

**РЕЛИКТЫ БИОЛИПИДОВ В КЕРОГЕНЕ КЕМБРИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

В.В. Савельев¹, В.Ф. Камьянов¹, А.К. Головки^{1,2}

¹ *Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, Академический просп., 4, Россия*

² *Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
634021, Томск, Академический просп., 4, Россия*

С применением современных инструментальных аналитических методов (Фурье ИК-спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и др.) изучены продукты термической деструкции керогена из нижнесреднекембрийского горючего сланца. Установлено, что важные вклады в геополлимерную керогеновую матрицу вносят фрагменты, наследуемые керогеном от синтезированных организмами липидных молекул, в том числе алифатических жирных кислот, бывших свободными или связанными в сложные эфиры с глицерином, т.е. в животные или растительные жиры. Показана важная роль растительных пигментов — каротинов и ксантофиллов в формировании моноциклических структур в керогене, включая молекулярные фрагменты алкилбензольного, алкилфенольного и фенилалканового строения. Значительная распространенность сложных эфиров в составе изученного керогена указывает на целесообразность применения щелочного гидролитического расщепления макромолекул керогена (омыления эфиров) до проведения их термической деструкции, неизбежно сопровождающейся искажениями первоначальной — нативной — природы молекулярных скелетов.

Органические компоненты осадочных пород, керогены, продукты термолитиза.

RELICS OF BIOLIPIDS IN KEROGEN OF CAMBRIAN SIBERIAN PLATFORM OIL SHALE

V.V. Savel'ev, V.F. Kam'yanov, and A.K. Golovko

Products of thermal cracking of kerogen of Lower–Middle Cambrian oil shale are studied by modern instrumental analytical methods (FTIR, gas chromatography, mass spectrometry, etc.). The analyses demonstrate that the geopolymer kerogen matrix inherited fragments of lipids synthesized by living organisms, including aliphatic fat acids, both free or bounded into glycerol esters, i.e., animal or vegetable fats. It is shown that vegetable pigments (carotenes and xanthophylls) play a crucial role in the formation of monocyclic structures (including molecular alkybenzene, alkylphenol, and phenylalkane fragments) in kerogen. Since the studied kerogen is rich in esters, it is worth performing alkaline hydrolysis of its macromolecules (ester saponification) before their thermolysis, which inevitably distorts the initial structure of molecular skeletons.

Organic components of sediments, kerogens, thermolysis products

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшими биологическими предшественниками компонентов нефти заслуженно считают липиды, синтезируемые живыми организмами. Компоненты биолипидов, захоронившиеся при седиментации осадков, не ассимилированные микроорганизмами, обитающими в среде осадконакопления, и не разрушившиеся под воздействием физико-химических факторов этой среды, образуют два вида органических веществ, рассеянных в осадочных породах (РОВ): битумоиды, экстрагируемые из керна органическими растворителями, и нерастворимый кероген.

Способные к миграции битумоиды, в дальнейшем аккумулирующиеся в породах-коллекторах в углеводородные скопления, по своему вещественному и молекулярному составу подобны нефтям, они поддаются фракционированию и исследованию общепотребительными методами современного нефтяного анализа.

Иммобилизованные на поверхности минералов керогены, представляющие собой сложные органо-минеральные комплексы (геополимеры), обычно выделяют, разрушая минеральную основу породы травлением соляной и плавиковой кислотами [Робинсон, 1974].

При структурных исследованиях применяют специальные методы предварительной достаточно мягкой деструкции макромолекул, чаще всего термические [Гордадзе, 2002; Ким, Родченко, 2013], играющие важную роль и в природных процессах формирования состава нефтей [Henderson et al., 1968].

Исследовательских работ, выполненных по такой схеме, включающей стадии термодеструкции керогена и анализа продуктов распада современными инструментальными физико-химическими методами, сравнительно немного, и керогены пока остаются наименее изученными из РОВ.

В настоящей работе обсуждаются результаты физико-химического исследования продуктов термодеструкции керогена, выделенного отмеченным способом из типичного образца якутского горючего сланца.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образец сланца был отобран из куонамского горизонта на месторождении, расположенном близ пос. Джилинда на северо-западе Якутии (Республика Саха). Куонамская формация битуминозных пород сложена здесь тонкослоистыми аргиллитами, кремнистыми аргиллитами, мергелями и известняками нижнесреднекембрийского возраста. Сланец богат органическим веществом (ОВ), общее содержание которого превышает 30 мас. %.

От порошка тонкоизмельченного сланца отсеивали фракцию с размерами частиц 0.15—0.34 мм, загружали ее в аппарат Сокслета и исчерпывающе экстрагировали органические вещества хлороформом, а затем равнообъемной смесью этанола и бензола, выделяя битумоиды А и Б соответственно. Твердый остаток обрабатывали концентрированными соляной и плавиковой кислотами, а неразрушившиеся частицы повторно экстрагировали спиртобензольной смесью, получая битумоид С [Успенский и др., 1975].

Для термолиза порошок керогена порциями по 5—6 г загружали в автоклав из нержавеющей стали емкостью 30 см³, добавляли 15 мл бензола, заполняли свободное пространство автоклава азотом для проведения процесса в бескислородной среде, разогревали сосуд до 270, 320 или 370 °С и выдерживали при заданной температуре в течение 4 ч.

Бензол был выбран в качестве разбавителя вследствие его высокой растворяющей способности по отношению к углеводородам и смолисто-асфальтовым веществам, высокой термостабильности и сравнительно малой химической активности. При выборе температур исходили из известных фактов, свидетельствующих, что ниже ≈ 300 °С способны расщепляться лишь сульфидные связи С—S и наименее термостойкие из связей С—С и С—Н в β -положениях к ароматическим ядрам и другим π -электронным фрагментам молекул, при 320 °С оказывается пройденным порог начала реакций крекинга σ -связей С—С, С—О и С—Н, а температуры 370 °С достаточно для активного развития крекинга любых связей в насыщенных структурах органических молекул.

Указанные температуры превышают критическую точку бензола; давление в автоклаве в результате нагрева возрастало примерно до 150 атм, что также значительно больше критических величин, характерных для низкокипящих УВ. Понятно, что реакционные смеси в условиях экспериментов находились в сверхкритическом состоянии.

