

УДК 550.4

АНОКСИЧЕСКИЙ РАННЕМЕЛОВОЙ БАСЕЙН РУССКОЙ ПЛИТЫ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

© 2005 г. Д. А. Бушнев

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54*

E-mail: bouoshnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 25.08.2003 г.

Состав органического вещества битуминозного сланца, отлагавшегося в условиях аноксии, и подстилающей сланец глины, накапливавшейся в условиях аэрированного бассейна контрастно различны. Органическое вещество глины бедно водородом, а кероген глины продуцирует при пиролизе в 2.5 раза меньше алифатических углеводородов чем кероген, выделенный из битуминозного сланца и в десятки раз меньше сернистых соединений, таких как тиосферы и бензтиофены. Накопление ОВ глины происходило преимущественно за счет прямого наследования полимерлипидных биохимических компонентов исходного ОВ, а также лигнина, входящего в состав высшей растительности. Изменение газового режима бассейна и осадка, выразившегося в возникновении аноксии при накоплении толщи битуминозных сланцев, привело к интенсификации процесса раннедиагенетического осернения, приведшего, в свою очередь, к формированию высокосернистого и обогащенного водородом керогена сланца, при этом в процесс консервации в осадке вовлекались и менее устойчивые липиды, а, возможно, и углеводы.

Процесс накопления органического углерода в ископаемых осадках зависит от ряда факторов, основными среди которых являются биопродуктивность, темп минеральной седиментации, степень фоссилизации исходного органического вещества. Различные исследователи по-разному трактуют роль этих факторов в достижении максимальных концентраций органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в осадочных породах. Одни отдают предпочтение возрастанию величины первичной биопродуктивности при накоплении толщ, обогащенных $C_{\text{орг}}$ [Страхов, 1976; Pedersen, Calvert, 1990]; другие указывают, что накопление повышенных концентраций органического углерода требует особых условий фоссилизации, например, возникновения аноксических условий в стагнированном бассейне [Demaison, Moog, 1980]. Очевидно, что все факторы накопления органического вещества в осадках взаимосвязаны. Следует указать, что, хотя возникновение аноксии (сероводородного заражения вод) в палеобассейне и вызывается ростом первичной биологической продуктивности при условии наличия плотностной стратификации вод, механизм интенсификации накопления $C_{\text{орг}}$ в этих условиях не так прост. Несомненно то, что отсутствие свободного кислорода само по себе благоприятно для консервации органического вещества. Однако деятельность сульфатредуцирующих бактерий (также окисляющих ОВ) в бескислородных условиях может иметь весьма высокую интенсивность и приводить к эффективной деструкции исходной биомассы [Волков, 1984]. Серо-

водород, образующийся в осадке и водной толще при протекании сульфатредукции, энергично связывается с реакционноспособным железом или окисляется кислородом на контакте с аэрируемой частью водной толщи [Волков, 1984]. Суть процесса интенсификации фоссилизации ОВ при наличии сероводорода в осадке ил водной толще состоит в образовании устойчивых к бактериальному окислению сернистых производных липидов или углеводов [Sinninghe Damsté et al., 1989; van Kaam-Peters, Sinninghe Damsté, 1998].

Целью настоящего исследования является сравнительный анализ химического состава органического вещества битуминозных сланцев и подстилающих их глин из разреза аптских отложений Ульяновской области (разрез Новый мост) [Гаврилов и др., 2002]. Образец У-9-5 отобран из подстилающей битуминозные сланцы глинистой пачки и характеризуется относительно низким содержанием $C_{\text{орг}}$ и водородным индексом (HI). Образец У-9-8, отобранный из толщи битуминозных сланцев, напротив, обогащен органическим углеродом и характеризуется существенно более высоким HI [Гаврилов и др., 2002, табл. 2]. Актуальность выбора объекта исследований не в последнюю очередь определяется тем, что нижне-аптский горизонт битуминозных сланцев коррелирует с глобальным аноксическим событием 1 (ОАЕ-1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение $S_{орг}$ выполнялось для нерастворимого в соляной кислоте остатка породы (НОП) с использованием экспресс-анализатора на углеводород "АН-7529". Результаты измерений пересчитывались на исходную породу. В качестве стандарта использовалась глюкоза и малоуглеродистая сталь.

Хлороформенный битумоид А (ХБА) экстрагировался из растертой породы в аппарате Сокслета в течение 40 часов, элементная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди.

Разделение ХБА на фракции выполнялось методом колоночной хроматографии. Фракционированием освобожденного от асфальтенов ХБА на Al_2O_3 (Fluka) были получены аполярная (F2 элюируется 10% дихлорметаном в н-гексане) и полярная (F3 элюируется 50% смесью этанол-дихлорметан). Аполярная фракция была разделена на силикагеле (Fluka) на насыщенную (F4 элюент н-гексан) и роматическую (F5 элюент бензол). Для обеспечения количественного анализа к исходному ХБА добавляли 2 стандарта: 3-метил-6,6-дидейтериотриэкозан (переходит в F4) и 2-метил-5-(1',1'-дидейтериооктадецил)-тиофен (переходит в F5).

Полярная фракция (F3) была подвергнута восстановительному обессериванию на Ni-Ренея, как было описано нами ранее [Бушнев, Бурдельная, 2001]. Из продуктов обессеривания, к которым также были добавлены стандарты, были выделены фракции F6 (насыщенная) и F7 (ароматическая).

Кероген был выделен из образцов методом кислотной деминерализации соляной и плавиковой кислотами. Контроль за полнотой удаления минеральной части осуществлялся по содержанию золы в концентрате керогена.

*Off-line*¹ пиролиз керогена выполнялся в проточном кварцевом реакторе при температуре 410°C в токе азота, как было описано нами ранее [Бушнев, 2001]. Продукты пиролиза улавливались хлороформом при 0°C.

Фракции насыщенных углеводородов (F4, F6) анализировались с использованием методов газовой хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), фракции ароматических углеводородов (F5) и продуктов пиролиза (P0, P3, P4) анализировались только хромато-масс-спектральным методом [Бушнев, Бурдельная, 2001; Бушнев, 2001].

