

ДИАГЕНЕТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ ПО ДАННЫМ ПИРОЛИЗА

В.Н. Меленевский, С.В. Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев

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

Представлены результаты пиролитического (Rock-Eval) и пироллиз-хромато-масс-спектрометрического методов анализа органического вещества (ОВ) голоценовых отложений Черного моря. Исследованные образцы представляют две части колонки отложений: кокколитовые илы со средним значением $C_{\text{орг}}$ 2.8 % в верхней части и сапропелевые илы со средним значением $C_{\text{орг}}$ 8.5 % в нижней части. Седиментогенез голоценовых осадков протекал в эвксинских условиях, причем в древнечерноморское время они были более благоприятными для сохранности ОВ и формирования сапропелевых илов. В результате проведенных исследований установлено, что степень диагенетического преобразования ОВ выше в верхней части керна, чем в нижней. Причиной этого, вероятно, являются современные процессы анаэробного бактериального окисления метана, поступающего из более глубоких слоев отложений Черного моря в древнечерноморские осадки.

Органическое вещество, диагенез, пироллиз, молекулы-биомаркеры, Черное море.

DIAGENETIC TRANSFORMATION OF ORGANIC MATTER OF THE HOLOCENE BLACK SEA SEDIMENTS ACCORDING TO PYROLYSIS DATA

V.N. Melenevsky, S.V. Saraev, E.A. Kostyrev, and V.A. Kashirtsev

We present results of pyrolysis (Rock Eval) and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometric methods of analysis of organic matter (OM) in the Holocene sediments of the Black Sea. The studied samples represent two parts of the sediment column: coccolith ooze with an average $C_{\text{org}} = 2.8\%$ at the top and sapropelic silts with an average $C_{\text{org}} = 8.5\%$ at the bottom. Sedimentation of the Holocene sediments might have proceeded in euxinic conditions, and in ancient Black Sea time they were more favorable for OM safety and the formation of sapropelic silt. The performed research has shown that the degree of diagenetic OM transformation is higher in the upper part of the core as compared with the lower one. This is probably due to the contemporary processes of anaerobic bacterial oxidation of methane supplied from deeper layers of the Black Sea deposits into the ancient Black Sea sediments.

Organic matter, diagenesis, pyrolysis, biomarker molecules, Black Sea

ВВЕДЕНИЕ

Черное море рассматривается в качестве объекта, на примере которого можно моделировать условия образования древних черносланцевых толщ морского генезиса [Страхов, 1976; Гавшин и др., 1988; Demaison, Moore, 1980; Calvert, 1990]. Голоценовые черноморские осадки можно разделить на три литостратиграфических горизонта (сверху вниз): I — современный (кокколитовые илы), II — древнечерноморский, средний голоцен (сапропелевые илы) и III — новоэвксинский, граница голоцен—поздний плейстоцен. Древнечерноморские осадки в целом отличаются наибольшим средним значением $C_{\text{орг}}$ в новоэвксинских и современных осадках его примерно в 3 раза меньше, это относится также к хлороформному битумоиду [Гавшин и др., 1988].

Переход от новоэвксинских к древнечерноморским осадкам Черного моря сопровождался серией изменений, вызванных изначально вторжением соленых средиземноморских вод через Босфорский пролив в пресноводное озеро приблизительно 7000 тыс. лет тому назад [Дегенс, 1973; Страхов, 1976]. Система эволюционировала от пресноводного окисческого озера (новоэвксинское время) до умеренно соленого, стратифицированного, постоянно аноксического (с сероводородным заражением) морского бассейна (средний—верхний голоцен).

Вслед за развитием сапропелевых илов, последовавших за внедрением соленых вод, произошло второе важное литологическое событие, которое соответствует колонизации Черного моря гаптофитовыми микроводорослями, включающими кокколитофориды *Emiliana huxleyi* (*E. Huxleyi*) примерно

3500 тыс. лет назад [Дегенс, 1973]. Присутствие *E. Huxleyi* отмечалось как в районах шельфа, так и в открытых водах [Белогорская, Кондратьева, 1965].

Наряду с фитопланктоном и терригенным веществом в общем балансе ОВ современных осадков присутствует значительная доля бактериальной биомассы. Подчеркивая значение бактериальных процессов в Черном море, Ю.И. Сорокин называл его «бактериальным морем» [Сорокин, 1982].

С момента отложения донного осадка в ОВ растительного и животного происхождения протекает большое количество биохимических и химических реакций. 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 растворителях ОВ — протокероген. При увеличении глубины захоронения содержание гуминовых и фульвовых кислот уменьшается, а гуминов (протокерогена) возрастает. Диагенетическая стадия преобразования ОВ обычно заканчивается в интервале глубин, соответствующем приблизительно 0.5—1.0 км [Тиссо, Вельте, 1981], к этому моменту времени основным компонентом ОВ становится кероген.

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 (пиролиз РЭ) 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] с целью оценки степени диагенетической преобразованности. Это основано на том, что пиролиз ОВ современных осадков может быть представлен в виде сложного процесса, состоящего из ряда последовательных стадий термодеструкции отдельных составляющих ОВ, различающихся химической природой и термостабильностью, а следовательно, и температурными интервалами их разложения. В диагенезе первыми преобразуются термолабильные соединения, разлагающиеся в температурном интервале 200—400 °С. Крекинг протокерогена происходит при температурах выше 380 °С. В результате по пирограммам образцов можно полуколичественно оценивать степень диагенетической преобразованности ОВ современных осадков: чем меньше на пирограмме анализируемого образца доля низкотемпературной компоненты (углеводороды, выделяющиеся при температуре менее 400 °С), тем выше его диагенетическая преобразованность.

Задача настоящего исследования заключалась в изучении коллекции голоценовых осадков (кокколитовых и древнечерноморских сапропелевых илов (КИ и СИ соответственно)) методами пиролиза РЭ и флеш-пиролиза с последующим хромато-масс-спектральным анализом образовавшихся продуктов (ПИР-ХМС) с целью диагностики в них раннедиагенетических изменений ОВ.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статья основана на материалах, полученных в результате проведения в 1982—1986 гг. международных комплексных геолого-геохимических экспедиций на НИС «Евпатория», организованных Вычислительным центром и Институтом геологии и геофизики СО АН СССР совместно с Болгарской академией наук и Комитетом геологии НРБ [Гавшин и др., 1988; Вышемирский и др., 1991].

Использованные в работе пробы станций (рис. 1) расположены в различных фациальных зонах. Так, станции 280, 244 (глубины 2000, 2185 м) соответствуют области замедленной биогенной седиментации [Сараев и др., 1986; Гавшин и др., 1988], ст. 14, 256 (гл. 1600, 2170 м) принадлежат области биогенной седиментации с редкими прослоями турбидитов, ст. 251 (гл. 2170 м) расположена в зоне, где биогенные илы содержат многочисленные прослои турбидитов, а ст. 10 (гл. 510 м) находится на материковом склоне и принадлежит зоне биогенно-терригенной седиментации.

Пиролитический анализ в варианте Рок-Эвал проводился на анализаторе SR Analyzer фирмы Humble Instr.Inc.™. При анализе современных осадков с целью сопоставимости литературных данных, полученных на приборах, отличных от Рок-Эвал, используется фактическая температура

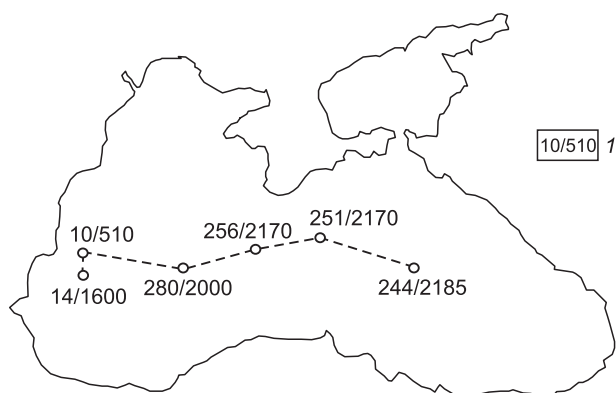


Рис. 1. Схема расположения станций отбора донных осадков.

1 — номер станции/глубина моря (м).

вблизи тигля, а температура при максимальной скорости выделения углеводородов (УВ) на пирограммах обозначается как $T_{\text{пик}}$ [Disnar et al., 2003].

Определение органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в декарбонатизированных (далее НО — нерастворимый остаток, после обработки породы соляной кислотой) образцах проводилось на анализаторе углерода АН-7529. Битумоиды из осадка выделялись исчерпывающей экстракцией хлороформом при комнатной температуре с последующим хроматографированием. Молекулярный состав насыщенной фракции УВ определялся хромато-масс-спектральным (ХМС) методом. ХМС анализ осуществлялся на системе: газовый хроматограф HP 6890 — масс-селективный датчик MSD 5975С. В хроматографе использовалась капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м, газ-носитель — гелий, температурная программа: начало — 40 °С длительностью 2 мин, нагрев до 290 °С со скоростью 5 °С/мин и выдержкой при этой температуре 20 мин. Методика ПИР-ХМС изложена в статье [Меленевский и др., 2009]. В работе использовался ступенчатый отжиг образца — на первой ступени при 250 °С десорбировалась липидная часть ОВ, при 380 °С разлагались лабильные компоненты [Jocteur-Montrozier et al., 1988] и при 610 °С происходил крекинг протокерогена.

Идентификация соединений проводилась с использованием библиотечных (NIST) и опубликованных в литературе масс-спектров и времен удерживания [Stankiewicz et al., 1997]. Относительное содержание какого-либо продукта (или суммы соединений) пиролизата проводилось делением площади пика (суммы пиков) на масс-хроматограмме по характеристическому иону соединения к сумме площадей пиков *n*-алканов в интервале C_{10} — C_{30} ; относительное среднеквадратичное отклонение, рассчитанное из параллельных определений, оказалось равным 15 %. Для детального анализа методом флеш-пиролиза взяты два образца (ст. 280), соответствующие кокколитовому (табл. 1, пр. 8) и сапропелевому (см. табл. 1, пр. 18) илам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данные пиролитического анализа. Результаты исследования пиролитическим методом Рок-Эвал осадков Черного моря приведены в табл. 1 и на рис. 2, 3.

Из представленных данных пиролиза видно, что КИ и СИ на диаграмме зависимости $C_{\text{орг}} = f(\text{НО})$ (см. рис. 2, а) обособились в двух областях — для первых карбонатность (100 – НО) превышает 70 %, а значение $C_{\text{орг}}$ менее 4 %, для вторых величина карбонатности ниже 45 %, а значение $C_{\text{орг}}$ больше 4 %, несколько образцов оказалось в промежуточной области. На диаграммах (см. рис. 2, а–в) штриховыми вертикальными линиями показаны границы между двумя типами изученных осадков по содержанию НО, КИ и СИ, согласно терминологии, принятой в работе [Сараев и др., 1986], соответствуют «генетическому типу» биогенных илов. В образцах, отнесенных к промежуточным типам сапропелево-кокколитовым и кокколитово-сапропелевым илам, возможно присутствие терригенного турбидитного материала [Сараев и др., 1986].

По величине водородного индекса граница раздела между двумя типами осадков лежит приблизительно на уровне 550 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$ (см. рис. 2, в), откуда следует вывод о том, что ОВ сапропелевых илов по сравнению с кокколитовыми имеет более алифатический, восстановленный характер. Пиролитический анализ при изучении современных осадков Черного моря использовался также в работе [Жидина и др., 2000], результаты которой в общем сопоставимы с нашими.

