

УДК 550.4:552.578.3:551.762.3(470.13)

СЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЕРХНЕЮРСКОЙ СЛАНЦЕНОСНОЙ ТОЛЩИ СЫСОЛЬСКОГО РАЙОНА

© 2003 г. Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Поступила в редакцию 21.08.2002 г.

Принята в печать 09.04.2003 г.

Исследован состав сернистых соединений битумоида и продуктов пиролиза керогена, выделенных из горючих сланцев и вмещающих пород Сысольского сланценосного района. Сернистые соединения ароматической фракции битумоида представлены изомерными C_{20} тиофенами с углеродным скелетом фитана. Оновая часть высокомолекулярных сернистых соединений представлена фрагментами серосвязанных липидов с нормальным, изопреноидным и полициклическим углеродным скелетом. Среди сернистых компонентов пиролизата керогена преобладают *n*-алкилтиофены. В случае пород, содержащих максимальные концентрации $S_{орг}$, в пиролизате керогена доминируют би- и трициклические структуры, содержащие тиофеновые и ароматические циклы, что связано с изменением направления термической деструкции серосвязанных фрагментов керогена при возрастании числа сульфидных мостиков. Относительное содержание C_1 – C_4 тиофенов с 2,5-замещением возрастает с ростом $S_{орг}$, что указывает на то, что при формировании пород с повышенным содержанием $S_{орг}$ происходило более интенсивное серосвязывание углеводных структур.

Образование сернистых соединений ископаемого органического вещества (ОВ) происходит на стадиях седиментогенеза и диагенеза при взаимодействии липидов, углеводов и восстановленных форм серы, таких как сероводород, гидросульфид-ион, полисульфиды. Внутримолекулярное внедрение серы приводит к образованию низкомолекулярных сернистых структур, а образование сернистых связей между отдельными биомолекулами – к формированию высокомолекулярных компонентов ископаемого ОВ смол, асфальтенов, керогена [1]. В составе ископаемого ОВ осадочных пород и нефтей были идентифицированы различные классы сернистых соединений алкилзамещенные тиоланы, тианы, тиофены, бензтиофены [1, 2, 3]. Наиболее информативными в плане изучения условий осадконакопления оказались тиофеновые структуры, которые могут составлять основную часть сераорганических соединений [4]. Анализ углеродного скелета сернистых структур, показал возможность их образования из соединений с реакционноспособными функциональными группами, вступающими во взаимодействие с неорганической серой. О возможности протекания реакций осернения компонентов исходного ОВ мягких условиях свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные [5, 6, 7, 8]. При этом связи C–S образующегося соединения “маркируют” место, где находилась(ась) функциональная группа молекулы предшественника.

Верхнеюрские горючие сланцы юга Республики Коми, являющиеся латеральными аналогами

Волжских, обогащены органически связанной серой и представляют интересный объект для геохимических исследований [9]. Известно, что горючие сланцы Сысольского района накапливались в условиях сероводородного заражения вод бассейна седиментации, содержат органическое вещество морского происхождения и характеризуются крайне низкой степенью термической зрелости [10]. Состав алифатической фракции битумоида и низкомолекулярной части продуктов пиролиза керогена горючих сланцев Сысольского месторождения был рассмотрен ранее [11, 12].

Целью настоящей работы является изучение состава, геохимического значения и генезиса сернистых соединений, входящих в состав битумоида и продуктов пиролиза керогена Сысольских горючих сланцев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились образцы пород Сысольского сланценосного района, отобранные из обнажений по рекам Важью (пос. Поинга) и Сысола (с. Койгородок). Для каждого образца определяли содержание органического углерода ($S_{орг}$), выделяли хлороформенный битумоид А (ХБА). Последний разделяли на фракции методом колоночной хроматографии, ряд фракций подвергали восстановительному обессериванию на Ni–Ренея, фракции насыщенных углеводородов (F4), ароматических соединений (F5) и продуктов обессеривания полярной фракции (F6/F7) анализировали методами газовой хрома-