¹ *Off-line* отличается от *on-line* пиролиза промежуточным выделением продуктов термотрансформации анализируемого образца с возможным разделением на узкие фракции и получением соответствующих производных; при пиролизе *on-line* продукты деструкции непосредственно переносятся в хроматограф или хромато-масс-спектрометр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав битумоида

Н-алканы и изопреноиды. Н-алканы и изопреноиды концентрируются в насыщенной фракции битумоида и продуктов обессеривания (F4, F6). Распределение н-алканов в составе фракции F4 образца У-9-8 имеет четко выраженный бимодальный характер с максимумами в областях C_{16-18} и C_{25-29} . При этом наблюдается значительное преобладание нечетных углеводородов в широком молекулярно-массовом диапазоне, хроматографическая картина (рис. 1) чрезвычайно похожа на ранее зафиксированную нами в битумоиде горючего сланца Сысольского месторождения [Бушнев, Льюров, 2002]. Если преобладание нечетных н-алканов в области C_{17} является характерным для органического вещества, образованного остатками морского фитопланктона, то повышенная концентрация нечетных н-алканов состава $C_{25}-C_{29}$ очень характерна для остатков высшей растительности и донных водорослей [Hunt, 1995]. Следует подчеркнуть, что, как и сланцы Сысольского месторождения, исследуемые битуминозные сланцы образованы в условиях терригенной седиментации. Можно полагать, что некоторая доля органического вещества, связанного с остатками высшей растительности, захоронялась в осадках в обоих случаях. Максимум распределения н-алканов фракции F4 образца У-9-5 смещен в низкомолекулярную область, высокомолекулярных н-алканов в составе данной фракции заметно меньше, что входит в противоречие с нахождением большого количества фрагментов углефицированного детрита в шлифах пород данной пачки [Гаврилов и др., 2002]. Абсолютная концентрация н-алканов (в пересчете на $S_{орг}$) выше в образце У-9-5, что может свидетельствовать как о более эффективной трансформации керогена в углеводороды при катализе на глинах, так и о миграционном характере битумоида глины (таблица).

С целью выяснения состава серосвязанных н-алканов, входящих в виде высокомолекулярных компонентов в состав фракции F3 образцов У-9-8, нами был выполнен эксперимент по восстановительному обессериванию данной фракции на Ni-Ренея (рис. 2). Измерение абсолютных концентраций н-алканов показало, что в составе свободной алифатической фракции содержится до 90% н-алкильных структур битумоида, то есть диагенетические процессы осернения видимо не играли значимой роли при сохранении н-алкильных структур в составе ОБ.

Наиболее широко известными и часто используемыми в геохимических исследованиях изопреноидными структурами являются такие углеводороды, как пристан (Pr) и фитан (Ph). Их отношение в определенной мере определяется окислитель-

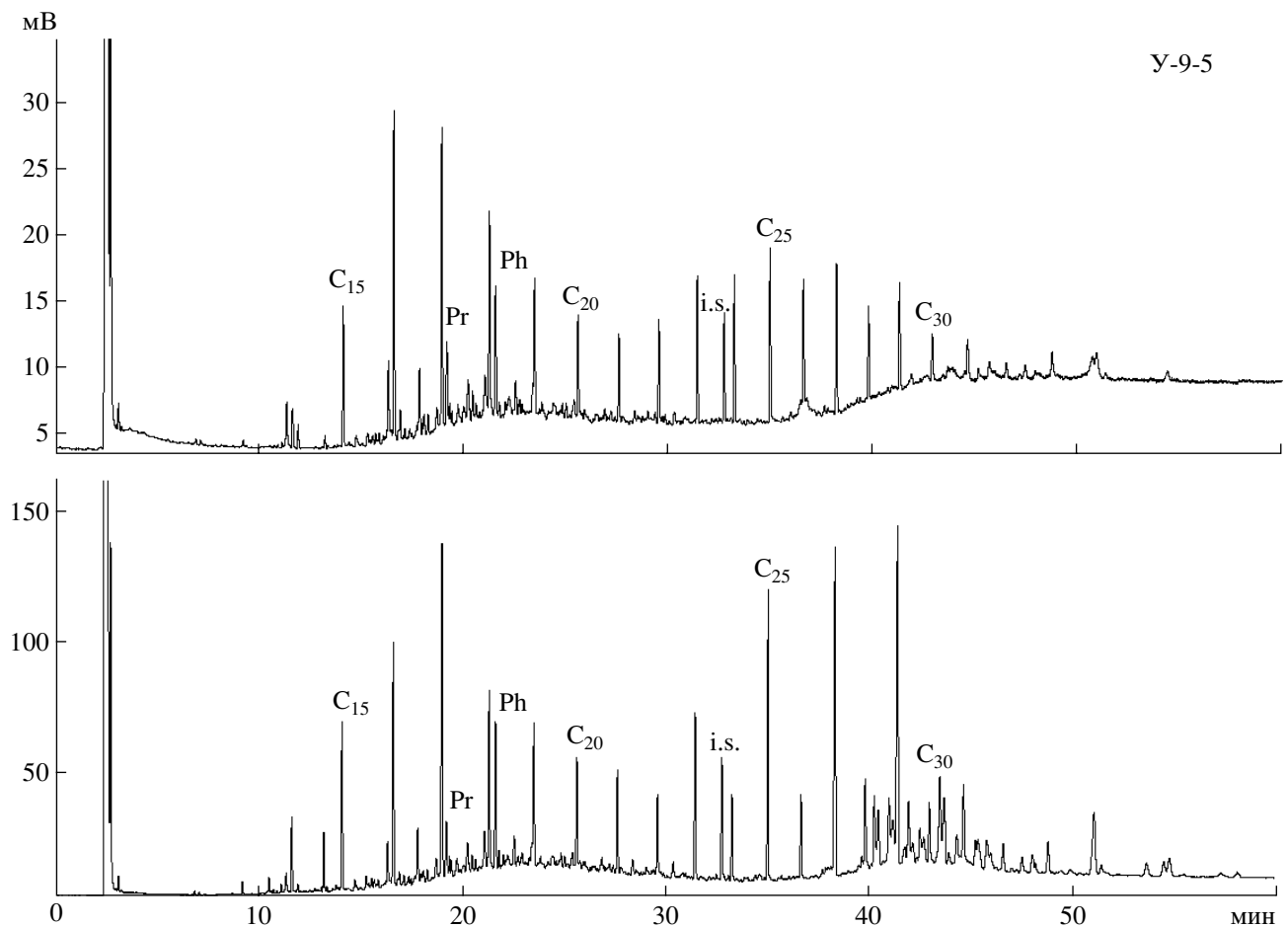


Рис. 1. Хроматограммы фракций F4 (свободные углеводороды) битумоида, выделенного из глины и битуминозного сланца.