Типичные пирограммы кокколитовых илов и сапропелей показаны на рис. 3. Пирограммы нормированы при максимальной скорости выделения УВ, температура $T_{\text{пик}}$ в данном случае равна приблизительно 470 °С. На первой изотермической ступени прогрева (250 °С) десорбируется липидная составляющая ОВ (пик S_1 , см. рис. 3), далее в интервале 250—380 °С происходит разложение лабильных (белково-углеводных) компонент ОВ (пик S'_2). На завершающей стадии пиролиза при температурах выше 380 °С начинается крекинг макромолекулярной структуры протокерогена. Характерная особенность пиролиза изученных образцов заключается в меньшем относительном содержании термолабильной части пиролизата в кокколитовых илах сравнительно с сапропелевыми. Из соотношения высоко- и низкотемпературных фракций пиролизата был произведен расчет индекса диагенетической зрелости (ИДЗ), равный отношению количества УВ, выделившихся до 380 °С, к общему количеству выделившихся при пиролизе УВ (см. табл. 1), меньшей величине этого индекса отвечает более высокий уровень диагенетической преобразованности ОВ. На рис. 2, б показана зависимость ИДЗ от нерастворимого остатка (НО): граница раздела между кокколитовыми и сапропелевыми илами проходит в интервале ИДЗ 0.35—0.40.

ХМС анализ экстрактов. На рис. 4, а, б показаны масс-хроматограммы по общему ионному току (ОИТ) насыщенных фракций, выделенных из образцов кокколитового ила и сапропеля (см. табл. 1, пр. 34 и 40 соответственно), выход битумоида для них составлял 0.15 и 0.82 % на осадок, а содержание насыщенной фракции — 5.12 и 0.34 % на битумоид. В образце кокколитового ила (см. рис. 4, а) отме-

Таблица 1. Геохимическая характеристика изученных илов Черного моря

| Номер пробы | Номер станции | Интервал, см | Порода | ИДЗ ⁵ | НО, % ⁶ | С _{орг} , % | ΣS _p , мг УВ/г породы ⁷ | НI, мг УВ/г С _{орг} ⁸ | T _{max} , °C |
|-------------|---------------|--------------|--------------------|------------------|--------------------|----------------------|---|---|-----------------------|
| 1 | 14 | 0—22 | С-К И ¹ | 0.32 | 30.0 | 3.24 | 17.8 | 549 | 423 |
| 2 | » | 22—27.5 | » | 0.25 | 33.0 | 3.21 | 15.8 | 491 | 413 |
| 3 | » | 27.5—40 | С И ² | 0.40 | 63.5 | 8.69 | 54.8 | 631 | 430 |
| 4 | 10 | 16—34 | К И ³ | 0.27 | 35.0 | 2.41 | 10.7 | 444 | 427 |
| 5 | » | 47—67 | » | 0.23 | 37.2 | 2.43 | 10.4 | 426 | 427 |
| 6 | » | 67—85 | С-К И | 0.23 | 41.5 | 3.80 | 19.0 | 499 | 429 |
| 7 | » | 117—122 | С И | 0.40 | 58.0 | 4.88 | 33.6 | 689 | 430 |
| 8 | 280 | 0—8 | К И | 0.37 | 15.5 | 2.10 | 8.5 | 407 | 425 |
| 9 | » | 8—15 | » | 0.31 | 24.5 | 3.43 | 15.5 | 453 | 422 |
| 10 | » | 15—21 | » | 0.33 | 18.0 | 2.65 | 14.5 | 545 | 423 |
| 11 | » | 22.5—24 | » | 0.35 | 17.5 | 2.38 | 11.8 | 494 | 423 |
| 12 | » | 24—25.5 | С-К И | 0.32 | 40.5 | 4.53 | 24.9 | 550 | 423 |
| 13 | » | 25.5—29 | » | 0.40 | 55.0 | 4.30 | 21.4 | 498 | 424 |
| 14 | » | 29—30 | С И | 0.35 | 39.5 | 4.79 | 25.3 | 529 | 423 |
| 15 | » | 30—35 | » | 0.35 | 59.0 | 8.20 | 56.0 | 683 | 428 |
| 16 | » | 35—40 | » | 0.41 | 61.0 | 7.87 | 48.6 | 618 | 429 |
| 17 | » | 40—48 | » | 0.46 | 59.0 | 10.05 | 60.7 | 604 | 428 |
| 18 | » | 48—54 | » | 0.57 | 57.5 | 14.16 | 88.8 | 627 | 418 |
| 19 | » | 54—62 | » | 0.54 | 57.0 | 11.91 | 75.5 | 634 | 426 |
| 20 | 256 | 15—20 | К И | 0.34 | 17.5 | 2.51 | 13.4 | 535 | 422 |
| 21 | » | 20—25 | » | 0.34 | 16.5 | 2.49 | 12.4 | 500 | 418 |
| 22 | » | 25—30 | » | 0.29 | 21.0 | 3.01 | 16.8 | 557 | 424 |
| 23 | » | 92—99 | С И | 0.46 | 58.0 | 7.35 | 42.4 | 576 | 428 |
| 24 | » | 113—126 | » | 0.55 | 57.5 | 6.71 | 45.7 | 681 | 424 |
| 25 | » | 126—138 | » | 0.58 | 59.5 | 8.58 | 53.8 | 627 | 424 |
| 26 | 251 | 18—21 | К И | 0.28 | 18.0 | 1.94 | 9.1 | 469 | 425 |
| 27 | » | 21—25 | » | 0.26 | 26.0 | 2.87 | 13.7 | 476 | 427 |
| 28 | » | 40—43 | » | 0.30 | 20.0 | 2.33 | 12.5 | 537 | 425 |
| 29 | » | 43—46 | » | 0.28 | 24.5 | 2.95 | 15.5 | 524 | 425 |
| 30 | » | 47—50 | » | 0.26 | 29.0 | 2.75 | 14.4 | 523 | 425 |
| 31 | » | 207—211 | С И | 0.44 | 58.5 | 5.67 | 35.7 | 630 | 428 |
| 32 | » | 211—217 | » | 0.54 | 60.5 | 8.40 | 49.4 | 588 | 424 |
| 33 | 244 | 0—4 | К И | 0.32 | 16.5 | 1.91 | 8.6 | 450 | 424 |
| 34 | » | 4—8 | » | 0.28 | 25.5 | 3.01 | 12.6 | 419 | 419 |
| 35 | » | 8—12 | » | 0.27 | 23.5 | 3.21 | 15.4 | 480 | 421 |
| 36 | » | 12—16 | » | 0.33 | 21.5 | 2.99 | 15.8 | 528 | 419 |
| 37 | » | 16—20 | К-С И ⁴ | 0.23 | 42.5 | 3.72 | 16.4 | 440 | 426 |
| 38 | » | 20—25 | » | 0.35 | 50.0 | 6.00 | 32.6 | 544 | 429 |
| 39 | » | 110—114 | С И | 0.58 | 64.0 | 9.46 | 65.4 | 692 | 424 |
| 40 | » | 114—118 | » | 0.56 | 61.0 | 11.95 | 83.0 | 695 | 425 |
| 41 | » | 118—122 | » | 0.55 | 63.0 | 10.57 | 67.2 | 636 | 424 |
| 42 | » | 122—125 | » | 0.51 | 63.5 | 8.94 | 61.7 | 690 | 426 |

¹ Сапропелево-кокколитовый ил.

² Сапропелевый ил.

³ Кокколитовый ил.

⁴ Кокколитово-сапропелевый ил.

⁵ Индекс диагенетической зрелости, равен отношению количества пиролитических УВ, выделившихся до 380 °С, к суммарному количеству УВ.

⁶ Нерастворимый остаток после обработки пробы соляной кислотой.

⁷ Суммарное количество пиролитических УВ.

⁸ Водородный индекс.

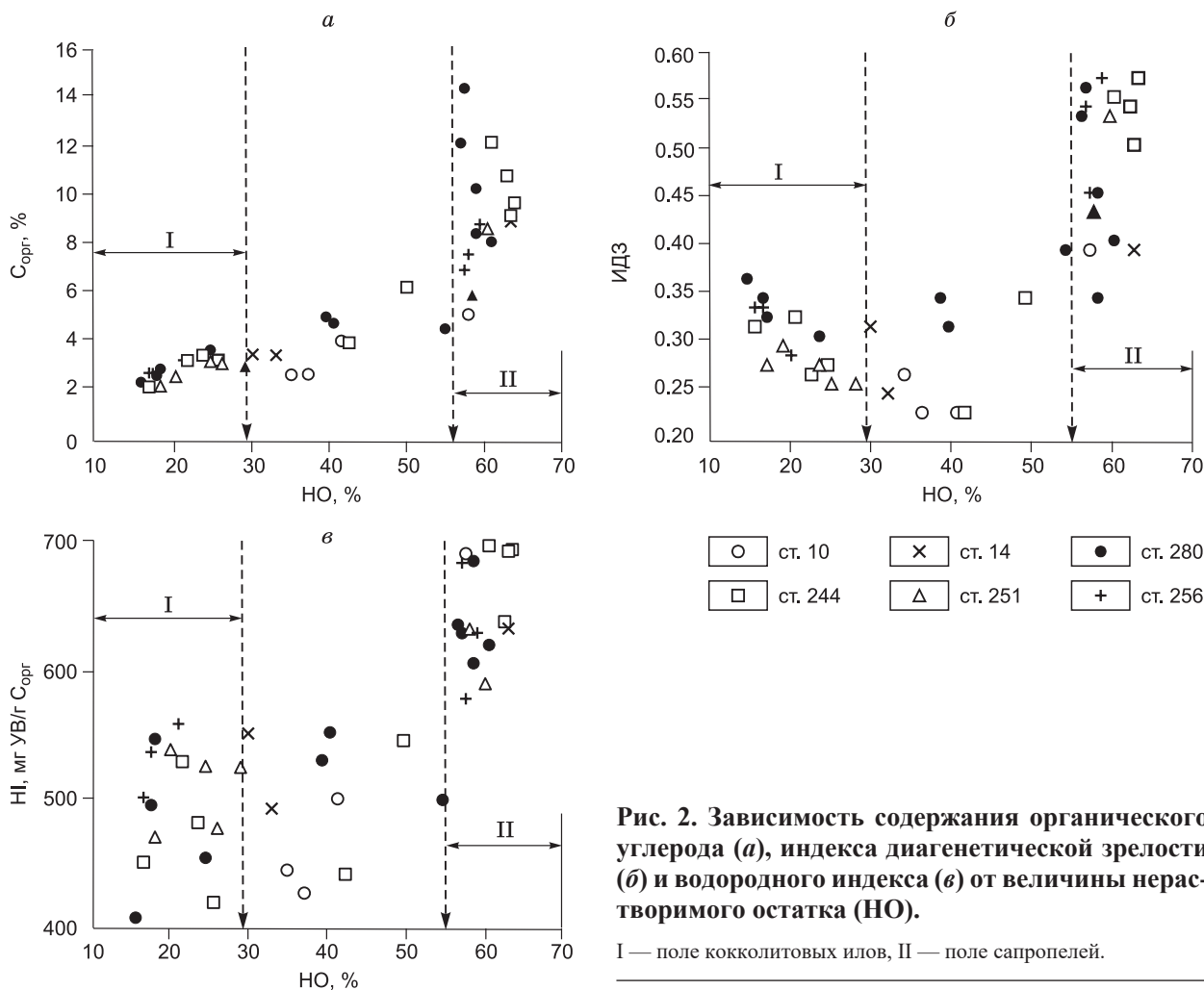


Рис. 2. Зависимость содержания органического углерода (а), индекса диагенетической зрелости (б) и водородного индекса (в) от величины нерастворимого остатка (НО).