Характеристика и результаты анализа исследованных образцов

Образец	К-1/1	К-1/3/2	К-1/5/2	К-1/6/2	В-1/2	В-1/3	В-1/5	В-1/7
Литология	Глинистый сланец	Горючий сланец	Керогеновая глина	Мергель	Глинистый сланец	Мергель	Горючий сланец	Горючий сланец
Битуминологическая характеристика								
$C_{орг}, \%$	12.11	20.8	5.57	0.86	9.13	2.68	33.55	16.98
ХБА, %	0.216	0.267	0.065	0.017	0.096	0.033	0.689	0.206
Результаты пиролиза Rock-Eval								
Н ₁ (мг УВ/г $C_{орг}$)	861	629	499	165	–	–	–	–
$T_{max}, ^\circ C$	413	415	421	423	–	–	–	–
Элементный состав керогена								
Н/С	1.37	1.19	1.51	1.08	1.34	1.24	1.26	1.35
$S_{орг}/C$	0.039	0.039	0.044	–	0.032	0.050	0.063	0.045
Состав продуктов пиролиза керогена								
Σn -алканы/алкены-1*	3.72	3.11	4.14	3.21	3.63	2.50	1.95	3.04
Σn -алкилбензолы*	0.20	0.19	0.20	0.17	0.13	0.09	0.08	0.11
Выход $P_3^{**}, \%$	3.79	6.17	4.44	5.88	3.4	1.93	2.28	2.68
Выход $P_4^{***}, \%$	14.5	13.8	16.1	9.4	11.4	11	15.7	12

* мг/г $C_{керогена}$;
 ** P_3 – алифатическая фракция продуктов пиролиза;
 *** P_4 – ароматическая фракция продуктов пиролиза.

тографии и хромато-масс-спектрометрии [13]. Абсолютные концентрации идентифицируемых соединений определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 3-метил-6,6-дидейтериотриэйкозан – для насыщенной, и 2-метил-5-(1',1'-дидейтериооктадецил)-тиофен – для ароматической фракции. Синтез стандартов был проведен по известной методике [4]. Выделение керогена производили последовательной обработкой растертой породы соляной и плавиковой кислотами [14]. Сухой пиролиз керогена проводили при 410°C по ранее описанной нами методике [11]. Продукты пиролиза концентрировали, разделяли на фракции и анализировали аналогично ХБА. Пиролитический анализ Rock-Eval выполнен в СНИИГиМС (г. Новосибирск) к.ф.м.н. В.Н. Меленевским, которому авторы искренне признательны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проанализированы образцы пород различного литологического состава: глинистые горючие сланцы, глинистые сланцы, керогеновые глины и мергели. Изменения в содержании $C_{орг}$ находятся в пределах 0.86–33.55% (таблица). Пиролитический Rock-Eval анализ образцов из разреза Койгородского обнажения показал, что породы с содержанием $C_{орг}$ от 5.57 до 20.80% харак-

теризуются высокими значениями водородного индекса (499–861 мг/г породы) и низкими значениями T_{max} (413–422°C), что свидетельствует о низкой зрелости ОВ и высоких нефтематеринских качествах пород. О высоком содержании органически связанной серы можно судить по результатам элементного анализа керогена. Отношение $S_{орг}/C$ максимально достигает величины 0.063 и в среднем превосходит 0.04, что в сочетании с данными по отношению Н/С указывает на возможность классификации керогена по типу II-S [15]. Высокая концентрация органически связанной серы в его составе определяет ряд специфических свойств такого керогена. Среди этих свойств генерация нефтяных углеводородов в мягких условиях раннего катагенеза и обогащенность генерируемого битумоида сернистыми компонентами.