Полученные битумоиды и продукты термолиза после отгона растворителей деасфальтенизировали горячим методом Гольде (растворитель — *n*-гексан, 40:1 по объему) [Рыбак, 1962]. Мальтены разделяли с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия (II степени активности по шкале Брокмана, зернение 100—160 мкм) в стеклянной колонке длиной 100 см и внутренним диаметром 1.5 см при массовом соотношении адсорбент: (разделяемая смесь) = 80:1. Растворители (гексан, затем смеси гексан + бензол 3:1 и этанол + бензол 1:1) сменяли после полного обесцвечивания элюатов. В ходе элюирования отбирали фракции объемом по 5 мл, которые затем компаундировали в требуемые группы соединений с учетом величин R_f измеренных методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol», и характеристик электронных спектров элюатов, снятых после удаления растворителей на приборе Specord UV-vis.

Эта методика позволяла выделять концентраты насыщенных, моно-, би-, полициклоароматических углеводородов и смолистых веществ.

При элементном анализе содержание С и Н устанавливали методами сжигения, концентрацию азота — с помощью реактора Покровского и содержание серы — методом двойного сжигения [Климова, 1975]. Долю кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой других элементов.

ИК-спектры порошков керогена и его смесей с KBr, кварцем или глиной снимали на Фурье-спектрометре Nicolet-380 корпорации «Thermo Electron» (Висконсин, США). Предварительно образцы керо-

гена и минералов измельчали в вибрационной мельнице, отсеивали и смешивали между собой в соотношении 1:1 частицы с размерами 0.063—0.200 мм, смеси порошков сушили в течение часа при 110 °С и прессовали из них необходимые для спектрального анализа таблетки.

Состав масляных фракций продуктов термоллиза керогена при 270 и 370 °С дополнительно устанавливали с помощью молекулярной (низковольтной) масс-спектрометрии. Масс-спектры масел получены на приборе МХ-1310 при температуре в камере напуска до 250 °С и энергии ионизирующих электронов 12 эВ.

При обработке масс-спектров измеренные величины высот пиков, как обычно, корректировали внесением изотопных поправок, учитывающих естественную распространенность изотопов ¹²С и ¹³С, нормировали к 100 % и концентрации членов с четными молекулярными массами *M* и соседними нечетными *M*-1 суммировали попарно.

При определении числа атомов С в молекулах низших членов каждой серии учитывалось, что в маслах нет УВ, содержащих менее семи атомов С, которые удалены при отгоне растворителей, и что молекулы компонентов серий C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10} содержат не менее 8 (стирол) и 10 (дивинилбензол) углеродных атомов С соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При экстракции хлороформом из сланца было извлечено 0.33 мас. % битумоида. Спиртобензольной смесью было затем экстрагировано еще 0.46 мас. %, т.е. заметно больше, вследствие лучшей растворяющей способности этого экстрагента и более высокой температуры процесса (около 80 °С вместо 61.5 °С в случае хлороформа).

Повторная спиртобензольная экстракция после кислотного разрушения минеральных компонентов сланца привела к дополнительному выделению всего 0.14 мас. % органических веществ, прежде запечатанных в порах самого малого размера, препятствовавшего проникновению молекул растворителя.

Конечный выход твердого керогена составил 37.3 % массы сланца. Нетрудно подсчитать, что кероген составлял 97.6 % всего РОВ, содержавшегося в породе. Эта главенствующая роль керогена полностью объясняет и оправдывает особенный интерес к его углубленному исследованию.

Фракционирование по отмеченной выше схеме показало (табл. 1), что даже наименее полярная извлекаемая хлороформом часть РОВ — битумоид А — более чем наполовину (на 53 мас. %) состоит из смолисто-асфальтовых веществ, которые в нефтях всегда существенно богаче гетероатомными функциями и ароматическими структурами, чем в среднем углеводородные компоненты (масла) той же нефти. Среди УВ в составе этого битумоида 46 % приходится на долю аренов, это тоже существенно выше доли, характерной для большинства ранее изученных нефтей [Камьянов и др., 2007], особенно для нефтей, образовавшихся из ОВ сапропелевого типа. Иными словами, в битумоидах изученного сланца широко распространены ароматические соединения, практически не встречающиеся в составе биолипидов.

Противоположную крайность в процессах преобразования углеродных скелетов биосинтетических молекул на стадии диагенеза осадков демонстрирует факт обнаружения в составе эоценового сланца свиты Грин Ривер (Колорадо, США) β-каротина C₄₀H₇₈ — структурного аналога распространенного растительного пигмента (β-каротина C₄₀H₅₆), в молекуле которого насыщены все 11 двойных связей [Murphy et al., 1967]. Вполне вероятно, что между компонентами биомассы в ходе диагенетических изменений проходит перераспределение водорода, ведущее, с одной стороны, к образованию аренов (реакции дегидроароматизации или диенового синтеза), а с другой, — к восстановлению веществ в структурно подобные, частично или полностью гидрированные молекулы.

Таблица 1. Вещественный состав битумоида и продуктов термоллиза керогена

Компонент	Содержание, мас. %			
	в битумоиде	в продукте термоллиза при		
		270 °С	320 °С	370 °С
Углеводороды				
алифатические и алициклические	25.3	12.5	14.2	12.6
ароматические	21.4	20.1	13.5	18.7
в том числе: моноарены	9.4	5.5	3.5	3.8
биарены	7.8	7.8	4.4	8.2
полиарены	4.2	6.8	5.6	6.7
Смоли	38.5	36.0	33.1	31.3
Асфальтены	14.8	31.4	39.2	37.4

Кероген куонамского сланца содержал 72.3 мас. % углерода, 7.6 % водорода, 1.7 % азота, очень много серы и особенно кислорода (соответственно 7.0 и 11.4 мас. %).

Рассчитанные по элементному составу величины атомных соотношений Н/С и О/С в керогене указывают на его принадлежность к типу II по общепринятой классификации [Van Krevelen, 1961].

Высокосернистыми оказались и керогены из юрских отложений в Западно-Сибирском нефтеносном бассейне. Больше всего серы (до 10 мас. %) найдено в керогене из аргиллитов баженовской свиты, обладающих и очень высоким общим нефтегенерационным потенциалом [Конторович и др., 2012].

Нельзя не заметить, что и здесь речь идет о значительном содержании в керогене веществ, не свойственных важнейшим биологически синтезируемым соединениям: атомов серы нет ни в липидах, ни в углеводах; они присутствуют в составе лишь двух аминокислот (метионина и цистина) из двадцати, необходимых организмам для создания макромолекул пептидов, протеинов и белков.

Следовательно, важным направлением превращений ОВ при диагенезе осадков должны являться и реакции осернения биоллипидов, сшивки их молекул сульфидными мостиковыми связями. Возможность протекания этих реакций, видимо, обеспечивают сульфатредуцирующие микроорганизмы в роли поставщиков атомов серы, недостающих в биоорганическом материале [Мур, 1974; Розанова, Кузнецов, 1974].