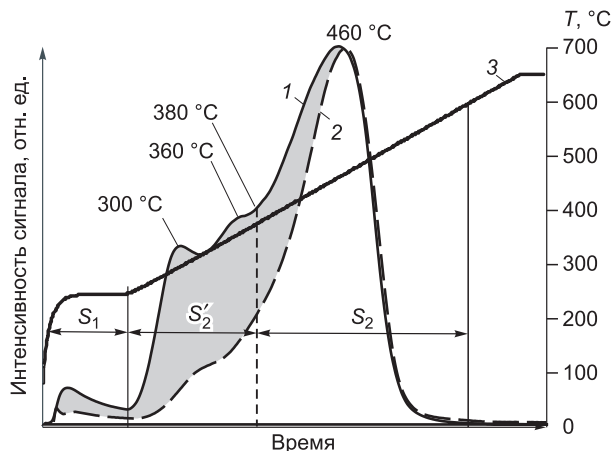
I — поле кокколитовых илов, II — поле сапропелей.

чено преобладание *n*-алканов, представленных гомологическим рядом (ГР) в интервале C_{16} — C_{33} и *n*-алкенов (C_{18} — C_{22}); в нем присутствуют также изопреноидные УВ — пристан и фитан, ГР метил- и диметилзамещенных алкилов, циклопентан-алкилов и циклогексан-алкилов, а также пики стеренов и гопенов. Характерной особенностью хроматограммы является нечетность в распределении высокомолекулярных *n*-алканов (C_{23} — C_{33}) и наличие «горба» сложной смеси неразделенных УВ в области выхода *n*-алканов C_{17} — C_{33} .

Состав насыщенных УВ экстракта сапропеля принципиально не отличается от такового для кокколитового ила. В обоих присутствуют одни и те же базовые компоненты (см. рис. 4, б), однако их соотношения существенно различаются между образцами. Так, в первом отношении пента-/гексациклоалкилов к *n*-алканам равно приблизительно 0.87, во втором — 0.16; еще меньше содержание относительно *n*-алканов отмечено для метил- и диметилзамещенных алканов, стеренов и гопенов; кроме того, только в экстракте кокколитового ила идентифицирован диеновый *n*-алкан $C_{37}H_{72}$ (см. рис. 4, а, пик 18). Основное различие между этими образцами заключается в том, что в сапропелевом иле углеводородная составляющая липидов в преобладающей части представлена *n*-алканами, начиная с *n*- C_{17} с макси-

Рис. 3. Пирограммы образцов сапропеля (1) (см. табл. 1, пр. 18), кокколитового ила (2) (см. табл. 1, пр. 8) и температурная программа анализа (3).

Остальные пояснения см. в тексте.



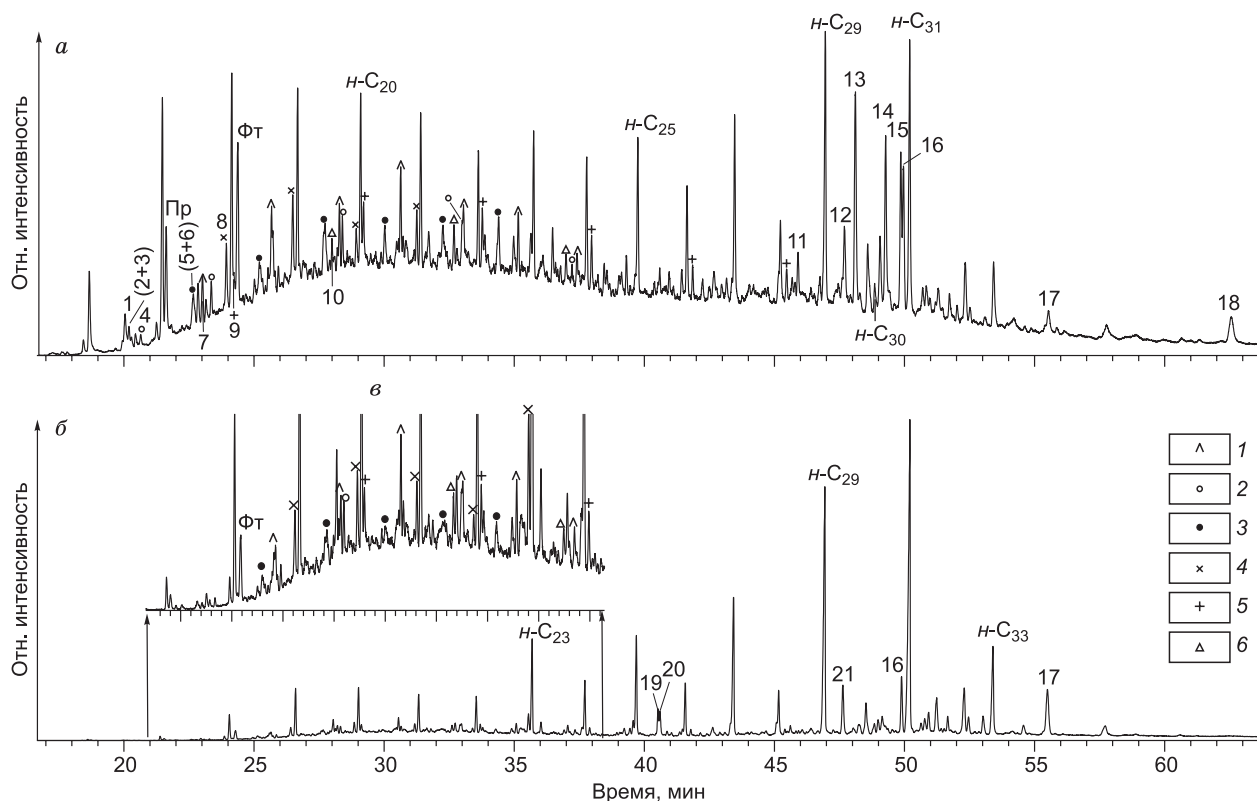


Рис. 4. Хроматограммы по общему ионному току насыщенных фракций хлороформенного экстракта образцов осадков.

a — кокколитовый ил, *б, в* — сапропелевый ил; цифрами показаны пики идентифицированных соединений: 1 — пентадекан 2, 6, 10-триметил, 2 — циклопентан ундецил, 3 — циклогексан децил, 4 — гексадекан 3-метил, Пр — пристан, 5 — гептадекан 6-метил, 6 — гептадекан 5-метил, 7 — нонадекан 4, 5-диметил, 8 — октадецен, 9 — гептадекан 2-метил, ФТ — фитан, 10 — нонадекан 2, 4-диметил, 11 — холестерен-2-ен, 12 — гопан 17b, 21b, 13 — 25норгоп-29-ен, 14 — этил холестерен, 15 — 25норгоп-30-ен, 16 — гопен C₃₀, 17 — гопан b, b C₃₁, 18 — диен гептатриаконтан, 19 — моноэтил гексил фталат, 20 — окись фосфина бис пентаметил фенил, 21 — гопан (C₂₇H₄₆).

1 — дублиты пиков ГР циклопентан- и циклогексан-алкилов в интервале C₁₆—C₂₅ (для ГР циклопентан алкилов преобладают нечетные гомологи (нч) с максимумом в распределении на C₁₉, C₂₁, для циклогексан-алкилов преобладают четные гомологи (ч) с максимумом в распределении на C₂₀; 2 — ГР алкан 3-метиллов (C₁₆—C₂₅), нч, макс. на C₁₉, C₂₁; 3 — дублиты пиков ГР алканов 6- и 5-метиллов (C₁₈—C₂₆), макс. на C₂₀; 4 — ГР *n*-алкенов C₁₈—C₂₂, макс. на C₁₉; 5 — ГР алкан 2-метиллов (C₂₀—C₃₂), ч, макс. на C₂₀, C₂₂; 6 — ГР алкан 2,4-диметиллов (C₂₁—C₂₉), нч, макс. на C₂₃, *n*-C₂₀ — число атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

мумом на *n*-C₃₁, а в образце кокколитового ила наблюдается бимодальное распределение *n*-алканов с максимумами на *n*-C₁₈ и *n*-C₂₉. В образце сапропеля практически отсутствует «горб» сложной смеси неразделенных УВ.

Данные ПИР-ХМС. Для пиролиза использовались пробы после хлороформенной экстракции. Анализ ОВ сапропеля осуществлялся в режиме последовательного ступенчатого прогрева: 250 °С (термодесорбата), 380 °С («лабильная» составляющая ОВ) и 610 °С. Образец кокколитового ила ввиду невысокого содержания ОВ и ограниченного объема пиролитической ячейки анализировался лишь при температуре 610 °С.

Сапропелевый ил. Во фракции 250 °С (табл. 2, рис. 5) идентифицированы соединения 14 (фурфурол), 26 (5-метил, 2-фуральдегид), 38 (левоглюкосенон), 49 (1,4:3,6-диагидро- α -d-глюкопираноза), 50 (триметил-d-ксилоза), 96 (3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фуран), являющиеся производными углеводов, а также спирты (68, 74), кетоны (93, 106), дифитены (ДФ), метиловый эфир жирной кислоты (97), диметил-алкан (98), *n*-алкен (99), изопреноидные производные тиофенов (103, 104). Только во фракциях 380 °С идентифицировано 26 компонентов, а в 610 °С — 63 компонента.

Интересная особенность состава продуктов пиролиза сапропеля заключается в том, что компоненты, соответствующие одной температурной фракции, могут присутствовать в других температурных фракциях (см. табл. 2, рис. 5). Так, соединения 3 (уксусная кислота), 75 и 80 (кетоны), 82 (додекановая кислота) присутствуют одновременно во фракциях 250 и 380 °С; во фракциях 380 и 610 °С одновремен-

Таблица 2. Список основных компонентов, идентифицированных в продуктах пиролиза сапропела

