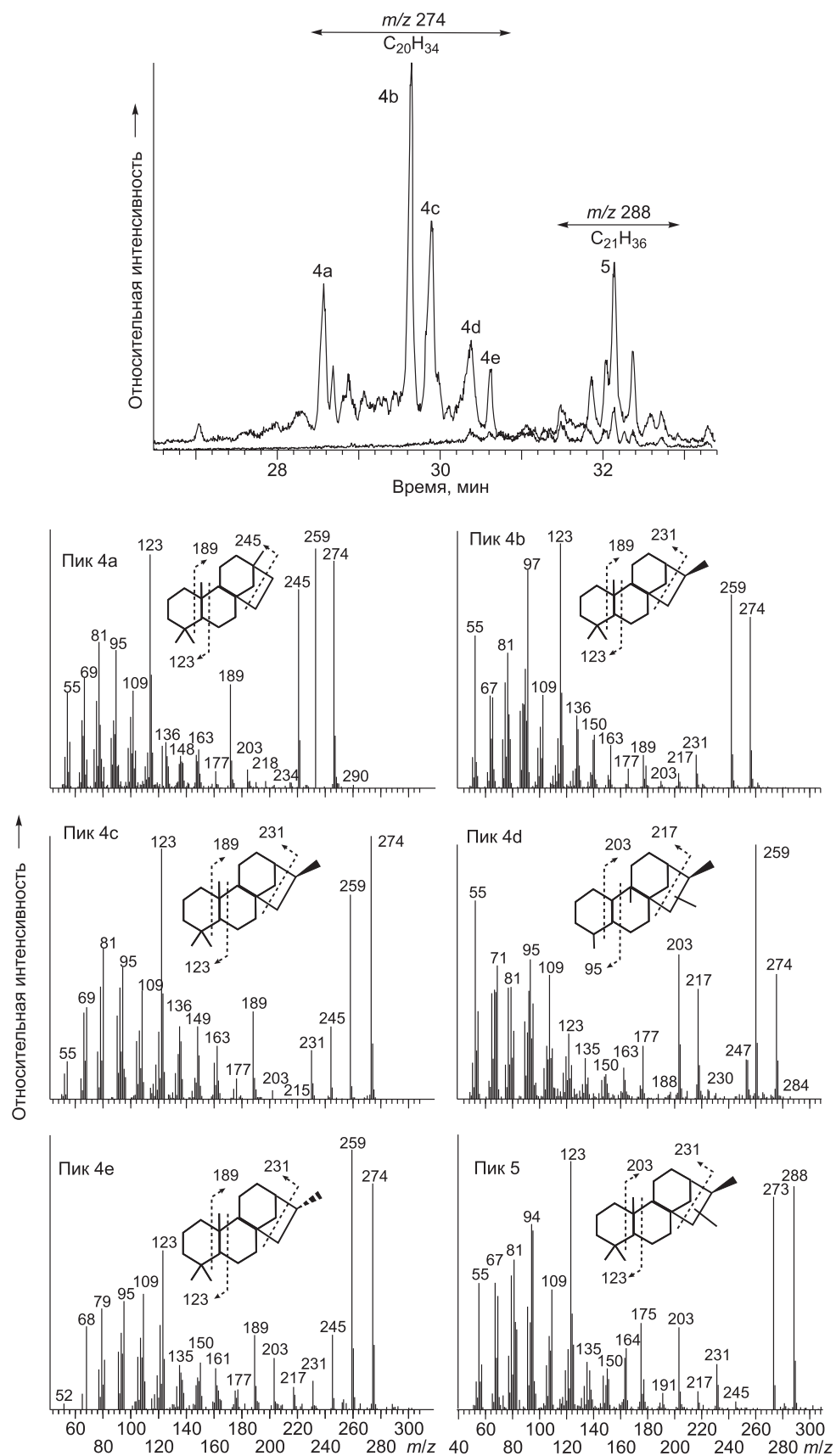


Рис. 3. Синтетические масс-хроматограммы тетрациклических дитерпенов барзассита по фрагментным ионам m/z 274 и 288 (идентификация пиков в табл. 1)