ИК спектры керогена и его смесей с КВг, кварца и глины даны на рисунке. В спектре керогена (*a*) наиболее интенсивны полосы валентных ($2925, 2853 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($1455, 1376 \text{ см}^{-1}$) связей С—Н в метильных и метиленных группах [Гордон, Форд, 1976]. Полоса с максимумом близ 1640 см^{-1} суммирует поглощение ароматических колец и непредельных связей С=C.

На присутствие карбонилсодержащих соединений указывает поглощение при 1700 см^{-1} , иногда выражающееся лишь в виде плеча на коротковолновом склоне соседней полосы. Наличие мощной полосы в диапазоне $3200\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3404 см^{-1} (поглощение гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей), свидетельствует, что существенную долю этих карбонильных соединений должны составлять кислоты. Различными связями С—О и О—Н (спиртовыми, эфирными и др.) обусловлено поглощение в области $1000\text{—}1300 \text{ см}^{-1}$.

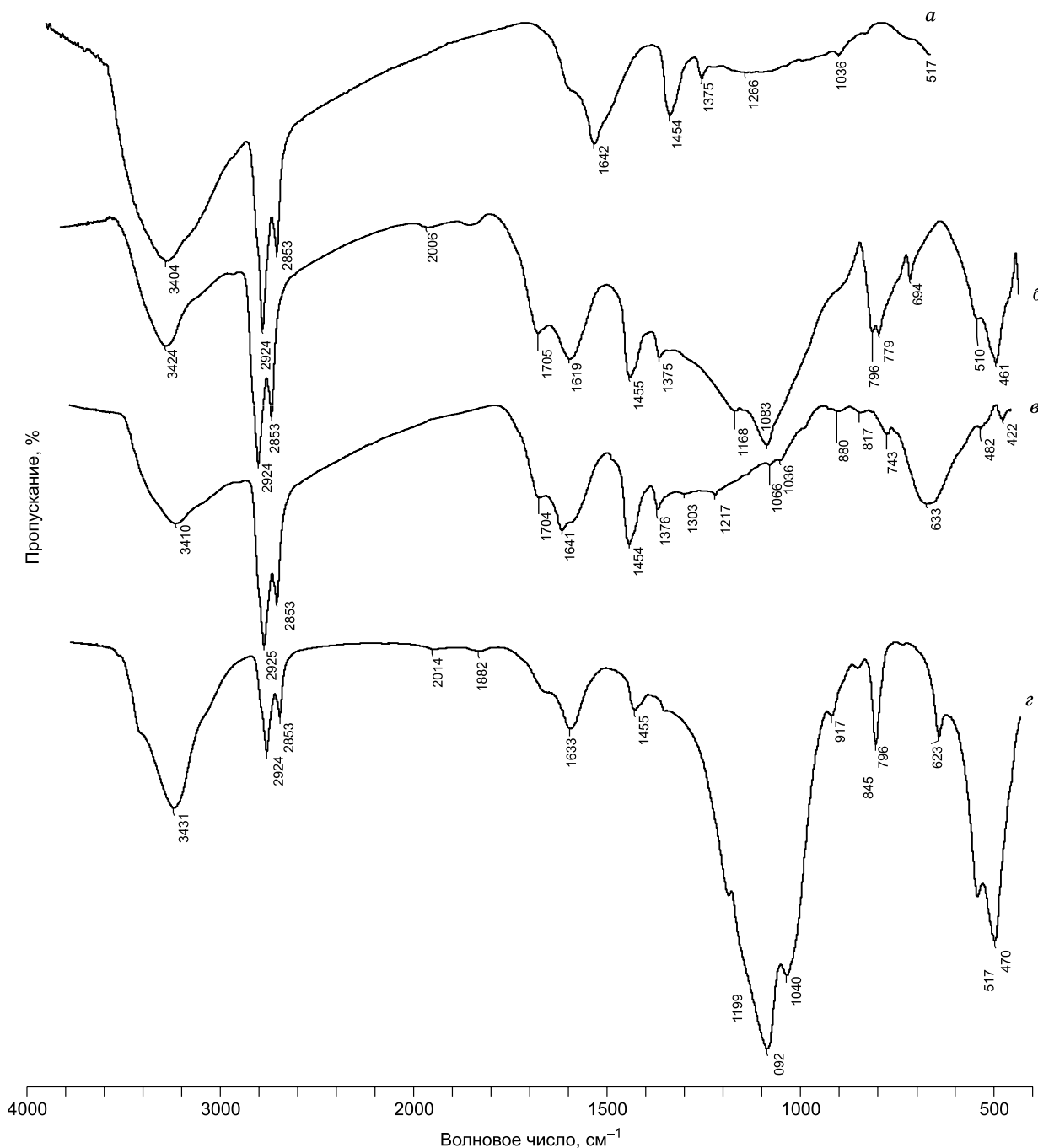
Показано, что в составе РОВ пород, кроме свободных карбоновых кислот, присутствуют сложные эфиры, образованные ими с различными алканами, стеролами, фенолами, глицерином (восковые эфиры и жиры) [Хейр, 1974; Seifert, 1975].

Эти соединения, как и свободные кислоты, достаточно легко экстрагируются органическими растворителями, т.е. извлекаются из породы в виде битумоидных веществ.

По сложноэфирному типу свободные кислоты могут связываться и гидроксильными группами полимерной матрицы (решетки) керогена. Такие фрагменты не отделяются при хлороформной экстракции, но могут извлекаться спиртами вследствие реакции переэтерификации сложных эфиров. Не исключено, что с этим эффектом и связан полученный нами больший выход спиртобензольного битумоида по сравнению с хлороформным.

Сколько-нибудь значимых изменений ИК спектра керогена после прибавления к нему кварцевого порошка не отмечено (спектры *a* и *b* на рисунке сходны). После смешения порошков керогена и КВг, а особенно керогена и глины явно изменялась картина поглощения в интервале волновых чисел $1500\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$: снижалась относительная интенсивность поглощения при 1700 см^{-1} и наоборот несколько усиливалась и слегка расширялась полоса близ 1600 см^{-1} . Именно этими особенностями разнятся спектры свободных карбоновых кислот и образуемых ими карбоксилат-анионов [Гордон, Форд, 1976]. Следовательно, среди молекул, образующих поверхностные слои керогеновых частиц, есть кислоты с углеводородными радикалами, вмонтированными в общую полимерную органическую матрицу, и выступающими наружу карбоксильными группами. Эти группы образуют прочные ионные связи с катионами металлов, содержащимися на поверхности контактирующих с керогеном минералов [Weisse, 1969]. Ионные связи, не распадающиеся в органических средах, консолидируют формирующиеся полимерные органоминеральные комплексы, обеспечивая их нерастворимость в условиях сольвентной экстракции. Все растворимые в бензоле продукты термоллиза керогена содержали около 70 мас. % смол и асфальтенов, т.е. больше их количества в экстрагированных из сланца битумоидах (см. табл. 1). Доля асфальтенов в сумме продуктов термоллиза повышалась с ростом температуры, а доля смол соответственно снижалась. Причины этих изменений явно состоят в большей распространенности в смолах насыщенных структур, глубина и скорость разрушения которых, естественно, нарастают с температурой.