Состав ароматической фракции битумоида

В составе ароматической фракции, полученной при фракционировании битумоида, было обнаружено ограниченное число сернистых соединений. Идентифицированные нами структуры содержат углеродный скелет фитана. Это изомерные тиофены – 2,3-диметил-5-(2,6,10-триметилундецил)-, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)- и 3-(4,8,12-триметилтридецил)тиофены, а также 3-метил-2-

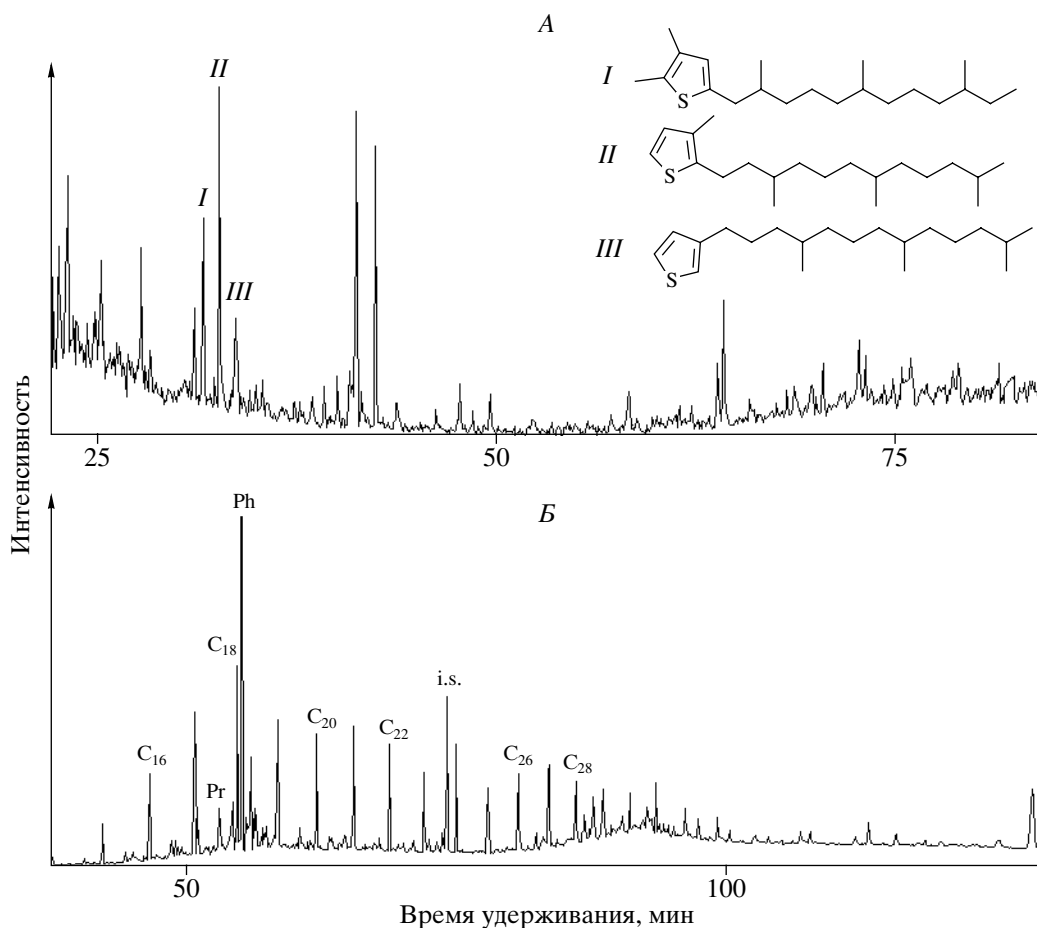


Рис. 1. Масс-фрагментограммы: А) ароматической фракции битумоида К-1/3/2, построенная по сумме ионов с $m/z = 97+111+125$; Б) продуктов обессеривания полярной фракции битумоида К-1/3/2, построенная по общему ионному току. С (число атомов углерода) – *n*-алканы, Pr – пристан, Ph – фитан, i.s. – внутренний стандарт.

(3,7,11-триметилдодецил)тиолан (рис. 1). Образование разнообразных тиофеновых форм такого рода связывают с взаимодействием восстановленных форм серы и изомерных фитадиенов, преобразованных на стадии седиментогенеза [16, 17]. Источником последних могут служить как фитол, связанный с хлорофиллом, так и свободные или связанные через простые эфирные связи липиды археобактерий [16]. Изопреноидные тиофены обнаружены в составе многочисленных незрелых осадков, что в сочетании с данными лабораторного моделирования подтверждает возможность их образования в мягких условиях [18].