| Пикт ¹ | Идентифицированные соединения | m/z ² | Формула | Т пиролиза, °С | | | | | | | | | |
|-------------------|--------------------------------|------------------|--|----------------|-----|-----|-----|-----|-------------------|------------------------------------|------------------|--|----------------|
| | | | | 250 | 380 | 610 | 250 | 380 | 610 | | | | |
| 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Пикт ¹ | Идентифицированные соединения | m/z ² | Формула | Т пиролиза, °С |
| 1 | Циклогесадие | 79 | C ₆ H ₈ | | | | | | 35 | Фенол метил | 79, 108 | C ₇ H ₈ O | + + |
| 2 | Бензол | 78 | C ₆ H ₆ | + | + | + | + | + | 36 | Бензофуран 2-метил | 131, 132 | C ₉ H ₈ O | + + |
| 3 | Уксусная кислота | 43, 60 | C ₂ H ₄ O ₂ | + | + | + | + | + | 37 | Циклогексен 1-он, 3, 5, 5-триметил | 82, 138 | C ₉ H ₁₄ O | + + |
| 4 | Циклогесадие 1-метил | 79, 94 | C ₇ H ₁₀ | | | | | | 38 | Левоглюкоксенон | 68, 98 | C ₆ H ₆ O ₃ | + + |
| 5 | Пиридин | 52, 79 | C ₅ H ₅ N | | | | | | 39 | Инден 2, 3-дигидро, 4-метил | 117, 132 | C ₁₀ H ₁₂ | + + |
| 6 | Пиррол | 67, 39 | C ₄ H ₅ N | | | | | | 40 | Инден-метил | 115, 130 | C ₁₀ H ₁₀ | + + |
| 7 | Толуол | 91 | C ₇ H ₈ | + | + | + | + | + | 41 | » | 115, 130 | C ₁₀ H ₁₀ | + + |
| 8 | Тиофен 3-метил | 97 | C ₅ H ₆ S | | | | | | 42 | Бензол пентил | 91, 138 | C ₁₁ H ₁₆ | + + |
| 9 | Тиофен 2-метил | 97 | C ₅ H ₆ S | | | | | | 43 | Нафталин 1, 2, 3, 4-тетрагидро | 104, 132 | C ₁₀ H ₁₂ | + + |
| 10 | Пиридин 2-метил | 66, 93 | C ₆ H ₇ N | | | | | | 44 | Ундекан 3-метил | 57, 141 | C ₁₂ H ₂₆ | + + |
| 11 | 2-циклопентен 1-он | 39, 82 | C ₅ H ₆ O | | | | | | 45 | Нафталин | 128 | C ₁₀ H ₈ | + + |
| 12 | Фуральдегид | 39, 96 | C ₅ H ₄ O ₂ | | | | | | 46 | Бензотиофен | 134 | C ₈ H ₆ S | + + |
| 13 | Пиррол 3-метил | 80, 53 | C ₅ H ₇ N | | | | | | 47 | Фенол 4-этил | 107, 122 | C ₈ H ₁₀ O | + + |
| 14 | Фурфурол | 73, 129 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | | | | | | 48 | Бензофуран-этил | 131, 146 | C ₁₀ H ₁₀ O | + + |
| 15 | Этилбензол | 91, 106 | C ₈ H ₁₀ | | | | | | 49 | 1, 4:3, 6-дигидро-d-глюкопираноза | 43, 69 | C ₆ H ₈ O ₄ | + + |
| 16 | p-ксилол | 91, 106 | C ₈ H ₁₀ | | | | | | 50 | 2, 3, 4-триметил-d-кейлоза | 101 | C ₈ H ₁₆ O ₅ | + + |
| 17 | Ацетамид | 44, 59 | C ₂ H ₅ NO | | | | | | 51 | Инден-диметил | 129, 144 | C ₁₁ H ₁₂ | + + |
| 18 | Пиридин диметил | 107 | C ₇ H ₉ N | | | | | | 52 | Бензолпропанонитрил | 91, 131 | C ₉ H ₉ N | + + |
| 19 | 2-циклопентен 1-он, 2-метил | 67, 96 | C ₆ H ₈ O | | | | | | 53 | Инден-диметил | 129, 144 | C ₁₁ H ₁₂ | + + |
| 20 | Ацетилфуран | 39, 95 | C ₆ H ₆ O ₂ | | | | | | 54 | » | 129, 144 | C ₁₁ H ₁₂ | + + |
| 21 | Пиррол 2, 5-диметил | 94 | C ₆ H ₉ N | | | | | | 55 | Инден 2, 3-дигидро 1, 6-диметил | 131, 146 | C ₁₁ H ₁₄ | + + |
| 22 | Бензол 1-этил, 2-метил | 91, 117 | C ₉ H ₁₀ | | | | | | 56 | Нафталин-метил | 115, 142 | C ₁₁ H ₁₀ | + + |
| 23 | Циклопентен 1-он, 3-метил | 96 | C ₆ H ₈ O | | | | | | 57 | 3-тридецен, (Z)- | 41, 182 | C ₁₃ H ₂₆ | + + |
| 24 | Фурфурол 5-метил | 110 | C ₆ H ₆ O ₂ | | | | | | 58 | Нафталин-метил | 115, 142 | C ₁₁ H ₁₀ | + + |
| 25 | Тиофен триметил | 111, 126 | C ₇ H ₁₀ S | | | | | | 59 | 2-фенилпентанонитрил | 117, 159 | C ₁₁ H ₁₃ N | + + |
| 26 | 5-метил 2-фуральдегид | 53, 110 | C ₆ H ₆ O ₂ | | | | | | 60 | Индол | 90, 117 | C ₈ H ₇ N | + + |
| 27 | Фенол | 66, 94 | C ₆ H ₆ O | | | | | | 61 | Тиофен 2-этил-5-изопентил | 125 | C ₁₁ H ₁₈ S | + + |
| 28 | Пиррол этил, метил | 94, 109 | C ₇ H ₁₁ N | | | | | | 62 | Тридекан 2-метил | 43, 57 | C ₁₄ H ₃₀ | + + |
| 29 | Бензол триметил | 105, 120 | C ₉ H ₁₂ | | | | | | 63 | Додекан 2, 6, 10-триметил | 57, 71 | C ₁₅ H ₃₂ | + + |
| 30 | Индан | 117 | C ₉ H ₁₀ | | | | | | 64 | Триметилинден | 143, 158 | C ₁₂ H ₁₄ | + + |
| 31 | Инден | 115, 116 | C ₉ H ₈ | | | | | | 65 | Бензо[b]тиофен 3, 6-диметил | 162 | C ₁₀ H ₁₀ S | + + |
| 32 | Циклопентен 1-он, 2, 3-диметил | 67, 110 | C ₇ H ₁₀ O | | | | | | 66 | n-декановая кислота | 60, 73 | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | + + |
| 33 | 1, 2-циклопентан дион -метил | 41, 112 | C ₆ H ₈ O ₂ | | | | | | 67 | Индол 2-метил | 130 | C ₉ H ₉ N | + + |
| 34 | Ацетофенон | 77, 105 | C ₈ H ₈ O | | | | | | 68 | Додеканаль | 57, 82 | C ₁₂ H ₂₄ O | + + |

Таблица 2. (Окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----|--|-------------|--|---|---|---|-----|---|--------------------|--|---|---|---|
| 69 | Нафталин-диметил | 156, 141 | C ₁₂ H ₁₂ | | | + | 94 | Гексадекан-нитрил | 97, 194 | C ₁₆ H ₃₁ N | | | + |
| 70 | » | 156, 141 | C ₁₂ H ₁₂ | | | + | 95 | 2-гептадеканон | 58 | C ₁₇ H ₃₄ O | | | + |
| 71 | » | 156, 141 | C ₁₂ H ₁₃ | | | + | 96 | 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фуран | 95, 109 | C ₂₀ H ₃₆ O | + | | |
| 72 | Тридекан 3, 7, 11-триметил | 57, 71 | C ₁₆ H ₃₄ | | + | + | 97 | Метиловый эфир пальмитиновой кислоты 14-метил | 74, 87 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | + | | |
| 73 | Нафталин-диметил | 156, 141 | C ₁₂ H ₁₄ | | | + | 98 | Нонадекан 2, 3-диметил | 57, 253 | C ₂₁ H ₄₄ | + | | |
| 74 | 2-тридецен 1-ол | 57, 82 | C ₁₃ H ₂₆ O | + | | | 99 | Эйкозен | 55, 97 | C ₂₀ H ₄₀ | + | | |
| 75 | 2-тридеканоне | 43, 58 | C ₁₃ H ₂₆ O | + | + | | 100 | Тетрадеценамид | 59, 72 | C ₁₄ H ₂₇ NO | + | | + |
| 76 | Нафталин триметил | 155, 170 | C ₁₃ H ₁₄ | | | + | 101 | 0187 | 59, 72 | C ₁₄ H ₂₉ NO | + | | + |
| 77 | Индол 5, 7-диметил | 145, 130 | C ₁₀ H ₁₁ N | | | + | 102 | Эйкозанин | 68, 82 | C ₂₀ H ₃₈ | + | | + |
| 78 | Нафталин-триметил | 155, 170 | C ₁₃ H ₁₄ | | | + | 103 | 3-метил-2-(3, 7, 11-триметилдодецил) тиофен | 111, 112 | C ₂₀ H ₃₆ S | + | | + |
| 79 | » | 155, 170 | C ₁₃ H ₁₄ | | | + | 104 | 3-(4, 8, 12-триметилтридецил) тиофен | 98 | C ₂₀ H ₃₆ S | + | | |
| 80 | 2-тетрадеканон | 43, 58 | C ₁₄ H ₂₈ O | + | | | 105 | Гексадеценамид | 59, 72 | C ₁₆ H ₃₁ NO | + | | |
| 81 | Нафталин-триметил | 155, 170 | C ₁₃ H ₁₄ | | + | + | 106 | 3-эйкозанон | 72, 85 | C ₂₀ H ₄₀ O | + | | |
| 82 | Додекановая кислота | 73, 129 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | + | | | 107 | Гексадеканамид | 59, 72 | C ₁₆ H ₃₃ NO | + | | |
| 83 | Индол-триметил | 159, 144 | C ₁₁ H ₁₃ N | | | + | 108 | Холестен-2-ен | 215, 370 | C ₂₇ H ₄₆ | + | | + |
| 84 | Неидентифицир. соед. ⁴ | 69, 83, 139 | | + | | | 109 | Холеста-3, 5-диен | 43, 368 | C ₂₇ H ₄₄ | + | | |
| 85 | Пентадекан 2, 6, 10-триметил | 57, 71 | C ₁₈ H ₃₈ | | | + | 110 | C27, 22, 29, 30-трисноргоп-5(6)-ен (Тм:1) | 191, 231, 368 | C ₂₇ H ₄₆ | | | + |
| 86 | » | 55, 69 | C ₁₈ H ₃₆ | | | + | 111 | 17(α),-22, 29, 30-трисноргопан (Тм) | 149, 191, 355, 370 | C ₂₇ H ₄₈ | | | + |
| 87 | 1, 4, 5, 8-тетраметилнафталин | 169, 184 | C ₁₄ H ₁₆ | | | + | 112 | 5 α-эргост-8(14)-ен | 43, 384 | C ₂₇ H ₄₈ | | | + |
| 88 | Бензол 1-метил-2-нонил | 105 | C ₁₆ H ₂₆ | | + | + | 113 | C27 17(β), 22, 29, 30-трисноргопан | 149, 191, 370 | C ₂₇ H ₄₈ | | | + |
| 89 | Бензол-децил | 91 | C ₁₆ H ₂₆ | | | + | 114 | Триаконтдиен | 55, 69, 82 | C ₃₀ H ₅₈ | + | | + |
| 90 | Бензол 1-метилнонил | 105, 91 | C ₁₆ H ₂₆ | | | + | 115 | Триаконтен | 57, 97 | C ₃₀ H ₆₀ | + | | + |
| 91 | 2-пентадеканон | 58 | C ₁₅ H ₃₀ O | + | | + | 116 | Неидентифицир. соед. ⁴ | 69, 269, 55 | | + | | + |
| 92 | Тетрадеканонитрил | 97, 110 | C ₁₄ H ₂₇ N | | | + | 117 | C29 17α, 21β-30-норгопан | 191, 231, 367 | C ₂₉ H ₄₈ | | | + |
| Пр1 | Прист-1-ен | 55, 69 | C ₁₉ H ₃₈ | + | | + | 118 | Неидентифицир. соед. ⁴ | 69, 269, 55 | | + | | + |
| Пр2 | Прист-2-ен | 55, 69 | C ₁₉ H ₃₈ | + | | + | 119 | C30H:1 гопен | 231, 191, 410 | C ₃₀ H ₅₄ | | | + |
| Фт | Гексадецен 3, 7, 11, 15-тетраметил (фитен) | 57, 70 | C ₂₀ H ₄₀ | + | + | + | 120 | Неидентифицир. соед. ⁴ | 69, 269, 55 | | + | | + |
| Фт | » | 57, 70 | C ₂₀ H ₄₀ | + | + | + | 121 | C29 17β, 21α-30-норморетан | 191, 177, 398 | C ₂₉ H ₅₀ | | | + |
| 93 | 2-Пентадеканон 6, 10, 14-триметил | 43, 58 | C ₁₈ H ₃₆ O | + | | + | 122 | Витамин Е | 165, 430 | C ₂₉ H ₅₀ O ₂ | + | | + |
| ДФ | ДФитен | 82, 95 | C ₂₀ H ₃₈ | + | | + | 123 | 16-триаконтаноне | 57, 239, 225 | C ₃₀ H ₆₀ O | | | + |
| ДФ | » | 82, 95 | C ₂₀ H ₃₈ | + | | + | 124 | C30 17β, 21α-30-норморетан | 191, 177, 412 | C ₃₀ H ₅₂ | | | + |

¹ Обозначения пиков соответствуют таковым на рис. 5.

² Основные осколочные ионы.

³ Пик присутствует в данной температурной фракции.