Рассчитанные из масс-спектров молекулярно-массовые распределения (ММР) всех продуктов термоллиза керогена при 270 и $370 \text{ }^\circ\text{C}$, и углеводородных, и гетероорганических, приведены в табл. 2 и 3. Совокупности всех обнаруженных соединений принято разбивать на 7 гомологических масс-спектральных серий, в каждую из которых входит тот или иной углеводородный (базовый) ряд общего состава $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}$ (n — число углеродных атомов в молекуле, z — степень протонодефицитности) и изобарные им гетероорганические соединения. Появление нового структурного фрагмента (цикла, непредельной



ИК-спектры керогена куонамского горячего сланца:

спектр (а) исходного керогена, (б) смеси керогена с кварцем, (в) смеси керогена с КВг и (z) смеси керогена с глиной

связи или гетерофункции) в составе органического соединения приводит к переходу его в иную базовую углеводородную серию, к закономерному изменению характерной для нее протонодефицитности z . Правила этих изменений приходится учитывать при соотношении масс-спектральных пиков с соединениями конкретных химических типов.

Так, при появлении в любой молекуле дополнительной двойной связи или еще одного насыщенного цикла молекула перемещается в базовую серию, характеризующуюся величиной z , на 2 единицы меньшей, чем прежняя. На 6 единиц уменьшается значение z при появлении ароматического кольца в алкановой молекуле или на 4, если в молекуле, подвергшейся дегидроароматизации, уже имелись нафтеновый цикл или двойная связь.

Таблица 2. Молекулярно-массовые распределения компонентов в масляных продуктах термолитиза керогена при 270 °С

Число атомов С в молекуле УВ	Соединения, изобарные углеводородам ряда													
	C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}		C_nH_{2n-4}		C_nH_{2n-6}		C_nH_{2n-8}		C_nH_{2n-10}	
	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %	<i>M</i> , а.е.м.	<i>C</i> , мас. %
7	100	2.469	98	3.156	96	5.038	94	2.060	92	1.986	—	—	—	—
8	114	1.921	112	2.550	110	5.540	108	1.520	106	3.057	104	0.521	—	—
9	128	1.848	126	6.213	124	2.095	122	1.979	120	2.469	118	2.334	—	—
10	142	1.560	140	2.301	138	1.460	136	1.610	134	1.880	132	1.449	130	0.791
11	156	0.919	154	1.556	152	1.550	150	1.393	148	1.003	146	1.374	144	0.556
12	170	1.144	168	0.964	166	1.170	164	0.997	162	0.990	160	1.115	158	1.165
13	184	0.849	182	1.130	180	1.063	178	0.803	176	0.829	174	0.818	172	0.726
14	198	0.617	196	0.885	194	0.841	192	0.779	190	0.644	188	0.570	186	0.592
15	212	0.297	210	0.330	208	0.364	206	0.326	204	0.345	202	0.304	200	0.376
16	226	0.229	224	0.259	222	0.396	220	0.324	218	0.324	216	0.307	214	0.279
17	240	0.281	238	0.289	236	0.288	234	0.298	232	0.361	230	0.367	228	0.396
18	254	0.264	252	0.282	250	0.279	248	0.234	246	0.252	244	0.217	242	0.152
19	268	0.194	266	0.256	264	0.240	262	0.188	260	0.217	258	0.167	256	0.146
20	282	0.540	280	0.209	278	0.194	276	0.199	274	0.157	272	0.129	270	0.099
21	296	0.149	294	0.184	292	0.181	290	0.124	288	0.135	286	0.110	284	0.047
22	310	0.120	308	0.194	306	0.159	304	0.103	302	0.118	300	0.101	298	0.029
23	324	0.076	322	0.185	320	0.142	318	0.099	316	0.102	314	0.093	312	0.063
24	338	0.033	336	0.124	334	0.087	332	0.071	330	0.094	328	0.095	326	0.053
25	352	0.036	350	0.075	348	0.045	346	0.034	344	0.041	342	0.039	—	—
26	366	0.030	364	0.080	362	0.055	360	0.057	358	0.057	356	0.059	—	—
27	380	0.047	378	0.067	376	0.060	374	0.037	372	0.069	370	0.074	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	386	0.068	384	0.040	—	—
Всего	—	13.623	—	21.289	—	21.247	—	13.235	—	15.198	—	10.283	—	5.470

Примечание. *M* — молекулярная масса, *C* — концентрация вещества.

При введении карбонильной группы величина *z* базовой серии не меняется, альдегиды и кетоны входят в ту же серию, что и УВ, лежащие в основе их скелета. При появлении эфирного или гидроксильного атома О молекулы переходят в серию с величиной *z* на 2 больше исходной. Как следствие, например, моноциклоалканола, моноциклоалкановые кислоты, моноолефиновые спирты и кислоты (в частности, и олеиновая кислота) относятся к той же серии, что и алканы. Нетрудно рассчитать результаты появления в веществах и атомов S. Алифатические тиолы изобарны УВ C_nH_{2n-8} , моноциклоалкильные и моноолефиновые — УВ C_nH_{2n-10} , тиофенолы — соединениям C_nH_{2n-2} . Эти соединения при термолитизе, похоже, не получались, иначе они дали бы о себе знать появлением резкого запаха при вскрытии автоклава.

Алкилтиофены по массам совпадают с УВ C_nH_{2n} , бензтиофены — с алкилбензолами C_nH_{2n-6} , а дибензтиофены — с алканами C_nH_{2n+2} . Наложения пиков соединений различной функциональной природы характерны для всех выделенных спектральных серий (базовых углеводородных рядов) от C_nH_{2n+2} до C_nH_{2n+10} , что необходимо учитывать при интерпретации результатов масс-спектрометрии.

Как и иные исследователи, мы полагаем, что при деградации молекул происходит разрыв лишь одной межатомной связи, что вероятность расщепления второй связи в молекуле пренебрежимо меньше.