C (число) – н-алканы, Pr – пристан, Ph – фитан, i.s. – внутренний стандарт.

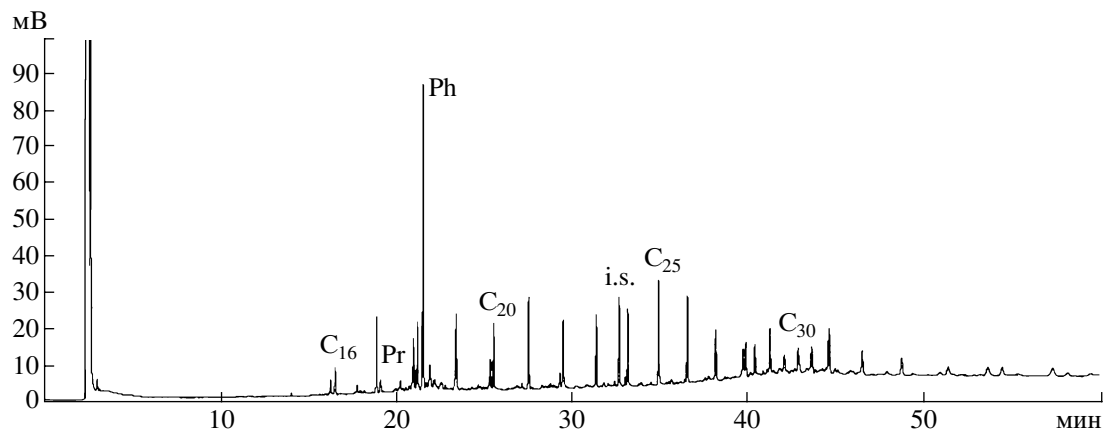


Рис. 2. Хроматограмма фракции F6 (продукты обессеривания) битумоида, выделенного из битуминозного сланца У-9-8.

но-восстановительным потенциалом среды раннего диагенеза [Peters, Moldowan, 1993]. При этом следует заметить, что ряд экспериментов по искусственному созреванию керогена убедительно

свидетельствуют о нарастании отношения Pr/Ph с ростом температуры пиролиза в автоклаве в присутствии воды [Koormans et al., 1998; Бушнев и др., 2003]. В обоих исследованных нами образ-

Сопоставление состава органического вещества битуминозного сланца и глины аптских отложений Ульяновской области

| Показатель | Образец | | |
|--|-------------|---------------------------|-------|
| | Глина У-9-5 | Битуминозный сланец У-9-8 | |
| Битуминологическая характеристика | | | |
| $C_{орг}, \%$ | 1.6 | 7.4 | |
| ХБА, % | 0.037 | 0.25 | |
| $\beta^{XB}, \%$ | 2.3 | 3.4 | |
| Битуминологическая характеристика | | | |
| | F4 | F4 | F6 |
| Pr/Ph | 0.64 | 0.39 | 0.035 |
| Кнч (I)* | 1.15 | 1.85 | 1.56 |
| Кнч (II)** | 1.59 | 5.56 | 2.17 |
| $\Sigma_{n-алканов}, \text{мг/г } C_{орг}$ | 0.40 | 0.33 | 0.037 |
| $\Sigma_{изопреноидов}, \text{мг/г } C_{орг}$ | 0.052 | 0.032 | 0.012 |
| Состав керогена и продуктов его пиролиза | | | |
| H/C | 0.80 | 1.30 | |
| $S_{орг}/C$ | <0.005 | 0.04 | |
| Тиофены/бензолы | 0.16 | 0.94 | |
| Фенолы/бензолы | 0.63 | 0.20 | |
| 2.5DMT/(2ET + 2.4DT + 2.3DMT) | 0.47 | 0.75 | |
| $\Sigma_{n-алканов + n-алкенов-1}, \text{мг/г } C_{кер}$ | 1.53 | 3.61 | |
| $\Sigma_{2-метил-5-н-алкилтиофенов}, \text{мг/г } C_{кер}$ | 0.0052 | 0.19 | |
| $\Sigma_{2-н-алкилтиофенов}, \text{мг/г } C_{кер}$ | 0.0035 | 0.074 | |
| $\Sigma_{н-алкилбензол}, \text{мг/г } C_{кер}$ | 0.060 | 0.18 | |

Примечание. * Кнч (I) = $2n-C_{17}/(n-C_{16} + n-C_{18})$;

** Кнч (II) = $2n-C_{29}/(n-C_{28} + n-C_{30})$.

цах отношении Pr/Ph достаточно низко и является характерным для восстановительных условий накопления органического вещества в осадке. Данное отношение несколько ниже в образце У-9-8, накапливавшемся, как было ранее установлено независимыми методами, в условиях аноксии [Гаврилов и др., 2002]. Продукты восстановительно-обессеривания фракции F3 образца У-9-8 характеризуются весьма низким значением отношения Pr/Ph (0.035), что, видимо, вообще характерно для серосвязанных углеводородов [van Kaam-Peters, Sinninghe Damsté 1997; Бушнев, Бурдельная, 2001, 2003]. Абсолютные концентрации изопреноидов в составе свободной алифатической фракции (F4) и продуктов обессеривания полярной фракции (F6) не так сильно разнятся как концентрации n-алканов. Содержание серосвязанных изопреноидов достигает 40% содержания свободных, а концентрации свободного и серосвязанного фитана практически эквивалентны.