Продукты обессеривания полярной фракции битумоида

Выход продуктов обессеривания полярной фракции битумоида К-1/3/2 составил 4.6% на исходную фракцию. Качественный анализ продуктов обессеривания показал наличие *n*-алканов как основных компонентов фракции (рис. 1). Фитан является основным изопреноидом, получен-

ным при обессеривании полярной фракции битумоида, следовательно, молекулы-предшественники данной углеводородной структуры проявляли склонность как к внутримолекулярному, так и межмолекулярному внедрению серы. Ограниченное количество идентифицированных сернистых структур в составе ароматической фракции битумоидов и обнаружение высоких концентраций углеводородных компонентов после обессеривания полярной фракции, указывает на то, что сера в структуре органического вещества преимущественно содержится в межмолекулярных связях. Можно предполагать, что сера находится в составе полярной фракции битумоида преимущественно в виде сульфидных и/или полисульфидных мостиков, что не исключает присутствия тиофеновых фрагментов. Результаты количественного анализа свидетельствуют, что концентрации *n*-алканов в составе алифатической фракции на порядок превышают концентрации их серосвязанных аналогов, исключением являются *n*-алканы состава C_{24} и C_{26} . Концентрации свободного и серосвязанного фитана также близки.

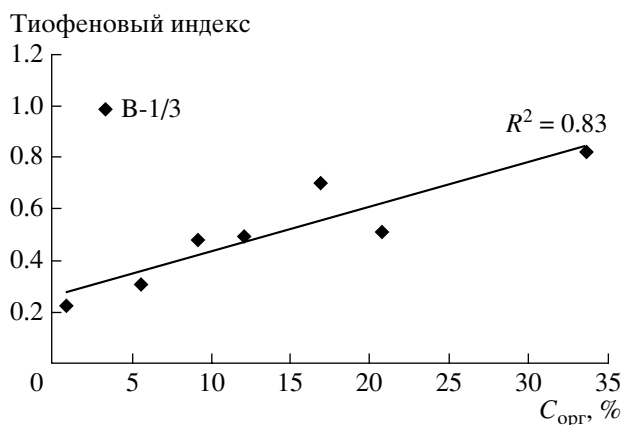


Рис. 2. Зависимость тиофенового индекса (отношение [2,3-диметилтиофен]/[о-ксилол+нонен-1]) от содержания органического углерода в породе. Образец В-1/3 исключен из расчета коэффициента корреляции.

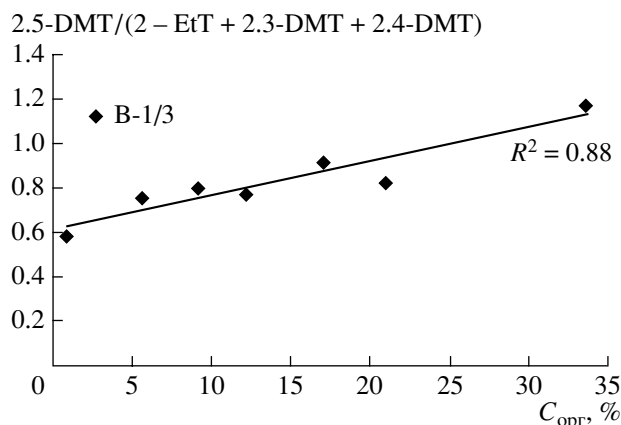


Рис. 3. Зависимость отношения 2,5-диметилтиофена к сумме остальных изомеров C_2 тиофена от содержания $C_{\text{орг}}$ в породе. Образец В-1/3 исключен из расчета коэффициента корреляции.

Состав низкомолекулярных продуктов пиролиза керогена

Фрагменты серосвязанных углеводов и липидов, присутствующие в составе керогена, при пиролизе могут генерировать значительное количество тиофеновых структур [5, 19]. Содержание тиофенов в продуктах пиролиза тесно связано с концентрацией органически связанной серы в керогене [20]. Относительная концентрация низкомолекулярных тиофенов, генерируемых при пиролизе, может быть выражена через тиофеновый индекс (TR) – отношение 2,3-диметилтиофена к сумме *n*-нонена-1 и 1,2-диметилбензола [20]. Одним из основных различий в составе продуктов пиролиза керогенов, выделенных из пород, содержащих различные концентрации $C_{\text{орг}}$, является возрастание доли тиофеновых структур с возрастанием $C_{\text{орг}}$. TR имеет четкую положительную взаимосвязь с содержанием $C_{\text{орг}}$ (рис. 2). Исключением является образец В-1/3 ($C_{\text{орг}} = 2.68\%$), где TR составляет 0.96.