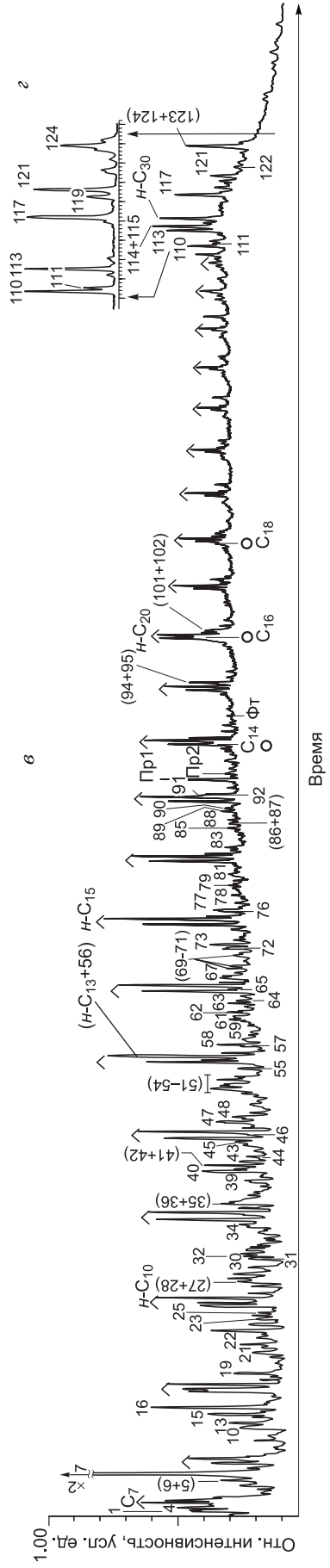
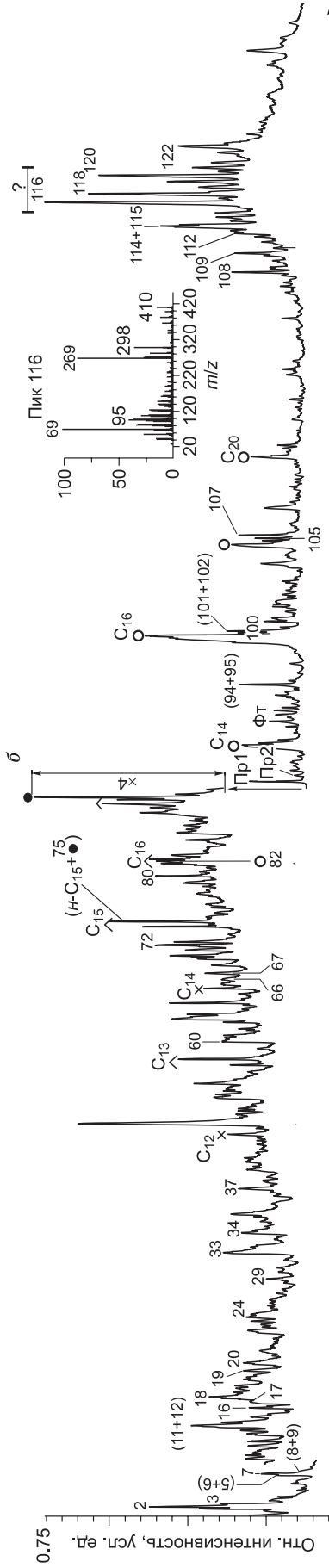
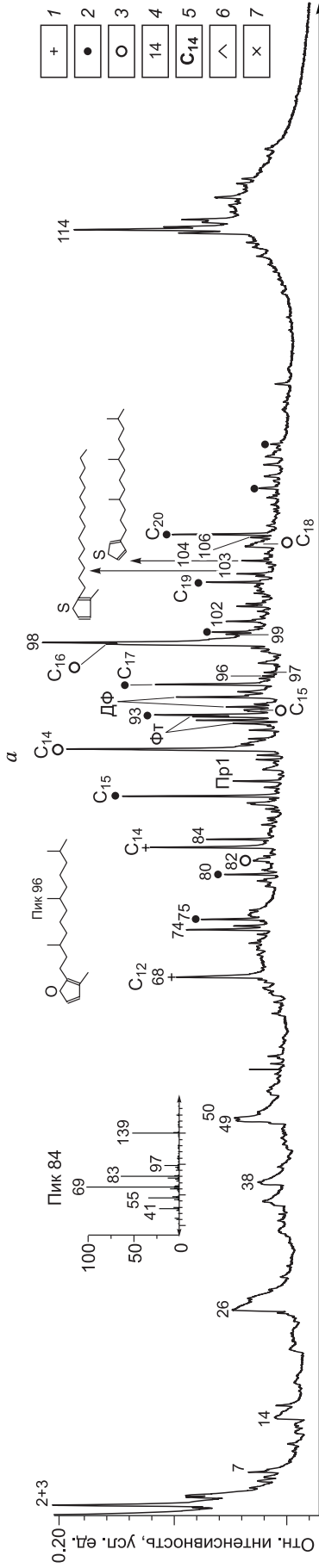
⁴ Неидентифицированные соединения с характерными масс-спектрами.

Таблица 3. Список основных компонентов, идентифицированных в продуктах пиролиза кокколитового ила

| Пики ¹ | Идентифицированные соединения | m/z ² | Формула | Пики ¹ | Идентифицированные соединения | m/z ² | Формула | Пики ¹ | Идентифицированные соединения | m/z ² | Формула |
|-------------------|-------------------------------|------------------|--|-------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------|--|------------------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Циклогексадиен | 79 | C ₆ H ₈ | 31 | Этоксibenзол | 94, 122 | C ₈ H ₁₀ O | 59 | Тридекан 2-метил- | 43, 57 | C ₁₄ H ₃₀ |
| 2 | Циклопентен 3-метил | 67, 82 | C ₆ H ₁₀ | 32 | Пиррол-этил | 80, 95 | C ₆ H ₉ N | 60 | Додекан 2, 6, 10-триметил | 57, 71 | C ₁₅ H ₃₂ |
| 3 | Бутанол 3-метил | 44, 58 | C ₃ H ₁₀ O | 33 | Циклопентен 1-он, -диметил | 67, 110 | C ₇ H ₁₀ O | 61 | Индол 2-метил | 130 | C ₉ H ₉ N |
| 4 | Бензол | 78 | C ₆ H ₆ | 34 | Пиррол-диметил | 94, 80 | C ₆ H ₉ N | 62 | Нафталин-диметил | 156, 141 | C ₁₂ H ₁₂ |
| 5 | Фуран 2, 5-диметил | 43, 53 | C ₆ H ₈ O | 35 | Пропилбензол | 91, 120 | C ₉ H ₁₂ | 63 | Тридекан 3, 7, 11-триметил | 57, 71 | C ₁₆ H ₃₄ |
| 6 | Бутанонитрил 2-метил | 29, 55 | C ₃ H ₉ N | 36 | Бензол 1-этил, -3-метил | 105, 120 | C ₉ H ₁₂ | 64 | Индол 5, 7-диметил | 145, 130 | C ₁₀ H ₁₁ N |
| 7 | Бутанонитрил 3-метил | 27, 43 | C ₃ H ₉ N | 37 | Бензол-триметил | 105, 120 | C ₉ H ₁₂ | 65 | Нафталин-триметил | 155, 170 | C ₁₃ H ₁₄ |
| 8 | Циклогексадиен 1-метил | 79, 94 | C ₇ H ₁₀ | 38 | Циклопентен 1-он, -диметил | 67, 110 | C ₇ H ₁₀ O | 66 | Флюорен | 166 | C ₁₃ H ₁₀ |
| 9 | 1, 3-диазин | 80, 53 | C ₄ H ₄ N ₂ | 39 | Бензол -триметил | 105, 120 | C ₉ H ₁₂ | 67 | Тетрадеканонитрил | 97, 110 | C ₁₄ H ₂₇ N |
| 10 | Пиридин | 52, 79 | C ₃ H ₅ N | 40 | Фенол | 66, 94 | C ₆ H ₆ O | 68 | 2-пентадеканон | 58, 71 | C ₁₅ H ₃₀ O |
| 11 | Пиррол | 67, 39 | C ₄ H ₅ N | 41 | Индан | 117 | C ₉ H ₁₀ | Пр1 | Прист-1-ен | 55, 69 | C ₁₉ H ₃₈ |
| 12 | Толуол | 91 | C ₇ H ₈ | 42 | Инден | 115, 116 | C ₉ H ₈ | Пр2 | Прист-2-ен | 55, 69 | C ₁₉ H ₃₈ |
| 13 | Тиофен-метил | 97 | C ₃ H ₆ S | 43 | Циклопентен 1-он, -диметил | 67, 110 | C ₇ H ₁₀ O | 69 | Пентадеканонитрил | 97, 110 | C ₁₅ H ₂₉ N |
| 14 | » | 97 | C ₃ H ₆ S | 44 | Бензол -метил, -пропил | 105, 134 | C ₁₀ H ₁₄ | 70 | 2-гексадеканон | 58, 71 | C ₁₆ H ₃₂ O |
| 15 | Циклопентанон | 55, 84 | C ₃ H ₈ O | 45 | Ацетофенон | 77, 105 | C ₈ H ₈ O | Ф1 | 2-гексадецен 3, 7, 11, 15-тетраметил | 70 | C ₂₀ H ₄₀ |
| 16 | Фуран 2-этил-5-метил | 95, 110 | C ₇ H ₁₀ O | 46 | 2-нонанон | 58 | C ₉ H ₁₈ O | 71 | 2-пентадеканон 6, 10, 14-три-метил | 43, 58 | C ₁₈ H ₃₆ O |
| 17 | 3-фуральдегид | 95, 39 | C ₃ H ₄ O ₂ | 47 | Бензофуран 2-метил | 131, 132 | C ₉ H ₈ O | Ф2 | Дифитен | — | C ₂₀ H ₃₈ |
| 18 | Пиридин-метил | 66, 93 | C ₆ H ₇ N | 48 | Фенол метил | 79, 108 | C ₇ H ₈ O | 72 | 2-гептадеканон | 58, 71 | C ₁₇ H ₃₄ O |
| 19 | 5-метил-1, 5-гексадиен-3-ол | 57, 41 | C ₇ H ₁₂ O | 49 | Инден-метил | 115, 130 | C ₁₀ H ₁₀ | 73 | Гексанонитрил | 97, 194 | C ₁₆ H ₃₁ N |
| 20 | 2-циклопентен-1-он | 39, 82 | C ₃ H ₆ O | 50 | » | 115, 130 | C ₁₀ H ₁₀ | 74 | Метилвый эфир пальмитиновой кислоты 14-метил | 74, 87 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ |
| 21 | Пиррол-метил | 80, 53 | C ₃ H ₇ N | 51 | Фенол-этил | 107, 122 | C ₈ H ₁₀ O | 75 | Пальмитиновая кислота | 73, 129 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ |
| 22 | » | 80, 53 | C ₃ H ₇ N | 52 | Ундекан 2, 6-диметил | 57, 71, 98 | C ₁₃ H ₂₈ | 76 | Эйкозодиен | 69, 82 | C ₂₀ H ₃₈ |
| 23 | Этилбензол | 91, 106 | C ₈ H ₁₀ | 53 | Бензофуран-диметил | 145, 146 | C ₁₀ H ₁₀ O | 77 | Пальмитиновая кислота бис(2-этилгексил) эфир | 129, 147 | C ₂₂ H ₄₂ O ₄ |
| 24 | п-ксилен | 91, 106 | C ₈ H ₁₀ | 54 | 1Н-инден-диметил | 129, 144 | C ₁₁ H ₁₂ | 78 | Изооктилфталат | 144, 167 | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ |
| 25 | Пиридин-метил | 66, 93 | C ₆ H ₇ N | 55 | Бензолпропанонитрил | 91, 131 | C ₉ H ₉ N | 79 | Холестен-2-ен | 215, 370 | C ₂₇ H ₄₆ |
| 26 | Гексанонитрил | 41, 54 | C ₆ H ₁₁ N | 54 | 1Н-инден-диметил | 129, 144 | C ₁₁ H ₁₂ | 80 | Холеста-3, 5-диен | 43, 368 | C ₂₇ H ₄₄ |
| 27 | Стирен | 78, 104 | C ₈ H ₈ | 54 | » | 129, 144 | C ₁₁ H ₁₂ | 81 | Трисноргоп-5(6)-ен (Тм:1) | 231, 191, 368 | C ₂₇ H ₄₆ |
| 28 | 2-нонен | 55, 70, 126 | C ₉ H ₁₈ | 56 | Нафталин-метил | 115, 142 | C ₁₁ H ₁₀ | 82 | Трисноргопан (Тп) | 149, 191, 370 | C ₂₇ H ₄₈ |
| 29 | 2-циклопентен 1-он, 2-метил- | 67, 96 | C ₆ H ₈ O | 57 | 2-тридецен | — | C ₁₃ H ₂₆ | 83 | Витамин Е | 165, 430 | C ₂₉ H ₅₀ O ₂ |
| 30 | Фурфурол 5-метил | 110, 53 | C ₆ H ₆ O ₂ | 56 | Нафталин-метил | 115, 142 | C ₁₁ H ₁₀ | 84 | Пентадецил кетон | 239, 255 | C ₃₁ H ₆₂ O |
| | | | | 58 | Индол | 117, 90 | C ₈ H ₇ N | | | | |

¹ Обозначения пиков соответствуют таковым на рис. 6.