Полициклические биомаркеры. Полициклические биомаркеры стеранового и гопанового рядов содержат важную информацию об условиях накопления и составе исходного органического вещества [Петров, 1984; Peters, Moldowan, 1993]. Стераны фракций F4 и F6 образца У-9-8 представлены соединениями состава $C_{27}-C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha 20R$ и $\beta\alpha\alpha 20R$ конфигурации. Если среди свободных стеранов (F4) слегка доминирует ситостан, то во фракции продуктов обессеривания полярной (F6) несколько преобладает холестан. абсолютные концентрации свободных и серосвязанных стеранов в образце У-9-8 практически эквивалентны.

Интересно отметить, что в составе фракции F4 образца У-9-5 фиксируется присутствие геостеранов $\alpha\beta\beta$ конфигурации. Естественно, затруднительно предполагать различную степень катагенеза органического вещества пород, залегающих в нескольких метрах друг от друга, при отсутствии поблизости следов интрузивов. Следует указать, что эффективный катализ изомеризации стеранов на глинистых минералах также не исключает образования геостеранов из органического вещества глины при низкой зрелости органического вещества.

Ароматические компоненты битумоида. Поскольку одной из задач проведения настоящего исследования являлось геохимическое подтверждение аноксических условий седиментации в раннемеловом бассейне Русской плиты, нами был предпринят детальный качественный анализ ароматических фракций битумоида с целью поиска в них производных изорениератена – ароматического каротиноида – биомаркера изначально входившего в состав зеленых серных бактерий Chlorobacteriaceae (структура I, рис. 3) [Summons, Powell, 1986, 1987]. Идентификация производных арилизопреноидов выполнена нами с учетом масс-спектральных данных, приведенных в работе [Koortmans et al., 1996].

В составе ароматической фракции битумоида, выделенного из битуминозного сланца У-9-8, а также продуктов обессеривания полярной фракции того же битумоида (рис. 4) нами идентифицированы следующие производные изорениератена (см. рис. 3). Согласно результатам, приведенным в работе [Koortmans et al., 1996] образование структур II–XIV происходит следующим образом. Соединение (II) – изорениератен является насыщенным структурным аналогом исходного изорениератена (I), соединения III и IV образовались за счет циклизации полиеновой цепи изорениератена в положениях 11–15' (II) и 7–12 (III). Компонент V образовался за счет циклизации изорениератена в положениях 7–15', 10–15, 12'–7. Производные изорениератена II–V имеют состав C_{40} , их образование не связано с разрывом углеродной цепи исходного арилизопреноида. Компоненты VI и VII

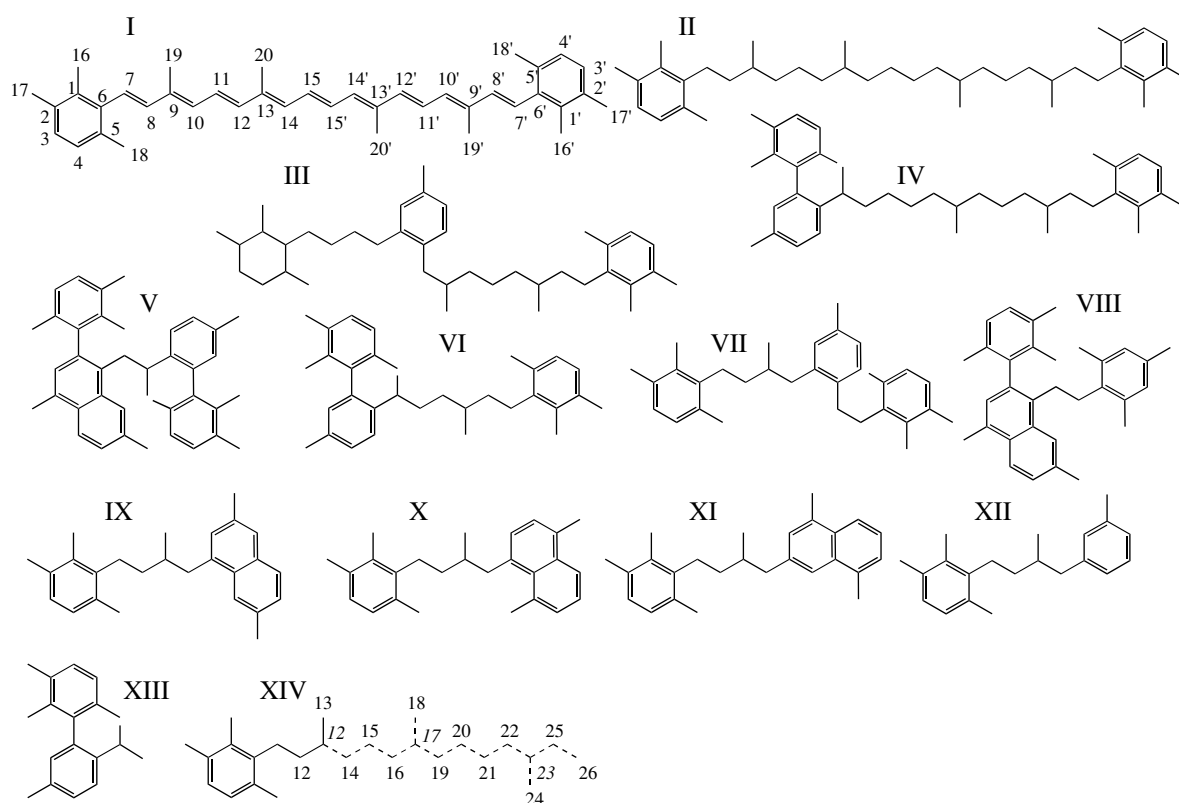


Рис. 3. Структура изорениератена (I) и его производных (II–XIV), идентифицированных в составе битумоида аптских отложений.