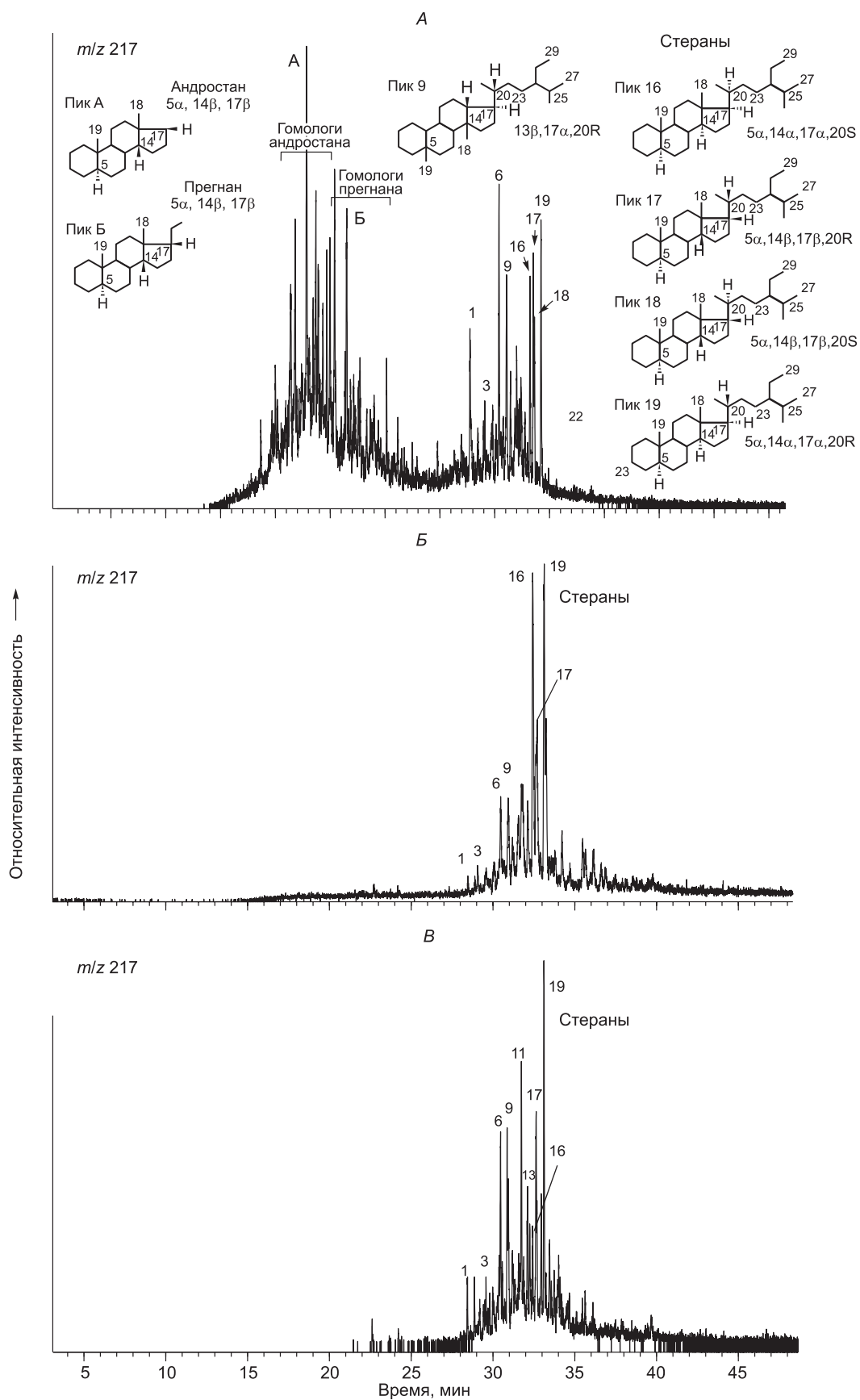


Рис. 4. Масс-хроматограммы стерановых углеводородов по фрагментному иону *m/z* 217 (идентификация пиков в табл. 2).

A—B — см. рис. 1.

Таблица 1. Терпановые углеводороды на масс-хроматограммах m/z 123, 191, 274, 288

№ пика	Эмпирич. формула	Молекулярный вес	Название структуры
1	C ₁₈ H ₃₂	248	13-метилподокарпан
2	C ₁₅ H ₂₈	208	2,2,4,4,7,7-гексаметилгидроиндан
3	C ₁₉ H ₃₂	260	17-норфиллокладан
4a	C ₂₀ H ₃₄	274	бнеран
4b	C ₂₀ H ₃₄	274	16β(Н)-филлокладан
4c	C ₂₀ H ₃₄	274	16β(Н)-кауран
4d	C ₂₀ H ₃₄	274	19,20-нор, 9,15-диметилфиллокладан
4e	C ₂₀ H ₃₄	274	16α(Н)-кауран
5	C ₂₁ H ₃₆	288	16β(Н),15(?) -метилфиллокладан
6	C ₂₂ H ₃₈	302	16β(Н),15(?) -этилфиллокладан
7	C ₂₃ H ₄₀	316	16β(Н),15(?) -пропилфиллокладан
8	C ₂₇ H ₄₆	370	18α(Н),21β(Н)-22,29,30-триснорнеогопан (Ts)
9	C ₂₇ H ₄₆	370	17α(Н),21β(Н)-22,29,30-трисноргопан (Tm)
10	C ₂₉ H ₅₀	398	17α(Н),21β(Н)-30-норгопан (адиантан)
11	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(Н),21β(Н)-гопан
12	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(Н),21β(Н)-гомогопан (22S и 22R)
13	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(Н),21β(Н)-бисгомогопан (22S и 22R)
14	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(Н),21β(Н)-трисгомогопан (22S и 22R)
15	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(Н),21β(Н)-тетракисгомогопан (22S и 22R)