Среди C_1 – C_4 тиофенов преобладают структуры с 2,5-замещением – т. наз. “линейные” тиофены. Результаты изотопного и структурного анализов органического вещества Киммериджской глинистой формации указывают на формирование данных тиофенов из полисульфидированных остатков сахаров, входящих в структуру керогена [21]. Экспериментальные работы по лабораторному осернению углеводов подтверждают эти данные [5]. Содержание линейных тиофенов, выраженное через коэффициент $2,5\text{-DMT}/(2\text{-EtT}+2,3\text{-DMT}+2,4\text{-DMT})$, прямо пропорционально содержанию $C_{\text{орг}}$ (рис. 3), кроме образца В-1/3, в котором значение коэффициента превышает 1. Таким образом, явное преобладание сульфидированных в составе ОВ углеводов компонентов более углеродистых пород может свидетельствовать о

том, что причиной повышенного накопления $C_{\text{орг}}$ в осадке является осернение углеводной фракции исходного ОВ.

Состав узких фракций продуктов пиролиза керогена

n-Алкены-1 и *n*-алканы являются основными компонентами алифатической фракции продуктов пиролиза керогена. Среди изопреноидных углеводов обнаружен мононепредельный – пристен-1. Выходы алифатических фракций в расчете на исходный пиролизат колеблются от 1.93 до 3.4% для керогена из разреза по р. Важью и несколько выше (от 3.7 до 6.2%) – для керогена, выделенного из пород разреза по р. Сысола. Соотношение суммы *n*-алкенов-1/*n*-алканов в продуктах пиролиза линейно убывает с ростом содержания $C_{\text{орг}}$ в породе, что, согласно данным [21], отражает снижение доли липидной составляющей в составе керогена (таблица). Выходы ароматических фракций продуктов пиролиза несколько выше, чем алифатических, и колеблются в пределах 9.4–16.1% на исходный пиролизат. Качественный анализ ароматической фракции показал присутствие в ее составе моноароматических соединений (2-*n*-алкил- и 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов, *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов, а также моно-, ди- и тризамещенных (радикалы – C_1 – C_3)) бензтиофенов и нафталинов. На масс-хроматограмме, построенной по общему ионному току, можно различить пики соединений указанных групп, но, в целом, фракция представляет собой трудно разделяемую смесь соединений (рис. 4).

Количество суммы *n*-алкилбензолов изменяются в пределах 0.09–0.20 мг/г $C_{\text{керогена}}$ (таблица). Никакой отчетливой зависимости их содержания от $C_{\text{орг}}$ в породе не наблюдается. Считается, что