(C_{33} и C_{32} , соответственно) имеют близкую структурную аналогию с соединениями IV и III, при этом их образование связывают с выбросом м-ксилола (VI) или толуола (VII) при трансформации изорениератена. Дополнительная циклизация соединения VII приводит к образованию VIII. Более низкомолекулярные соединения IX–XIII также образуются при циклизации и разрыве полиеновой цепи исходного изорениератена. Образование серии XIV происходит за счет разрыва связей в цепи изорениератена, при этом образование компонентов состава C_{12} , C_{17} , C_{23} “запрещено”, так как требует одновременного разрыва более чем одной углерод-углеродной связи.

В составе фракции F5 битумоида, выделенного из глины (У-9-5), также установлено наличие ряда производных изорениератена. Здесь идентифицированы только низкомолекулярные, моноароматические производные серии XIV состава C_{14} – C_{22} , более высокомолекулярных производных изорениератена идентифицировать в составе данной фракции не удалось.

Элементный состав керогена

Кероген, выделенный из битуминозного сланца, существенно обогащен водородом (H/C равно

1.30) по сравнению с керогеном, выделенным из глины (0.80). Элементный состав керогена отвечает керогену II типа для битуминозного сланца и III типа для керогена из глины. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными результатами пиролиза Rock-Eval исследуемых образцов [Гаврилов и др., 2002].

Продукты пиролиза керогена

Кероген, являющийся геологическим полимером нерегулярной структуры, формируется на стадии диагенеза органического вещества [Тиссо, Вельте, 1981]. В керогене сосредоточена основная часть органического углерода осадочных пород, и его изучение дает дополнительную важную информацию об условиях накопления и составе исходного органического вещества осадков. Одним из основных методов изучения состава керогена, наряду с химдеградацией [Richnow et al., 1992; Hold et al., 1998], является метод пиролиза с хромато-масс-спектральным анализом продуктов термодеструкции (pyr-GC-MS).

Состав продуктов пиролиза исследованных нами образцов сильно различается (рис. 5). Кероген, выделенный из глины (У-9-5), дает при пиролизе относительно небольшое количество про-

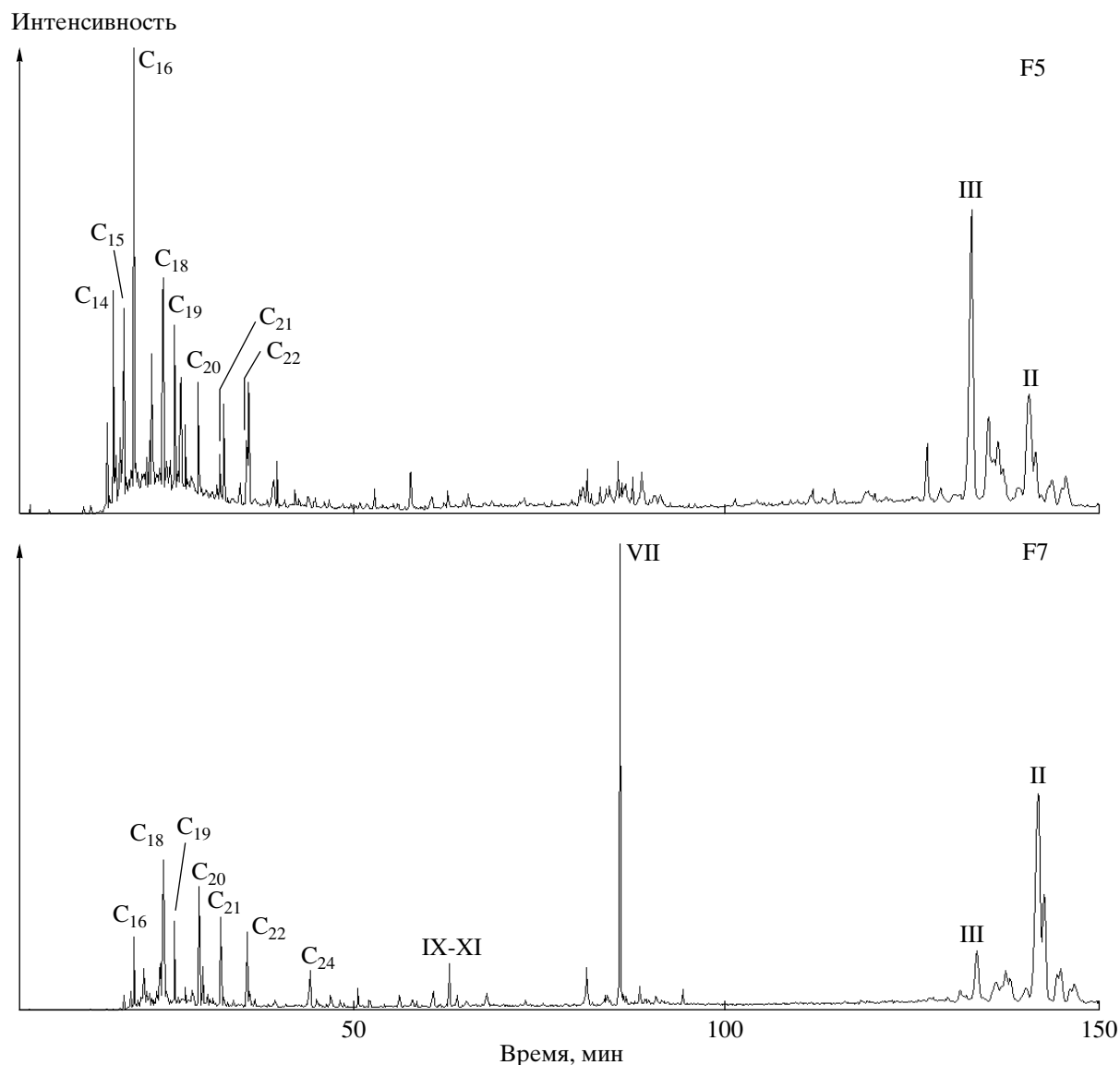


Рис. 4. Масс-хроматограммы свободной ароматической фракции (F5) и ароматической фракции (F7) продуктов обессеривания полярной фракции битумоида У-9-8, построенные по сумме 133 + 134 ионов.