Именно с такой позиции объясняют, например, крайне малые концентрации или даже отсутствие УВ C_{12} и C_{17} в типичных для нефтей рядах алифатических изопренанов [Мейншейн, 1974; Петров, 1984; и др.]. Это фактически равнозначно признанию того, что 1) молекулы продуктов распада содержат не более одной связи С=С; 2) целостность полициклических структур в ходе термолитиза не нарушается; 3) отщепляющиеся фрагменты молекул были терминальными, сращенными с керогеновой геополимерной решеткой не более чем одной химической связью. Анализ данных, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что в каждой масс-спектральной серии существуют две зоны сосредоточения наиболее интенсивных пиков, ориентировочные границы между которыми можно наметить следующим образом.

Таблица 3. Молекулярно-массовые распределения компонентов в масляных продуктах термолитиза керогена при 370 °С

Число атомов С в молекуле УВ	Соединения, изобарные углеводородам ряда													
	C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}		C_nH_{2n-4}		C_nH_{2n-6}		C_nH_{2n-8}		C_nH_{2n-10}	
	М, а.е.м.	С, мас. %	М, а.е.м.	С, мас. %	М, а.е.м.	С, мас. %	М, а.е.м.	С, мас. %	М, а.е.м.	С, мас. %	М, а.е.м.	С, мас. %	М, а.е.м.	С, мас. %
7	100	0.270	98	0.341	96	0.622	94	0.607	92	0.172	—	—	—	—
8	114	0.325	112	0.218	110	0.229	108	0.902	106	0.686	104	0.605	—	—
9	128	0.878	126	0.718	124	0.495	122	0.345	120	0.412	118	0.311	—	—
10	142	1.011	140	0.368	138	0.366	136	0.241	134	0.390	132	0.365	130	0.419
11	156	0.697	154	0.552	152	0.307	150	0.236	148	0.218	146	0.251	144	0.552
12	170	1.272	168	1.001	166	0.439	164	0.141	162	0.170	160	0.200	158	0.218
13	184	0.778	182	1.300	180	0.272	178	0.210	176	0.108	174	0.132	172	0.212
14	198	0.757	196	1.163	194	1.461	192	0.256	190	0.082	188	0.123	186	0.446
15	212	0.849	210	1.298	208	4.846	206	1.584	204	0.121	202	0.098	200	0.375
16	226	0.666	224	1.025	222	2.276	220	1.280	218	2.036	216	0.416	214	0.668
17	240	0.464	238	0.754	236	1.430	234	1.900	232	5.269	230	3.054	228	0.800
18	254	0.282	252	0.502	250	1.445	248	1.923	246	5.610	244	4.751	242	1.102
19	268	0.733	266	0.517	264	2.221	262	0.913	260	2.785	258	4.424	256	0.910
20	282	0.347	280	0.416	278	0.855	276	1.093	274	1.311	272	2.045	270	1.225
21	296	0.376	294	0.343	292	0.584	290	0.643	288	0.850	286	0.817	284	1.188
22	310	0.311	308	0.324	306	0.217	304	0.389	302	0.487	300	0.434	298	0.766
23	324	0.255	322	0.303	320	0.139	318	0.239	316	0.214	314	0.210	312	0.956
24	338	0.166	336	0.164	334	0.144	332	0.126	330	0.146	328	0.109	326	0.184
25	352	0.120	350	0.111	348	0.084	346	0.097	344	0.089	342	0.080	340	0.122
26	366	0.092	364	0.067	362	0.056	360	0.068	358	0.064	356	0.059	354	0.084
27	380	0.048	378	0.049	376	0.040	374	0.038	372	0.038	370	0.040	368	0.027
28	394	0.020	392	0.039	390	0.032	388	0.026	386	0.033	384	0.030	382	0.019
29	408	0.029	406	0.024	404	0.026	402	0.021	400	0.031	398	0.019	396	0.010
30	422	0.013	420	0.019	418	0.020	416	0.015	414	0.023	412	0.015	410	0.009
31	436	0.011	434	0.018	432	0.018	430	0.012	428	0.017	426	0.008	424	0.006
32	450	0.004	448	0.010	446	0.009	444	0.007	442	0.008	440	0.004	438	0.003
33	—	—	462	0.005	460	0.003	458	0.004	456	0.005	454	0.004	452	0.003
Всего	—	10.774	—	11.649	—	18.636	—	13.316	—	21.375	—	18.604	—	10.304

В первую зону входят соединения состава $C_7—C_{15}$ с молекулярными массами не выше ≈ 212 а.е.м. В большинстве своем — это, видимо, продукты деградации насыщенных фрагментов молекул. Идентифицировать их практически нельзя. Вторую зону образуют молекулы, изобарные УВ, содержащим от 12—16 до 22—23 атомов С и обладающим массами в ориентировочных пределах 212—298 а.е.м. Высшие масла термолитиза — это соединения $C_{23}—C_{33}$ с массами до ≈ 460 а.е.м. Вклады компонентов тяжелее C_{15} существенно разнятся в зависимости от температуры термолитиза. Материальные балансы процессов распада керогена при 270 и 370 °С и распределения продуктов деструкции между масс-спектральными сериями приведены в табл. 4, а доли членов этих серий среди низкомолекулярных, средних и высших масляных фракций — в табл. 5.

Степень деструкции керогена при 270 °С очень невелика: в масляные продукты реакции превращаются менее чем 1.5 % массы исходного вещества, причем более 80 % этих продуктов составляют низкомолекулярные соединения, содержащие до 15 углеродных атомов. Среди продуктов почти нет соединений тяжелее C_{22} , их суммарный выход ниже чем 0.1 мас. % на кероген.

Крекинг связей С—О и С—С при 270 °С еще практически нет, и расщепляются главным образом лишь термически малоустойчивые связи С—S. Ими к полимерной решетке керогена присоединены в среднем сравнительно не крупные молекулярные фрагменты.