² Основные осколочные ионы.



Время

Рис. 5. Хроматограммы по общему ионному току продуктов пиролиза осадка (сапропелевый ил): при 250 °С (а) и последовательного нагрева (этой же пробы) при 380 °С (б) и 610 °С (в).

1 — пики альдегидов, 2 — пики кетонов, 3 — пики жирных кислот, 4 — номера и буквенная идентификация пиков приведена в соответствии с табл. 1, 5 — число атомов углерода в молекуле элюирующегося пика, 6 — дублеты пиков алкен/алканов, 7 — пики *n*-алканов, а, б — приведены характерные масс-спектры неидентифицированных пиков — 84 и 116, 118, 120 соответственно; на врезке з приведена масс-хроматограмма триглицеридов по ионному току *m/z* 191.

но присутствует 12 соединений, а в трех фракциях (250, 380 и 610 °С) — 9 компонентов (бензол (2), толуол (7), кетон (91), пристены (Пр1, Пр2), фитены (Фт), *n*-C₂₀-диен (102), алкан-диен C₃₀ (114)).

Ориентировочная оценка соотношения доли компонента в температурных фракциях может быть произведена по интенсивности *i*-го ионного сигнала на соответствующих температурных хроматограммах (I_T); так, для жирной кислоты C₁₈ — $I_{250} : I_{380} : I_{610} \approx 1 : 4 : 1$. Установленный факт свидетельствует в пользу того, что энергетически молекулы липидов могут находиться в различной степени связи с матрицей органического вещества в осадке.

Кокколитовый ил. В пиролизате (рис. 6), так же как в сапропелевом иле, доминирует ГР дублетов *n*-алкен/алканов (C₇—C₃₀) с максимумом в распределении на *n*-C₁₀, в низкомолекулярной области преобладает пик толуола. Существенное отличие хроматограммы кокколитового ила от таковой для сапропелевого ила заключается в относительно небольшой величине интенсивности высокомолекулярных пиков (79—84), элюирующихся в интервале *n*-C₂₇—*n*-C₃₀, сопоставимой с интенсивностью пика *n*-C₂₇ (см. рис. 6, в).

Из 84 соединений, идентифицированных в кокколитовом иле (табл. 3), 41 присутствует в образце сапропелевого ила — циклогексадиены (1, 8), бензолы (4, 12, 23, 24), ацетофенон (45), бензофуран 2-метил (47), пиридины (10, 18), нафталины (56, 62, 65), тиофены (13, 14), кетоны (20, 71), пирролы (21, 32), фенолы (40, 48, 51), индены (42, 49, 50, 54, 56), индолы (58, 61), *изо*-алканы (59, 60, 63, Пр1, Пр2, Ф1, Ф2), алкил-нитрилы (67, 73), стерены (79, 80), трисноргопен Тм:1 (81), трисноргопан (82), витамин Е (токоферол) (83). Интересно, что из 30 компонентов низкотемпературной («липидной») фракции сапропелевого ила лишь 5 присутствуют в кокколитовом иле (2, 7, Пр1, 93, 97).

В изученных пиролизатах сапропелевого ила представлены гомологические ряды с четко выраженной четностью в распределении гомологов жирных кислот, нитрилов, амидов и нечетностью для кетонов (рис. 7). Аналогичные ГР в пиролизатах кокколитовых илов имеют подобное распределение гомологов. Для сравнения относительного содержания суммы членов гомологического ряда в образцах сапропелевого и кокколитового илов (индекс $a_{ГР}$) использовалось отношение суммарных интенсивностей (I) по характеристическим ионам для *i*-го гомологического ряда ($a_{ГР} = \Sigma I_{СИ}^i / \Sigma I_{КИ}^i$); суммарные интенсивности нормированы на количество органического углерода в пиролизуемом образце. Оказалось, что для *n*-алканов значение $a_{n-алк} = 1.7$, т. е. в ОВ кокколитового ила содержание *n*-алканов меньше, чем в сапропелевом в 1.7 раза. Максимальными значения индекса $a_{ГР}$ получились для гопанов и жирных кислот (ЖКС) ($a_{гоп} = 20$ и $a_{ЖКС} = 7.5$) и далее в порядке уменьшения для тиофенов ($a_{тиоф.} = 4$), стеранов ($a_{ст.} = 3$), амидов ($a_{ам.} = 2.5$), нитрилов ($a_{нит.} = 2.1$) и кетонов ($a_{кет.} = 1.5$).

В пиролизатах кокколитового и сапропелевого илов отсутствуют основные продукты разложения лигнина — гваякол и сирингол [Fabbri et al., 1998].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пиролиз Рок-Эвал. На рис. 3 приведены типичные пирограммы ОВ кокколитового и сапропелевого илов. Из сопоставления пирограмм можно прийти к выводу, что диагенетическая преобразованность (зрелость) ОВ осадка древнечерноморского ила ниже, чем у кокколитового ила, поскольку в нем относительное содержание лабильной компоненты (выделенная цветом область пирограммы 1, см. рис. 3) выше, причем это не единичный «выброс», а статистически подтвержденный результат (см. рис. 2, б).

Необычность полученного вывода заключается в том, что он противоречит общепринятой концепции созревания ОВ, которая основана на возрастании степени преобразованности ОВ с увеличением глубины погружения осадков (для условий монофациального разреза). В случае катагенетического преобразования ОВ, движущей силой которого является температура, факты инверсии катагенеза могут быть объяснены нарушением нормального процесса осадконакопления за счет эрозии или воздымания, либо теплового воздействия трапшов и интрузий.

В основе диагенеза ОВ лежат процессы бактериальной переработки первичных продуцентов за счет дефункционализации биомолекул (дегидроксикация, декарбоксияция, деаминирование и др.). Скорости потери различных биохимических групп ОВ в диагенезе ориентировочно могут быть представлены [Veuger et al., 2012] в виде следу-

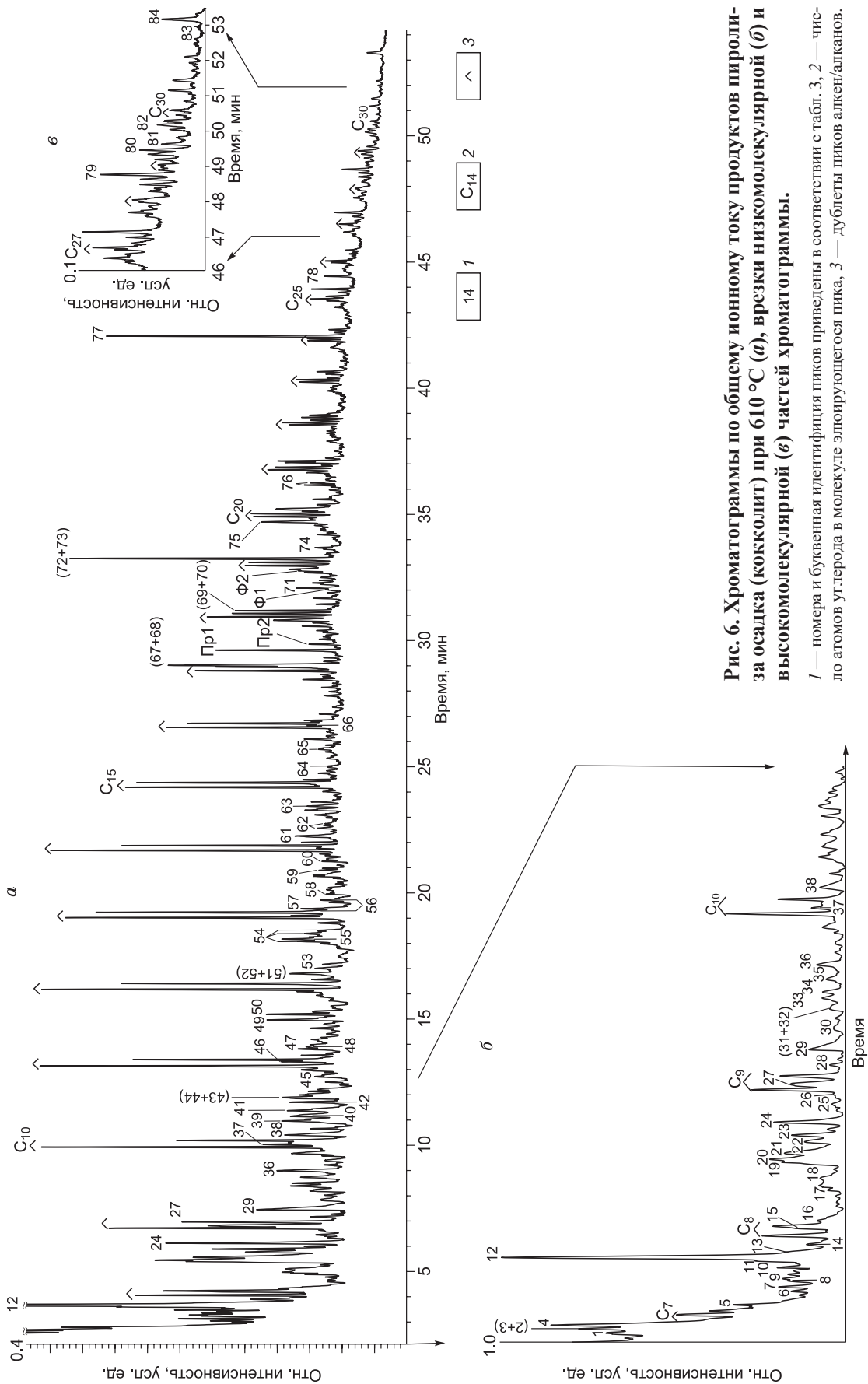


Рис. 6. Хроматограммы по общему ионному току продуктов пиролиза за осадка (кокколит) при 610 °С (а), врезки низкомолекулярной (б) и высокомолекулярной (в) частей хроматограммы.

1 — номера и буквенная идентификация пиков приведены в соответствии с табл. 3, 2 — число атомов углерода в молекуле элюирующегося пика, 3 — дубликаты пиков алкен/алканов.