Римские цифры см. рис. 3, C₁₄–C₂₄ соединения XIV серии с различным общим числом атомов углерода.

дуктов. Основными компонентами пиролизата являются *n*-алкены-1 и *n*-алканы и алкилпроизводные бензола. Концентрации сернистых соединений, таких как тиофены, относительно невелики, что свидетельствует о низкой концентрации органически связанной серы в составе керогена. В составе пиролизата керогена У-9-5 присутствуют высокие концентрации фенолов – маркеров остатков лигнина [Saiz-Jimenez, de Leeuw 1986; Nir et al., 1987], фенолы также присутствуют в пиролизате керогена У-9-8, но их концентрации здесь существенно ниже. Пиролизат керогена У-9-8 обогащен производными тиофена, в низкомолекулярной области фиксируются высокие концентрации 2-метилтиофена, 2-этилтиофена, 2-

метил-5-этилтиофена [Sinninghe Damste et al., 1988]. Отношение тиофены/бензолы, измеренное по уже применявшейся нами методике [Бушнев, 2001], в шесть раз выше в пиролизате У-9-8 по сравнению с У-9-5, а отношение фенолы/бензолы, напротив, в три раза выше в пиролизате керогена У-9-5 по сравнению с У-9-8 (см. таблицу). Отношение С2-тиофенов 2,5-ДМТ/(2-ЭТ + 2,4-ДМТ + 2,3-ДМТ), коррелирующее с содержанием полисеросвязанных остатков сахаров в составе керогена, выше в составе пиролизата У-9-8, что отражает тенденцию увеличения интенсивности осернения остатков сахаров в раннем диагенезе с ростом С_{орг} в породе [van Kaam-Peters et al., 1998; Kok et al., 2000; Бушнев, Бурдельная, 2003], одна-

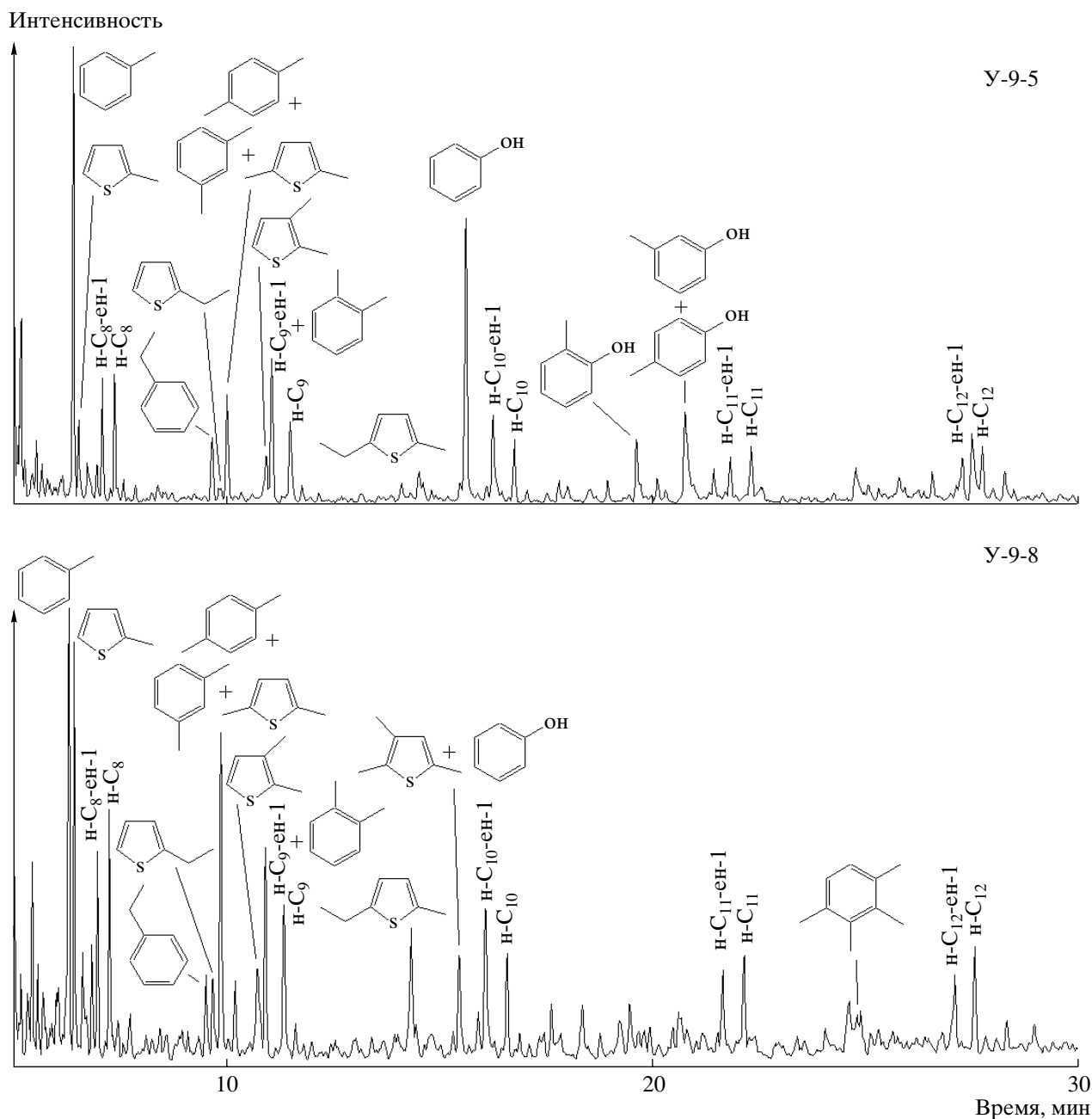


Рис. 5. Хроматограммы по общему ионному току нефракционированных продуктов пиролиза керогена, выделенного из глины и битуминозного сланца.