12.8 мас. % масел термолитиза при 270 °С составили средние фракции $C_{16}—C_{22}$. Самыми представительными в них оказались члены серий C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n-4} . Уже отмечено, что в первую кроме алканов могут входить кислоты и спирты с моноцикловым или моноолефиновым скелетами молекул, членами второй, скорее всего, являются алкилфенолы — вероятные продукты диагенетических или термических

Таблица 4. Выходы и групповой состав масляных продуктов термоллиза керогена

Базовый ряд	M, а.е.м.	Выход, мас. % на кероген		Содержание, мас. %, в маслах	
		при 270 °С	при 370 °С	при 270 °С	при 370 °С
C_nH_{2n+2}	$14n + 2$	0.20	0.84	13.58	10.29
C_nH_{2n}	$14n$	0.31	0.90	21.22	11.13
C_nH_{2n-2}	$14n - 2$	0.31	1.44	21.16	17.81
C_nH_{2n-4}	$14n - 4$	0.19	1.03	13.19	12.72
C_nH_{2n-6}	$14n - 6$	0.22	1.66	15.15	20.42
C_nH_{2n-8}	$14n - 8$	0.15	1.44	10.25	17.78
C_nH_{2n-10}	$14n - 10$	0.08	0.80	5.45	9.85
Всего	—	1.47	8.11	100.00	100.00

Таблица 5. Выходы и групповой состав отдельных фракций масел термоллиза керогена

Базовый состав	Выход, мас. % на кероген		Доля, % на сумму масел		Доля, % на фракцию масел	
	при 270 °С	при 370 °С	при 270 °С	при 370 °С	при 270 °С	при 370 °С
Низкокипящие компоненты масел, фракция $C_7—C_{15}$, $M < 212$ а.е.м.						
C_nH_{2n+2}	0.157	0.464	10.67	5.72	13.42	18.10
C_nH_{2n}	0.250	0.539	17.02	6.65	21.37	21.04
C_nH_{2n-2}	0.280	0.701	19.05	8.64	13.93	27.32
C_nH_{2n-4}	0.139	0.350	9.46	4.32	11.88	13.67
C_nH_{2n-6}	0.179	0.183	12.17	2.26	5.30	7.15
C_nH_{2n-8}	0.103	0.154	8.46	1.90	8.80	6.01
C_nH_{2n-10}	0.062	0.172	4.24	2.12	5.30	6.71
Всего	1.170	2.564	81.07	31.61	100.00	100.00
Средние компоненты масел, фракция $C_{16}—C_{22}$, $212 < M < 298$ а.е.м.						
C_nH_{2n+2}	0.038	0.288	2.57	3.55	20.08	6.11
C_nH_{2n}	0.022	0.276	1.47	3.40	11.48	5.86
C_nH_{2n-2}	0.023	0.683	1.57	8.42	12.27	14.50
C_nH_{2n-4}	0.049	0.600	3.33	7.40	26.02	12.75
C_nH_{2n-6}	0.021	1.384	1.42	17.06	11.09	29.38
C_nH_{2n-8}	0.019	0.962	1.29	11.86	10.08	20.43
C_nH_{2n-10}	0.017	0.517	1.15	5.37	8.98	10.97
Всего	0.188	4.714	12.80	58.06	100.00	100.00
Высшие компоненты масел, фракция C_{23+}, $M > 298$ а.е.м.						
C_nH_{2n+2}	0.005	0.083	0.34	1.02	5.54	9.97
C_nH_{2n}	0.040	0.088	2.73	1.08	44.46	10.56
C_nH_{2n-2}	0.008	0.051	0.55	0.75	8.96	7.33
C_nH_{2n-4}	0.005	0.081	0.40	1.00	6.52	9.78
C_nH_{2n-6}	0.023	0.089	1.56	1.10	25.40	10.75
C_nH_{2n-8}	0.007	0.318	0.50	3.92	8.14	38.32
C_nH_{2n-10}	0.001	0.110	0.06	1.36	0.98	13.29
Всего	0.090	0.831	6.14	10.33	100.00	100.00

превращений природных тетратерпеноидов (ксантофиллов). Тяжелые продукты C_{23+} составили около 6 мас. % суммы масел. Среди них отмечены лишь следы соединений ряда C_nH_{2n-10} , включающего полициклические УВ, жирные кислоты и спирты.

Картина деструкции керогена резко изменилась при повышении температуры до 370 °С. Общий выход масел при этом вырос до 8.1 мас. %, доля головных компонентов $C_7—C_{15}$ в них снизилась до 31.6 мас. %, за счет чего содержание высокомолекулярных продуктов C_{23+} повысилось до 10.2 %, а компоненты $C_{16}—C_{22}$ заняли ведущую позицию и составили более 58 % суммы масел.

Особенно значительно увеличился с повышением температуры выход ароматических соединений: общее содержание фенолов C_nH_{2n-4} , алкилбензолов C_nH_{2n-6} и бензомоноцикланов C_nH_{2n-8} в низкомолекулярной фракции масел выросло от 0.42 до 0.69 мас. % и в средней фракции — от 0.09 до 2.95 % на кероген. Особенно повысились выходы УВ C_{14} — C_{20} в отмеченных ареновых сериях, а также среди соединений состава C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-10} .

В первую очередь этим и обусловлен значительный прирост выхода средних масляных фракций при повышении температуры. Члены этих достаточно узких групп гомологов стали резко преобладающими в соответствующих масс-спектральных сериях. Действительно, расчеты по материалам табл. 3 показали, что ароматические спирты и алкилфенолы C_{15} — C_{20} составили более 65 % суммы членов серии C_nH_{2n-2} , УВ C_{15} — C_{20} — 80—83 % суммы моноаренов C_nH_{2n-6} и бензомоноцикланов C_nH_{2n-8} . На долю компонентов C_{14} — C_{20} пришлось и 78 % массы гомологов ряда C_nH_{2n-2} .

Выходы УВ типов C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} , т.е. алканов, алкенов и моноцикланов при 370 °С тоже в среднем удвоились, свидетельствуя о крекинге насыщенных структур в керогеновой матрице. Эти УВ составили почти две трети массы низших продуктов крекинга, но доля их в средней фракции масел снизилась с ≈ 44 до 26 % из-за гораздо большего прироста выхода аренов. Наибольшие выходы в этих сериях характерны для членов с несколько меньшим числом С-атомов в молекулах.

С повышением температуры до 370 °С интенсифицируются реакции разрыва связей С—С и С—О. Последние в составе керогена должны быть широко представлены, ибо, по данным элементного анализа, он весьма богат кислородом. Описанные выше ИК спектры керогена дают основания ожидать наличия в его составе большого количества сложнэфирных фрагментов.

Учитывая природу липидов, вырабатываемых живыми организмами, в первую очередь следует ожидать существенного вклада биосинтетических жиров — глицеридов карбоновых кислот — в состав керогена. Известно, что до 98 % кислотного вклада в состав биосинтетических жиров вносят пальмитиновая C_{16} , стеариновая и олеиновая C_{18} кислоты [Паркер, 1974]. Меньше участвует в биолипидах мирисиновая кислота C_{14} (до 3 %); еще на порядок меньше вклады лауриновой C_{12} , арахидиновой C_{20} кислот и других с нечетным числом атомов С в молекуле. Согласно их формулам, эти три главные жирные кислоты содержат соответственно 12.56, 11.27 и 11.35 мас. % кислорода. Содержание кислорода в жирах, образуемых при участии этих кислот (глицеротрипальмитате и др.), составляет соответственно 11.87, 10.75 и 10.82 мас. %. Средняя величина (11.15 мас. %) практически совпадает с экспериментально найденной при анализе керогена.