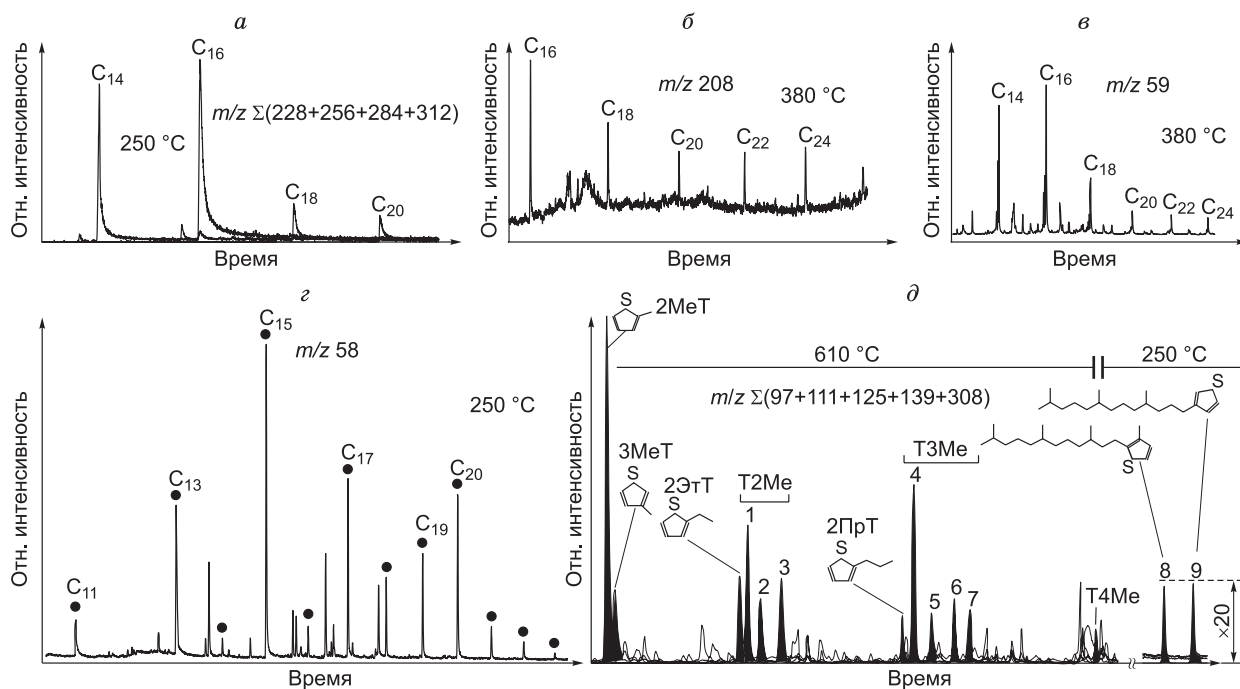


Рис. 7. Масс-хроматограммы гомологических рядов в продуктах флеш-пиролиза сапропелевого ила: жирные кислоты (а), нитрилы (б), амиды (в), кетоны (г), тиофены (д).

Построение масс-хроматограмм проводилось по сумме молекулярных ионов (а), характеристическим осколочным (б—г) и сумме осколочных ионов для тиофенов (д), их значения приведены на графиках; показаны также температуры ступенчатого отжига образца, для которых производилась съемка масс-фрагментограмм соответствующих гомологических рядов. 2MeT и 3MeT — 2-метил и 3-метил тиофены, 2ЭтТ и 2ПрТ — 2-этил и 2-пропил тиофены, T2Me, T3Me и T4Me — ди-, три- и тетра метил тиофены, 8 — 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) тиофен, 9 — 3-(4,8,12-триметил) тиофен.

ющей последовательности: фосфолипидные аминокислоты (АК) > жирные кислоты > гидролизующиеся АК > моносахариды. В результате часть ОВ минерализуется до воды и диоксида углерода, а остаток полимеризуется в нерастворимый (в органических растворителях) геополимер — кероген.

На основании изучения скорости микробных процессов и изотопного состава (^{13}C) ОВ голоценовых осадков Черного моря в работе [Леин и др., 2011] было показано, что в древнечерноморских осадках скорости анаэробного окисления метана на два порядка величин превышают скорости его образования в процессах метаногенеза. Этот факт является однозначным доказательством поступления миграционного метана в толщу древнечерноморских осадков. Процесс окисления метана сопровождается накоплением органического вещества в виде биомассы анаэробных метаноокисляющих археобактерий и выделением CO_2 .

Таким образом, в формировании ОВ древнечерноморского возраста принимает участие бактериальная биомасса, имеющая современный возраст. В результате, диагенетическая преобразованность его должна быть меньше, чем у ОВ кокколитовых илов. Выделенная серым цветом часть пирограммы древнечерноморского образца (см. рис. 3) ориентировочно соответствует «добавке», обусловленной присутствием бактериальной биомассы в образце.

В качестве аргументации этого вывода на рис. 8, а, б приведены пирограммы взвеси и поверхностного осадка, отобранных в Карском море, и бактериальной массы (см. рис. 8, в, г), представленной термофильными бактериями и дрожжами. По результатам пиролитического анализа взвеси его ОВ является более диагенетически зрелым в сравнении с ОВ осадка ввиду преобладания в первом высокотемпературного пика S_2 . Взвесь, по данным [Леин и др., 2013], в основном состоит из террагенного ОВ, претерпевшего глубокую диагенетическую переработку при транспортировке из р. Енисей в море; присутствие планктонной составляющей минимально. В этой же работе в верхних слоях осадка установлено массовое развитие микробного сообщества гетеротрофных и хемоавтотрофных микроорганизмов. Поскольку в проанализированных образцах биомассы (см. рис. 8, в, г) найдено преобладание липидной (пик S_1) и лабильной (пик S'_1) составляющих, можно полагать, что добавление бактериальной биомассы к ОВ взвеси приводит к образованию ОВ осадка со «смещенным» в низкотемпературную область максимумом выделения УВ на пирограмме. Собственно это может являться причиной уменьшения диагенетической пре-

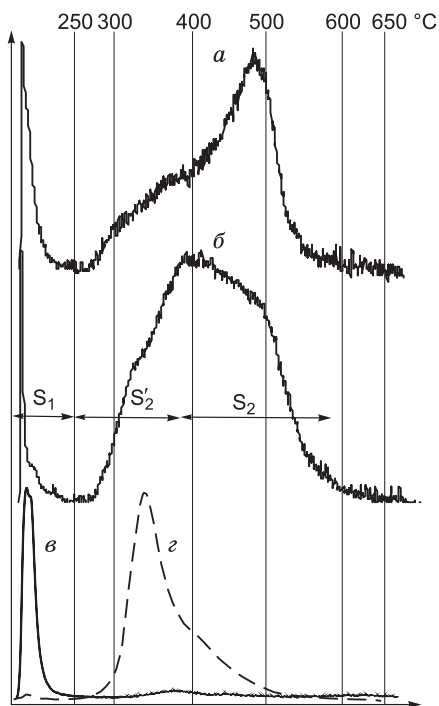


Рис. 8. Пирограммы:

a — взвеси (гл. 12 м) и *б* — осадка (0.1—0.5 см) в Карском море ((ст. 5011-2), из коллекции Н.А. Беляева, Институт океанологии РАН, Москва); *в* — бактериальная биомасса термофильного микробного сообщества из кальдеры Узон (Камчатка) (из коллекции А.В. Брянской, Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск); *г* — пищевые дрожжи.

образованности ОВ осадка сравнительно с ОВ взвеси в исследованных образцах Карского моря.

Биомаркерные аспекты проблемы. Из результатов анализа насыщенной фракции битумоида (значительное преобладание нечетных высокомолекулярных *n*-алканов C_{27} — C_{31}) следует вывод о присутствии в осадках ОВ наземной высшей растительности. Это заключение, не вызывающее на первый взгляд сомнения, требует пояснения. По определению оно применимо только к растворимой части ОВ и нашло также подтверждение в экстрактах глубоководных осадков в работах [Simoneit, 1978; Леин и др., 2011]. Однако в пиролизате кокколитовых и сапропелевых илов маркеров лигнина не установлено, что является доказательством отсутствия в протокерогенах изученных осадков ОВ наземного генезиса. Высокие значения водородного индекса также являются указанием на морскую природу ОВ осадков. Обнаруженное противоречие объясняется различием в механизме доставки раство-

римой и нерастворимой форм наземного ОВ в морские осадки. Если первая переносится на большие расстояния в растворимой или адсорбированной на мелких глинистых частицах формах, то нерастворимая часть в виде относительно крупного детрита быстро осаждается на дно в прибрежных частях водоема. Так, при изучении верхнего слоя осадков в южной части Черного моря у побережья Турции в большинстве проб обнаружены маркеры лигнина, попавшие в осадок вместе с речным стоком [Ergin et al., 1996].

Пристан и фитан, присутствующие в экстракте, так же как и преимущественная нечетность *n*-алканов, являются признаком экзогенной природы этих компонентов. Этот вывод основан на том, что образование пристана и фитана из их биологических предшественников протекает через ряд последовательных стадий. Фитол, пристены, фитены и дифитены присущи начальным стадиям диагенеза и лишь на заключительных этапах происходит их гидрогенизация с образованием насыщенных форм. В проанализированных пиролизатах осадков идентифицированы только пристен, фитен и дифитены. Фитен и дифитены служат маркерами хлорофилла, поскольку они генерируются при пиролизе за счет разрыва эфирной связи, посредством которой фитол связан с тетрапиррольным кольцом [van de Meent et al., 1980]. Пристан в окислительных условиях диагенеза может образоваться из фитола [Welte, Waples, 1973], предшественниками пристана могут служить также зоопланктон [Blumer et al., 1964] и токоферол [Goosens et al., 1984].

Одними из компонентов, маркирующих кокколитовые водоросли *E. Huxleyi*, являются ненасыщенные *n*-алканы и кетоны C_{37} [Volkman et al., 1980]. Они могут являться предшественниками диенгептатриаконтана (пик 18, см. рис. 4, *a*) в экстракте из образца кокколитового ила.

В изученных экстрактах доминирует наземная высокомолекулярная *n*-алкановая составляющая, маркирующая высшую растительность. В экстракте из сапропелевого ила отмечен больший относительный вклад этой составляющей, а для масс-хроматограммы экстракта кокколитового ила характерно наличие неразделенного «горба» (см. рис. 4, *a*). Предшественниками низкомолекулярной составляющей (*n*-алканы ряда n - C_{16} — n - C_{22}) могут являться аквагенное или бактериогенное ОВ. Не исключено и присутствие УВ нефтяного ряда, но это предположение требует дополнительного исследования.

Отмеченные различия в молекулярном составе экстрактов из кокколитового и сапропелевого илов могут быть обусловлены вариабельностью климатических условий (температура, влажность) на водосборной территории Черного моря во время отложения голоценовых осадков.

В «остаточном» после экстракции ОВ осадке, ввиду отсутствия в них маркеров лигнина, в качестве источников может рассматриваться только водорослевая и бактериальная биомасса.

Из данных ступенчатого ПИР-ХМС анализа (см. рис. 5) сапропелевого ила можно сделать вывод, что в температурной (250 °C) фракции содержится липидная (остаточная полярная часть), а во фракции 380 °C — «лабильная» (углеводно-протеиновая) компонента. Одновременное нахождение отдельных соединений этих фракций также во фракции 610 °C свидетельствует в пользу того, что часть липидно-

«лабильного» комплекса на раннем этапе диагенеза инкорпорируется в матрицу протокерогена; в последующем на заключительных этапах диагенеза и в катагенезе они выделяются в свободной форме в качестве продуктов природного крекинга керогена.