ко минимальный размер настоящей выборки не позволяет судить о значимости процесса осернения углеводов на накопление ОВ в раннемеловом бассейне Русской плиты. Расчет величины тиофенового индекса (отношение 2,3-диметилтиофена к сумме о-ксилола и н-нонена-1), используемого для оценки значения S_{opr}/C [Eglinton et al., 1990] керогена, показал, что отношение S_{opr}/C керогена Y-9-8 достигает почти 0.04 (кероген типа II-S), а у керогена Y-9-5 вряд ли превосходит 0.005. Совокупность данных по низкомолекулярным продук-

там пиролиза керогена, таким образом, свидетельствует, что накопление органического вещества битуминозного сланца (Y-9-8) происходило в условиях интенсивного осернения, что вполне соответствует ранее сделанным выводам о существовавшем при накоплении данных пород сероводородном заражении наддонных вод, куда сероводород поступал из толщи молодого осадка.

Состав алифатических фракций (P3) продуктов пиролиза исследуемых керогенов весьма близок и в общем типичен для пиролизатов многих

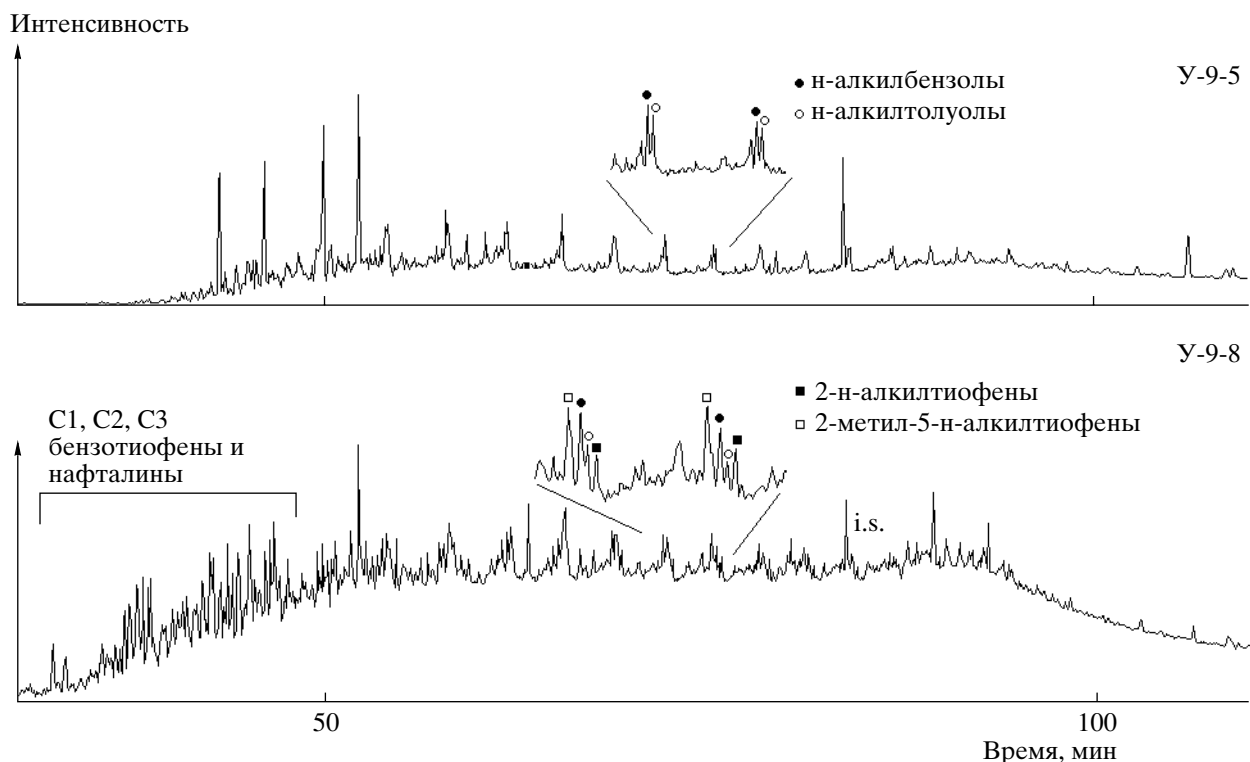


Рис. 6. Хроматограммы по общему ионному току ароматических (P4) фракций продуктов пиролиза керогена, выделенного из глины и битуминозного сланца.

керогенов. В данной фракции представлены *n*-алканы и *n*-алкены-1, насыщенные и непредельные производные гопанов, стераны [Бушнев, 2002]. Сопоставление количественного состава алифатических фракций пиролизатов керогена У-9-5 и У-9-8 показало, что кероген битуминозного сланца продуцирует при пиролизе в 2.5 раз больше *n*-алканов и *n*-алкенов-1 по сравнению с керогеном, выделенным из глины (см. таблицу).

Анализ ароматических (P4) фракций продуктов пиролиза также показал существенные различия в составе пиролизатов керогена У-9-5 (глина) и У-9-8 (битуминозный сланец). В составе ароматической фракции продуктов пиролиза керогена У-9-5 доминируют ароматические структуры рядов бензола и нафталина (рис. 6), при этом отмечают необычно высокие концентрации нескольких индивидуальных соединений, масс-спектры которых отвечают С5-дигидроиндену, С3-нафталину, С5-нафталину и С4-азулену. В настоящее время мы не можем установить определенную структуру изомеров найденных компонентов пиролизата. В ароматической фракции данного пиролизата зафиксированы высокие концентрации гомологических серий *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов. Пиролизат керогена, выделенного из битуминозного сланца (У-9-8), не характеризуется экстремальными концентрациями индивидуальных углеводородов, в его составе представлена

широкая смесь изомеров соединений различных классов. В данном пиролизате присутствуют существенно более высокие концентрации бензотиофенов С1–С3 замещения, а также тиофенов, замещенных *n*-алкильными цепями. Количественный анализ, произведенный методом внутреннего стандарта, показал, что кероген У-9-5 продуцирует при пиролизе в три раза меньше *n*-алкилбензолов и в 36 раз меньше 2-метил-5-*n*-алкилтиофенов по сравнению с У-9-8 (см. таблицу). То есть обогатенность пиролизата У-9-5 *n*-алкилбензолами является относительной. Естественно, что бедный водородом (*H/C* равно 0.80) кероген не способен к генерации большого количества углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные детальные геохимические исследования состава ОБ битуминозного сланца и подстилающей глины аптских отложений Ульяновской области указывают на контрастные различия условий его накопления. Как было установлено независимыми методами и подтверждено нами по наличию широкого спектра производных изорениератена, в составе ароматической фракции битумоида сланца ОБ накапливалось в условиях аноксии, при этом сероводородное заражение наддонных вод распространялось и до фотическо-