Среди органических компонентов осадочных пород найдены и сложные эфиры иной химической природы. Установлено, что в горном воске, экстрагированном из сапропелитового бурого угля, содержатся *n*-парафины C_{23} — C_{30} , преимущественно нечетные, и широкий круг сложных эфиров, построенных из кислот и спиртов *n*-алканового строения C_{22} — C_{34} , среди которых резко преобладали четные, особенно содержащие от 24 до 30 атомов углерода [Wollrab et al., 1963].

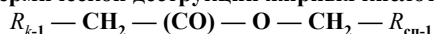
Общую картину термической деструкции сложных эфиров (восков, жиров) можно представить следующим образом (табл. 6). Приведенная здесь структурная формула относится к восковым эфирам, когда $R_{сп-1}$ — углеводородный радикал спирта, и к жирам, когда $R_{сп-1}$ — глицериновый с двумя неотщепившимися кислотными радикалами $O-(CO)-C_k$. Массы таких диглицеридов выходят за рамки выполненных нами масс-спектральных измерений. В формуле эфиров выделены группы CH_2 , непосредственно примыкающие к функции $(CO)-O$, в ожидании, что энергии разрыва связей С—С в β -положениях к ней могут быть пониженными и как-то повлиять на наблюдаемую картину распада. Это ожидание не оправдалось. Из энергий диссоциации следует, что легче других должны разрываться при термоллизе связи $CH_2-(CO)$ и $O-CH_2$ по обе стороны от сложнэфирной группы CO_2 (энергия их разрыва около 80 ккал/моль против 90—100 ккал/моль для связей С—С и 97 ккал/моль для связи $O-(CO)$ [Гордон, Форд, 1976]). При распаде этих ослабленных связей отщепляются УВ, структурно подобные молекулам кислот и спиртов, участвовавших в образовании воска или жира. Энергии разрыва остальных связей в эфирных молекулах чаще всего выше и составляют 90—100 ккал/моль, вероятность их массового разрушения при термоллизе ниже, следовательно, меньше и вклады образующихся соединений в сумму продуктов реакции.

Молекулы карбоновых кислот большей частью обычно димеризуются даже при температурах кипения. В рассматриваемом нами диапазоне массовых чисел регистрируются только мономерные частицы, так что все количество фактически образующихся в эксперименте кислот может быть существенно больше рассчитанного по масс-спектрам.

Выше отмечено, что алкановые кислоты и алканолаы изобарны углеводородам масс-спектральной серии C_nH_{2n-10} . Расчеты на основе данных, приведенных в табл. 3, показывают, что и в этой серии более 63 % массы всех членов составляют соединения состава C_{12} — C_{20} . В отличие от связанных в эфиры кислот, обнаруженных в горном воске, здесь нет доминирования производных C_{29} и C_{30} . Если в горном воске наблюдалось более чем 12-кратное преобладание четных кислот над нечетными, то доля четных

Таблица 6.

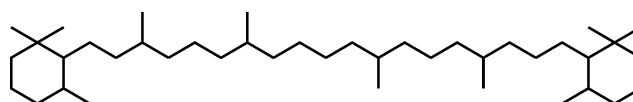
Продукты термической деструкции жирных кислот и их эфиров



Кислота	Продукты расщепления связи (формула, <i>M</i> , а.е.м.)				
	$R_{k-1} - \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 - (\text{CO})$	$(\text{CO}) - \text{O}$	$\text{O} - \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 - R_{\text{сп-1}}$
Лауриновая, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, $M = 200$ а.е.м.	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, 142 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, 140	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, 156 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, 154	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, 184	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 200	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$, 214
Миристиновая, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, $M = 228$ а.е.м.	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, 170 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, 168	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, 184 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$, 182	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$, 212	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, 228	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$, 242
Пальмитиновая, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, $M = 256$ а.е.м.	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, 198 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$, 196	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, 212 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$, 210	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$, 240	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, 256	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 270
Стеариновая, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, $M = 284$ а.е.м.	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, 226 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$, 224	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, 240 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$, 238	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$, 268	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 284	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$, 298
Олеиновая, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, $M = 282$ а.е.м.	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$, 224 $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$, 222	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$, 238 $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$, 236	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}$, 266	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 282	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 296
Арахидиновая, $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$, $M = 312$ а.е.м.	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, 254 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 252	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$, 268 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}$, 266	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$, 296	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$, 312	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$, 326

продуктов $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$, полученных при высокотемпературном термоллизе керогена лишь на 21 % больше выхода нечетных. Эти результаты указывают, что компоненты куонамского керогена чужеродны описанным в работе [Wollrab et al., 1963] веществам бурого угольного происхождения, но генетически вполне могут быть связаны с жирными кислотами биолипидов.

Из-за *n*-парафиновой природы молекул жирные кислоты биолипидов нельзя считать подходящими предшественниками ароматических соединений, которыми богаты продукты высокотемпературного термоллиза керогена. Гораздо более подходящими источниками образования этих аренов и других высокомолекулярных продуктов термоллиза являются биосинтетические терпеноиды, особенно каротиноиды — углеводородные (каротины) и кислородсодержащие (ксантофиллы). Являясь полиолефинами, эти соединения в условиях диагенеза могут достаточно легко претерпевать реакции и дегидроароматизации каротиновых шестичленных колец, и восстановления в соответствующие насыщенные УВ. Известно, что пергидро-β-каротин (β-каротан) содержится в составе сланцевого РОВ [Murphy et al., 1967] и нефти [Воробьева и др., 1978]. Признана значительная роль каротиноидов как первоисточника низших нефтяных аренов [Швендингер, 1974; и др.]. Анализируя основные направления распада молекул каротиноидов, можно понять и объяснить ряд наблюдающихся особенностей состава ароматических соединений, образующихся при термической деструкции керогена. Так, разрыв связей между кольцами и длинной цепью в молекуле β-каротана I ведет к отрыву фрагментов C_9 ; концентрации УВ именно этого состава заметно повышены по сравнению с долями соседних членов в сериях C_nH_{2n} и $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (см. табл. 3). Если молекулы каротиноидов в ходе диагенеза претерпели дегидроароматизацию и шестичленные кольца в них преобразовались в бензольные, то одна из геминально-связанных с циклом метильных групп должна обязательно быть потеряна, и отрывающийся при последующем термоллизе моноареновый фрагмент будет состоять из восьми, а не из девяти С-атомов.