В ОВ сапропелевого ила относительное содержание жирных кислот приблизительно в 7.5 раза больше, чем в кокколитовом иле. В обоих типах осадков установлен только ряд ЖКС₁₄—ЖКС₂₀ (с максимумом в распределении на ЖКС₁₆), соотносящийся с зоо- и фитопланктоном. Отсутствие более высокомолекулярных жирных кислот является дополнительным доказательством отсутствия в нерастворимой части ОВ осадков террагенного ОВ. Другая гомологическая серия УВ представлена алкилкетонами (*n*-алкан-2-он) С₁₃—С₁₇ и преобладанием нечетных гомологов (см. рис. 7, з). В качестве одного из возможных путей образования кетонов в осадках является реакция β-окисления и декарбоксиляции жирных кислот [Lehtonen, Ketola, 1990], при этом количество атомов углерода в алкильной цепи кетона уменьшается на единицу в сравнении с исходной молекулой жирной кислоты. В работе [Berwick et al., 2007] в продуктах пиролиза бактерий были обнаружены алкилнитрилы С₁₄, С₁₆, С₁₈, являющиеся продуктами дегидрирования амидов. При такой схеме образования число атомов углерода в молекуле нитрила совпадает с таковым в исходной молекуле амида. Действительно, в образце сапропелевого ила установлен ГР четных нитрилов и амидов (см. рис. 7, б, в).

Тиофены и их метилзамещенные гомологи формируются на ранних этапах диагенеза при сульфурзации ОВ (преимущественно углеводов) [van Kaam-Peters et al., 1998] восстановленными формами серы, такими как сероводород, гидросульфид-ион, полисульфиды, образовавшихся в процессах бактериальной сульфатредукции. При осернении фитола и липидов, в составе которых имеются фитен и дифитен, образуются изопреноидные тиофены С₂₀ [Sinninghe Damste et al., 1989]. Наличие этих серусодержащих УВ в пиролизатах изученных черноморских осадков (см. рис. 5) является свидетельством существования аноксических, эвксинских условий при их формировании. Преобладание тиофенов в сапропелевых илах сравнительно с кокколитовыми возможно обусловлено различием в биохимическом составе продуцентов ОВ этих осадков — большим содержанием углеводов в фитопланктоне [Kok et al., 2000], являвшегося основным источником ОВ сапропелевого ила.

2-метилтиофен/толуол в пиролизатах керогена используется для оценки отношения содержания серы к углероду в ОВ ((S/C)_{орг}) [Eglinton et al., 1992]. В сапропелевом иле это отношение примерно в 3 раза выше, чем в кокколитовом, что может свидетельствовать о большей интенсивности процессов осернения ОВ в древнечерноморское время.

Пиррол — один из основных продуктов при пиролизе гидроксипролина и глутамина, а индол — триптофана [Chiavari, Galletti, 1992]. Отношение пиррола к индолу используется для оценки индекса вариации состава протеинов фитопланктона [Coban-Yildiz et al., 2000]. В кокколитовом иле отношение пиррола к индолу более чем в 4 раза больше, чем в сапропелевом, из чего следует вывод о существенном различии состава протеинов первичных продуцентов для этих образцов.

Токоферол и хлорофилл являются относительно распространенными компонентами в хлоропластах большинства автотрофных организмов в наземной и морской обстановках. Вследствие своей лабильной природы они не могут пережить длительную транспортировку в окислительных условиях и поэтому в морских осадках их источниками могут служить только местные водоросли. Относительное содержание токоферола в сапропелевом иле приблизительно в 40 раз выше, чем в кокколитовом. В пиролизатах *E. Huxleyi* токоферола не установлено [Wu et al., 1999].

Промежуточные продукты диагенетического преобразования стеролов и гопанеопалиолспиртов в их насыщенные формы представлены стеренами и гопанами. Гопаны были найдены в алифатической фракции пентациклических тритерпеноидов, выделенных из клеточных мембран прокариот (гетеротрофных бактерий, а также фототрофных цианобактерий) [Ourisson, Rohmer, 1992]. Содержание гопанонидных структур в сапропелевом иле приблизительно в 4 раза больше, чем в кокколитовых илах. Это может являться указанием на значительное относительное преобладание бактериальной биомассы в ОВ сапропелевого ила относительно кокколитового.

Сравнительная характеристика ОВ кокколитовых и сапропелевых илов, приведенная в работе, носит предварительный характер и требует дополнительных исследований, тем не менее из проведенных исследований можно сделать выводы.

ВЫВОДЫ

1. Основным источником ОВ черноморских голоценовых осадков является планктон, для древнечерноморских сапропелевых илов предполагается существенный вклад бактериогенной составляющей; лигнинные компоненты в керогенах отсутствуют.

2. Процессы современного бактериального метаноокисления в древнечерноморских илах могут являться причиной их кажущегося «омоложения» — уменьшения степени диагенетической зрелости в сравнении с кокколитовыми илами.

3. Седиментогенез голоценовых осадков протекал в эвксинских условиях, причем в древнечерноморское время они были более благоприятными для сохранности ОВ и формирования сапропелевых илов.

Авторы благодарны рецензентам за конструктивные замечания по форме и содержанию первоначального варианта рукописи, позволившие существенно улучшить статью.

ЛИТЕРАТУРА

Белогорская Е.В., Кондратьева Г.М. Распределение фитопланктона в Черном море // Исследования планктона Черного и Азовского морей. Киев, Наук. думка, 1965, с. 36—69.

Вышемирский В.С., Доильницын В.Ф., Красавчиков В.О., Шугуров В.Ф. Прямые геохимические поиски нефти и газа на шельфе Черного моря. Новосибирск, Наука, 1991, 92 с.

Гавшин В.М., Лапухов А.С., Сараев С.В., Таныгин Г.И., Хрисчев Х.Г., Рускова Н.П., Георгиев В.М., Чочов С.Д., Асланян С.О., Кожухаров Е.Д., Иванов К.И., Андреев А.П., Мандова Е.Д., Василев Е.Г., Дамянова М.Б., Ковачева Й.С., Цанкарска Р.В. Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море). Новосибирск, Наука, 1988, 194 с.

Дегенс Э.Т. История осадконакопления в Черном море за последние 25000 лет // I Международный геохимический конгресс. СССР, Москва, 1971 г. Т. IV. Кн. 1. Осадочные процессы. М., ГЕОХИ АН СССР, 1973, с. 480—495.

Кодина Л.А., Власова Л.Н. Распределение стабильных изотопов органического углерода в разрезе верхнечетвертичных осадков Черного моря // Геохимия, 2000, № 11, с. 1209—1218.

Леин А.Ю., Русанов И.И., Павлова Г.А., Дара О.М., Верховская З.И., Захарова Е.Е., Юсупов С.К., Иванов М.В. Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря) // Литология и полезные ископаемые, 2011, № 2, с. 154—169.

Леин А.Ю., Макавеев П.Н., Савичев А.С., Кравчишина М.Д., Беляев Н.А., Дара О.М., Поняев М.С., Захарова Е.Е., Розанов А.Г., Иванов М.В., Флинт М.В. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // Океанология, 2013, т. 53, № 5, с. 643—679.

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.

Сараев С.В., Таныгин Г.И., Лапухов А.С. Турбидиты в глубоководных осадках Черного моря // Докл. АН СССР, 1986, т. 287, № 4, с. 931—934.

Сорокин Ю.И. Черное море. Природа, ресурсы. М., Наука, 1982, 216 с.

Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., Наука, 1976, 299 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.

Berwick L., Greenwood P., Kagi R., Crouer J.-Ph. Thermal release of nitrogen organics from natural organic matter using micro scale sealed vessel pyrolysis // Org. Geochem., 2007, v. 38, p. 1073—1090.

Blumer M., Mullin M.M., Thomas D.W. Pristane in zooplankton // Science, 1964, v. 140, p. 974—978.

Calvert S.E. Geochemistry and origin of the Holocene sapropel in the Black Sea // Facts of modern biogeochemistry / Eds. V. Ittekkot, S. Kempe, W. Michaelis, A. Spitzky. Springer, 1990, p. 326—352.

Chiavari G., Galletti G.C. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of amino acids // J. Anal. App. Pyrolysis, 1992, v. 24, p. 123—137.

Coban-Yildiz Y., Chiavari G., Fabbri D., Gaines A.F., Galletti G., Tugrul S. The chemical composition of Black Sea suspended particulate organic matter: pyrolysis-GC/MS as a complementary tool to traditional oceanographic analyses // Mar. Chem., 2000, v. 69, p. 55—67.

Demaison G.J., Moore G.T. Anoxic environments and oil source bed genesis // AAPG Bull., 1980, v. 64, p. 1179—1209.

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., 2003, v. 34, p. 327—343.

Eglinton T.I., Sinninghe Damste J.S., Pool W., de Leeuw J.W., Eijel G., Boon J. Organic sulfur in macromolecular sedimentary organic matter. II. Analysis of distribution of sulfur-containing pyrolysis products using multivariate techniques // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, v. 56, p. 1545—1560.

Ergin M., Gaines A., Galletti G.C., Chiavari G., Fabbri D., Yiicesoy-Eryilmaz F. Early diagenesis of organic matter in recent Black Sea characterization and source assessment // Appl. Geochem., 1996, v. 11, p. 711—720.

Fabbri D., Mongardi M., Montanari L., Galletti G.C., Chiavari G., Scotti R. Comparison between CP/MAS ¹³C-NMR and Pyrolysis-GC-MS in the structural characterization of humins and humic acids of soil and sediments // Fresenius J. Anal. Chem., 1998, v. 362, p. 299—306.

- Goosens H., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Brassel S.C.** Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils // *Nature*, 1984, v. 312, p. 440—442.
- Jocteur-Montrozier L., Robin A.M.** Action de la faune du sol sur une litière de feuillu: application de techniques pyrolytiques a l'étude des modifications subies par une feuille de charme (*Carpinus betulus*) ingérées par *Glomeris marginata* // *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol*, 1988, v. 24, p. 203—214.
- Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damste J.S.** Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64, p. 2689—2699.
- Lehtonen K., Ketola M.** Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in Sphagnum and Carex peats of various degrees of humification // *Org. Geochem.*, 1990, v. 15, p. 275—280.
- Ourisson G., Rohmer M.** Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids // *Acc. Chem. Res.*, 1992, v. 25, p. 403—408.
- 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.
- Simoneit B.R.T.** Organic geochemistry of terrigenous muds and various shales from the Black Sea, DSDP Leg 42B, Deep Sea Drilling Project // *Rep. Publ.*, 1978, v. 42, part 2, p. 749—753.
- Sinninghe Damste J.S., Rijpstra W.L.C., Kock-van Dalen A.C., De Leeuw J.W., Schenck P.A.** Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 1343—1355.
- 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 Fuels*, 1997, v. 11, p. 515—521.
- van de Meent D., De Leeuw J.W., Schenck P.A.** Origin of unsaturated isoprenoid hydrocarbons in pyrolysates of suspended matter and surface sediments // *Advances in organic geochemistry* / Eds. A.G. Douglas, J.R. Maxwell. Oxford, Pergamon, 1980, p. 469—474.
- van Kaam-Peters 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 sulfurization // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62, p. 3259—3283.
- Veuger B., van Oevelen D., Middelburg J.J.** Fate of microbial nitrogen, carbon, hydrolysable amino acids, monosaccharides, and fatty acids in sediment // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 83, p. 217—233.
- Volkman J.K., Eglinton G., Corner E.D.S., Forsberg, T.E.V.** Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi* // *Phytochemistry*, 1980, v. 19, p. 2619—2622.
- Welte D.H., Waples D.** Über die Bevorzugung geradzähliger n-Alkane in Sedimentgesteinen // *Naturwissenschaften*, 1973, v. 60, p. 516—517.
- Wu Q., Shiraiwa Y., Takeda H., Sheng G., Fu J.** Liquid-saturated hydrocarbons resulting from pyrolysis of the marine coccolithophores *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* // *Mar. Biotechnol.*, 1999, v. 1, p. 346—352.

Рекомендована к печати 16 марта 2016 г.
А.Э. Конторовичем

Поступила в редакцию
22 декабря 2015 г.