го слоя палеобассейна. Присутствие в битумоиде, выделенном из глины, ограниченного набора низкомолекулярных производных изорениератена, вступающее в противоречие с нахождением многочисленных признаков биотурбированности молодого осадка, не может являться доказательством *перманентной* аноксии во время накопления подстилающей битуминозные сланцы глинистой пачки. В то же время следует отметить, что имеющиеся данные не исключают *периодического* появления сероводорода в водной колонке и при накоплении подстилающих сланцы глин.

Элементный состав керогена, выделенного из битуминозного сланца и подстилающей глины, резко различен. ОВ сланца обогащено водородом и $S_{орг}$, ОВ глины, напротив, обеднено обоими элементами. Высокая концентрация $S_{орг}$ в керогене У-9-8 обуславливает присутствие в его пиролизате многочисленных сернистых компонентов, таких как *n*-алкилтиофены, бензтиофены с различными заместителями. Формирование данных компонентов пиролизата однозначно связано с трансформацией при пиролизе образованных в раннем диагенезе сернистых производных исходных биоллипидов, а образование короткоцепочечных алкилтиофенов частично связано с преобразованием полисеросвязанных остатков углеводов. Различающиеся в десятки раз концентрации сернистых компонентов в пиролизате У-9-8 и У-9-5 свидетельствуют о резком возрастании роли процесса осернения исходного ОВ в раннем диагенезе восстановленными формами серы, начиная с формирования пачки битуминозных сланцев. Основным процессом консервации ОВ в пачке подстилающих сланцы глин было прямое наследование наиболее устойчивых к окислению липидных структур, а также таких устойчивых к окислению компонентов сносимых с суши остатков высшей растительности, как лигнин.

Автор благодарен Ю.О. Гаврилову и Е.В. Щепетовой (ГИН РАН) за предоставленный для настоящего исследования каменный материал.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-05-65046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бушнев Д.А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 3–18.
- Бушнев Д.А. Продукты пиролиза керогена верхнеюрской толщи Сысольского сланцевого района // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 1. С. 96–101.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Свободные и серосвязанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 266–272.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланцевой толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. № 4. С. 256–266.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Терентьев А.В. Изменение состава битумоида и химической структуры керогена сернистого горючего сланца при водном пиролизе // ДАН. 2003. Т. 389. № 3. С. 360–364.
- Бушнев Д.А., Льюров С.В. Органическая геохимия юрских отложений Сысольского сланцевого района (Республика Коми) // Геохимия. 2002. № 2. С. 220–227.
- Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
- Гаврилов Ю.О., Щепетова Е.В., Барабошкин Е.Ю., Щербинина Е.А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: седиментология и геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 359–380.
- Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза // Тр. ГИН АН СССР. Вып. 292. М.: Наука, 1976. 299 с.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. С. 504.
- Demaison G.J., Moor G.T. Anoxic environmental and oil source bed genesis // The American Association of petroleum Geologists Bulletin 64. 198. P. 1179–1209.
- Eglinton T.I., Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.M. Rapid estimation of the organic sulphur content of kerogens, coals and asphaltenes by pyrolysis-gas chromatography // Fuel. 1990. V. 69. P. 1394–1404.
- Hold I.M., Brussee N.J., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Changes in the molecular structure of a Type II-S kerogen (Monterey Formation, U.S.A.) during sequential chemical degradation // Org. Geochem. 1998. V. 29. № 5–7. P. 1403–1417.
- Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology // Eds Freeman W.H. et al. 1995. P. 556.
- Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damste J.S. Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 2689–2699.
- Koopmans M.P., Köster J., van Kaam-Peters H.M.E. et al. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 4467–4496.
- Koopmans M.P., Rijpstra W., Irene C., Leeuw J.W., Lewan M.D., Sinninghe Damste J.S. Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation, Jordan // Organic Geochemistry. 1998. V. 28. № 7–8. P. 503–521.
- Nip M., de Leeuw J.W., Schenck P.A. Structural characterization of coal, coal macerals and their precursors by pyrolysis-gas chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry // Coal Sci. Technology. 1987. V. 11. P. 89–92.
- Pedersen T.F., Calvert S.E. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks // AAPG Bulletin. 1990. V. 74/4. P. 454–465.

- Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1993.
- Richnow H.H., Jenisch A., Michaelis W.* Structural investigation of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation // *Org. Geochem.* 1992. V. 19. № 4–6. P. 351–370.
- Saiz-Jimenez C., de Leeuw J.W.* Lignin Pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers // *Advances in Organic Geochemistry, 1985* / Ed. Leythaeuser D., Rulkotter J. // *Organic Geochemistry.* 1986. V. 10. P. 869–876.
- Sinninghe Damste J.S., Kock-Van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Shenck P.A.* Identification of alkylated thiophenes, thiolanes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens // *Journal of chromatography.* 1988. V. 435. P. 435–452.
- Sinninghe Damste J.S., Rijpstra W.I.C., Kock-Van Dalen A.C. et al.* Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 1343–1355.
- Summons R.E., Powell T.* Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. P. 3075–3082.
- Summons R.E., Powell T.G.* Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology // *Nature.* 1986. V. 319. P. 763–765.
- van Kaam-Petera H.M.E., Schouten S., Koster J., Sinninghe Damste J.S.* controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. P. 3259–3284.
- van Kaam-Petera H.M.E., Sinninghe Damste J.S.* Characterisation of an extremely sulfur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: Paleoenvironmental implications // *Org. Geochem.* 1997. V. 27. № 7–8. P. 371–397.