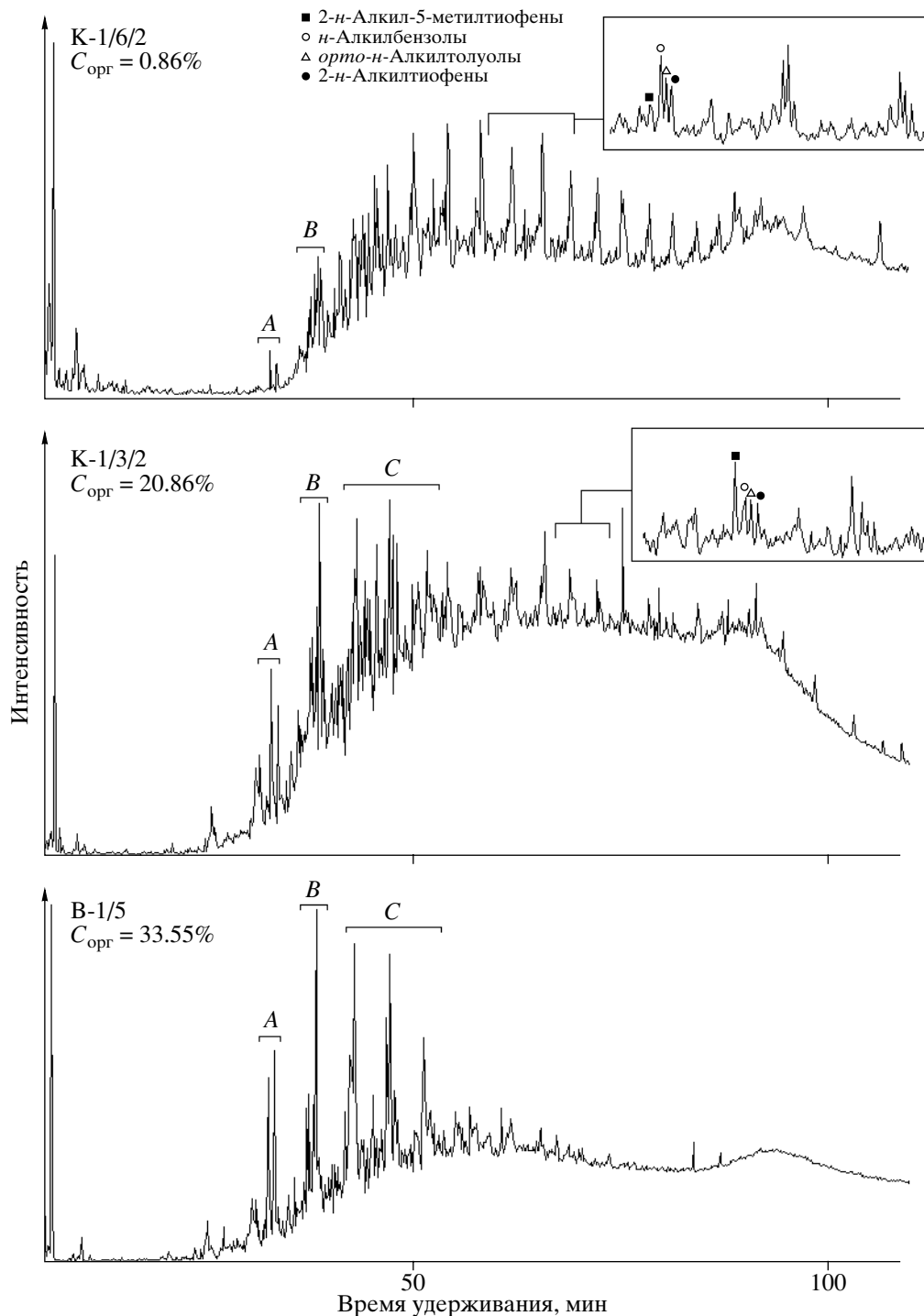


Рис. 4. Масс-хроматограммы ароматической фракции продуктов пиролиза керогена пород с различным содержанием $C_{\text{орг}}$, построенные по общему ионному току. А–С – области элюирования: А – C_1 нафталинов и бензтиофенов, В – C_2 нафталинов и бензтиофенов, С – дитиофенов, фенилтиофенов и тиенилбензтиофенов.

моноароматические соединения бензольного ряда являются продуктами дегидрационной циклизации ненасыщенных жирных кислот и спиртов [22]. Наличие их в продуктах пиролиза керогена связано с циклизацией и последующей ароматизацией фрагментов керогена, содержащих крат-

ные связи [23]. Независимость содержания алкилзамещенных бензолов от $C_{\text{орг}}$ может говорить о наличии в составе керогена липидоподобных составляющих, с кратными связями, сохраненные при формировании геополимера в концентрациях, независимых от содержания $C_{\text{орг}}$ в породе.