Таблица 2. Идентификация стеранов на масс-фрагментограммах m/z 217

№ пика	Эмпирич. формула	Молекулярный вес	Название структуры
1	C ₂₇ H ₄₈	372	13β(Н),17α(Н)-диахолестан (20S)
2	C ₂₇ H ₄₈	372	13β(Н),17α(Н)-диахолестан (20R)
3	C ₂₇ H ₄₈	372	13α(Н),17β(Н)-диахолестан (20R) + 13β(Н),17α(Н)-24-метилдиахолестан (20S)
	C ₂₈ H ₅₀	386	
4	C ₂₈ H ₅₀	386	13β(Н),17α(Н)-24-метилдиахолестан (20R)
5	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(Н),14α(Н),17α(Н)-холестан (20S)
6	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(Н),14β(Н),17β(Н)-холестан (20R) + 13β(Н),17α(Н)-24-этилдиахолестан (20S)
	C ₂₉ H ₅₂	400	
7	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(Н),14β(Н),17β(Н)-холестан (20S)
8	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(Н),14α(Н),17α(Н)-холестан (20R)
9	C ₂₉ H ₅₂	400	13β(Н),17α(Н)-24-этилдиахолестан (20R)
10	C ₂₉ H ₅₂	400	Нерегулярный стеран C29
11	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(Н),14α(Н),17α(Н)-24-метилхолестан (20S)
12	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(Н),14β(Н),17β(Н)-24-метилхолестан (20R)
13	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(Н),14β(Н),17β(Н)-24-метилхолестан (20S)
14	C ₃₀ H ₅₄	414	13β(Н),17α(Н)-24-пропилдиахолестан (20R)
15	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(Н),14α(Н),17α(Н)-24-метилхолестан (20R)
16	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(Н),14α(Н),17α(Н)-24-этилхолестан (20S)
17	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(Н),14β(Н),17β(Н)-24-этилхолестан (20R)
18	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(Н),14β(Н),17β(Н)-24-этилхолестан (20S)
19	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(Н),14α(Н),17α(Н)-24-этилхолестан (20R)

Что касается весьма близкого набора гопановых молекул-биометок в мезозойских гумусовых и сапропелитовых углях, то скорее всего он обусловлен существенной бактериальной переработкой органического материала в озерных и болотных условиях, а липиды прокариотов явились основным источником пентациклических насыщенных углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты геохимических исследований углей разных генетических типов Сибири свидетельствуют, что формирование древнейших девонских липтобиолитовых углей, как и каменноугольных углей Германии, проходило в паралических прибрежно-морских условиях. Источником молекул-биомаркеров в растворимой части органического вещества были липиды различных биот морского и континентального происхождения и, в частности, смолы ранних *Conifers*. Близкий набор биометок-хемофоссилий в битумоидах мезозойских и гумусовых сапропелитовых углей, по всей вероятности, обязан существенной бактериальной переработке исходной органики и соответственно биосинтезом гопаноидных структур преимущественно прокариотами.

ЛИТЕРАТУРА

- Бодоев Н.В.** Сапропелитовые угли. Новосибирск, Наука, 1991, 120 с.
- Геологическое строение** и перспективы нефтегазоносности Кузбасса. Л., Гостоптехиздат, 1959, 299 с. (Труды СНИИГГиМСа, вып. 4).
- Егоров А.И.** Очерки угленакопления. Ростов, Изд-во Ростовского ун-та, 1974, 132 с.
- Жемчужников Ю.А.** Предпосылки углеобразования // Зап. ЛГИ. т. XXXIII, вып. 2, 1958 с. 40—62.
- Залесский М.Д.** О генезисе барзасских сапрокситов // Изв. АН СССР. т. V11. Сер. Отд. матем. и естеств. наук, 1931, № 3, с. 401—402.
- Каширцев В.А.** Палеогеологический аспект катагенеза верхнепалеозойских и мезозойских углей СВ Сибирской платформы // Кимберлитовый и базитовый магматизм. Якутск, Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1980, с. 68—76.
- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н.** Терпаны нефтей озера Байкал // Нефтехимия, 2006, т. 46, № 4, с. 243—250.
- Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М.** Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (12), с. 1346—1356.
- Ларищев А.А.** К вопросу о природе углей барзасского типа // Уч. зап. Том. гос. ун-та. 1948, № 11, с. 15—26.
- Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия).** М., МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001, 571 с.
- Фомин А.Н.** О природе барзассита // Горючие сланцы, 1990, № 7/1, с. 36—40.
- Noble R.A., Alexander R., Kagi R.I., Knox J.** Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, p. 2141—2147.
- Papanicolaou C., Dehmer J., Fowler M.** Petrological and organic geochemical characteristics of coal samples from Florina, Lava, Moshopotamos and Kalavrita coal fields, Greece // Intern. J. Coal Geol., 2000, v. 44, p. 267—292.
- Schulze T., Michaelis W.** Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals // Org. Geochem., 1990, v. 16, p. 1051—1058.
- Sheng G., Simoneit B.R.T., Lief R.N., Chen X., Fu J.** Tetracyclic terpanes enriched in Devonian cuticle humic coals // Fuel, 1992, v. 71, p. 523—532.