I

Это и обуславливает преобладание члена C_8 в масс-спектральных сериях аренов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ и спиртов или фенолов $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$. Молекулы, содержащие длинные цепи из углеродных атомов, при термоллизе предпочтительнее распадаются по связям, близким к середине цепи. В случае каротиноидов такой распад дополнительно облегчен, так как энергии разрыва некоторых средних связей понижены из-за участия третичных атомов углерода в их образовании. При расщеплении средних или соседних с ними связей в молекулах каротана $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ как раз и образуются соединения с 15—20 атомами С в молекуле, доминирующие во многих масс-спектральных сериях продуктов термоллиза.

Кислородсодержащие каротиноиды — ксантофиллы — явный источник фенолов, изобарных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ и являющихся продуктами дегидроароматизации имеющихся в молекулах шестичленных колец и термической дегградации образующихся бензо- и дибензопроизводных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты масс-спектрометрического анализа масляной части продуктов термической деструкции керогена из куонамского горючего сланца со всей очевидностью указали на присутствие в его полимерной матрице молекулярных фрагментов, унаследованных от предшествовавшей ему синтезированной живыми организмами биомассы.

Установлено наличие в органическом материале кислотных фрагментов, углеводородные радикалы которых встроены в полимерную матрицу, а наружные карбоксильные группы обеспечивают образование прочных ионных связей с катионами металлов, имеющимися на поверхности минеральных компонентов породы, и переход вещества в нерастворимую керогеновую форму. Важную роль в формировании макроструктуры керогена играют сложноэфирные фрагменты — остатки растительных и животных жиров. Их термическое расщепление приводит к образованию алканов и алкенов нормального строения, содержащих до 20 углеродных атомов в молекулах, и жирных кислот C_{12} — C_{20} , суммарный выход которых при термолизе достигает двух третей количества всех продуктов с молекулярными массами, отвечающими эмпирической формуле C_nH_{2n-10} . Термодеструкция каротиноидных фрагментов керогеновых макромолекул обеспечивает образование при термолизе всех моноциклических соединений: моноцикланов, циклоолефинов, моноаренов и фенолов. Закономерности распада каротиноидов при крекинге объясняют наблюдающиеся особенности молекулярно-массового распределения образующихся продуктов. Большая распространенность сложноэфирных фрагментов в макромолекулах керогена указывает на целесообразность разработки и реализации концептуально иной схемы разложения органического вещества взамен использованной в настоящей работе, сугубо термолитической. На первой стадии деминерализованный кероген следует подвергнуть щелочному гидролизу, условия проведения которого, конечно, должны быть специально подобраны и оптимизированы. Обособленные в виде солей органические кислоты сохраняют исходный состав и структуру, не поврежденную стохастическими разрывами скелетных связей при тепловом воздействии. Количественный анализ кислот, максимально сохранивших свою нативную природу, может дать новые сведения о биологических предшественниках и, возможно, о таксономии керогенов и дополнительно углубить существующие представления о генезисе георганогенных систем. Лишь негидролизующиеся компоненты керогена станут в этом случае объектами дальнейшего исследования с применением уже апробированных термолитических методов.

ЛИТЕРАТУРА

- Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А.** Полициклические нафты состава C_{14} — C_{26} в нефти месторождения Сива // Нефтехимия, 1978, т. XVIII, № 6, с. 855—863.
- Гордадзе Г.Н.** Термолиз органического вещества в нефтегазопромышленной геохимии. М., ИГиРГИ, 2002, 336 с.
- Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М., Мир, 1976, 542 с.
- Камьянов В.Ф., Головкин А.К., Горбунова Л.В.** Углеводородный состав нефтей как основа их химической классификации // Нефтехимия, 2007, № 3, с. 163—171.
- Климова В.А.** Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975, 288 с.
- Ким Н.С., Родченко А.П.** Органическая геохимия и нефтегазогенерационный потенциал юрских и меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1236—1252.
- Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Меленевский В.Н., Ярославцева Е.С.** Геохимические особенности состава нерастворимого органического вещества пород юрских отложений Надым-Тазовского междуречья (Западная Сибирь) // Химия нефти и газа. Материалы VIII Международной конференции. Томск, ТГУ, 2012, с. 164—167.
- Мейншейн В.Г.** Углеводороды — насыщенные, ненасыщенные и ароматические // Органическая геохимия. Л., Недра, 1974, с. 229—254.
- Мур Л.М.** Геомикробиология и роль микроорганизмов в преобразовании органического вещества осадочных пород // Органическая геохимия. Л., Недра, 1974, с. 168—206.
- Паркер П.Л.** Жирные кислоты и спирты // Органическая геохимия. Л., Недра, 1974, с. 255—270.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
- Робинсон В.Е.** Методы выделения керогена и связанного растворимого органического вещества // Органическая геохимия. Л., Недра, 1974, с. 153—167.
- Розанова Е.П., Кузнецов С.И.** Микрофлора нефтяных месторождений. М., Наука, 1974, 197 с.
- Рыбак Б.М.** Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962, 888 с.

Успенский В.А., Радченко О.А., Шишкова А.П. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л., ВНИГРИ, 1975, 319 с.

Хейр П.Е. Геохимия протеинов, пептидов и аминокислот. Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглинтон, М. Мэрфи. Л., Недра, 1974, 339 с.

Швендингер Р.Б. Каротиноиды // Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглинтон, М. Мэрфи. Л., Недра, 1974, с. 317—329.

Henderson W., Eglinton G., Simmonds P., Lovelock J.E. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum // Nature, 1968, v. 219, № 6, p. 1012—1018.

Murphy M., McCormick A., Eglinton G. Perhydro- β -carotene in the Green River shale // Science, 1967, v. 157, № 7, p. 1040—1042.

Seifert W.K. Carboxylic acids in petroleum and sediments // Fortschr. Chem. Org. Naturst. Wien—New York, 1975, 50 p.

Van Krevelen D.W. Coal. New York, Elsevier, 1961, 514 p.

Weiss A. Organic derivatives of clays, zeolites, and related minerals // Organic geochemistry. Methods and results / Eds. G. Eglinton, M.T.J. Murphy. Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1969, p. 737—781.

Wollrab V., Streibl M., Šorm F. Über die Zusammensetzung der Braunkohle. VI. Analyse von Wachskonponenten des Montanwachses mittels Hochtemperatur-Gas-Verteilungschromatographie // Coll. Czech. Chem. Commun., 1963, b. 28, p. 1904—1913.

*Рекомендована к печати 21 октября 2014 г.
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию 22 июля 2013 г.,
после доработки — 11 апреля 2014 г.*