Поведение сумм концентраций 2-*n*-алкилтиофенов и 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов с ростом $C_{\text{орг}}$ несколько отличается. Выходы 2-*n*-алкилтиофенов возрастают при увеличении концентрации $C_{\text{орг}}$ в породе от 1 до 5%, затем остаются стабильными, а выходы 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов резко возрастают в широком интервале изменения концентрации $C_{\text{орг}}$ (рис. 5). Происхождение обоих гомологических рядов обычно связывают с преобразованием фрагментов керогена, образованных при взаимодействии липидов и восстановленных форм серы в раннем диагенезе [1, 2]. Наблюдаемая при этом изомерия положения тиофенового цикла в *n*-алкильной цепи может быть обусловлена как изначально различным положением функциональной группы в молекуле предшественнике (карбонил), так и возможной миграцией кратной связи при ее взаимодействии с гидросульфидом [1].

С ростом $C_{\text{орг}}$ происходит возрастание концентраций алкилированных C_1 – C_3 бензтиофенов. Их содержание в ароматической фракции пиролизатов превышает содержание др. сернистых соединений. Так, в ароматической фракции продуктов пиролиза керогена, выделенного из образца с максимальным содержанием $C_{\text{орг}}$ (В-1/5), бензтиофены присутствуют в наибольших концентрациях по сравнению с содержанием моноароматических сернистых структур. Кроме того, в составе данной фракции были идентифицированы сернистые структуры классов дитиофенов состава C_9 – C_{17} , фенилтиофенов (C_{11} – C_{15}) и тиенилбензтиофенов (C_{13} – C_{14}) (рис. 6). Указанные соединения были ранее идентифицированы в составе пиролизата керогена типа II-S битуминозного известняка из карьера Орбану ($S_{\text{орг}}/C = 0.24$) [24] и в продуктах пиролиза керогена горячего сланца Кашпирского месторождения ($S_{\text{орг}}/C = 0.068$) [25]. Согласно данным элементного анализа отношение $S_{\text{орг}}/C$ в керогене В-1/5 составляет 0.063, т.е. на атом серы приходится 16 атомов углерода, что свидетельствует о взаимодействии молекулы “среднего” липида более чем с одним атомом серы. Анализ ароматических фракций продуктов пиролиза керогена остальных образцов показал, что данные соединения присутствуют в этих фракциях, но в более низких концентрациях. В составе продуктов пиролиза керогена К-1/6/2 эти соединения отсутствуют. Полученные нами, а также опубликованные ранее [24, 25] данные, позволяют нам высказать определенные суждения о генезисе описываемых структур. Образование длинноцепочечных *n*-алкилтиофенов в ходе пиролиза керогена из межмолекулярно связанных несколькими сульфидными мостиками липидных фрагментов установлено достаточно надежно [5, 24]. При этом данные работы [26] свидетельствуют, что сами длинноцепочечные *n*-алкилтиофены

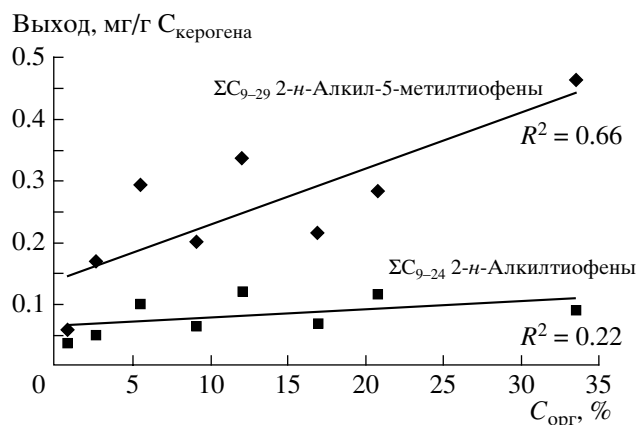


Рис. 5. Зависимость суммарного выхода 2-*n*-алкилтиофенов и 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов при пиролизе керогена от содержания $C_{\text{орг}}$ в исходной породе.

являются термически стабильными соединениями. Однако связи S–C характеризуются меньшей прочностью по сравнению со связями C–C и поэтому в случае малого количества связей S–C в геополимере происходит их преимущественный разрыв с сохранением углеродного скелета серосвязанного фрагмента. В то же время при наличии большого числа связей S–C более вероятным становится разрушение углеродистой структуры, что и предопределяет отсутствие высокомолекулярной составляющей идентифицированных серий дитиофенов, фенилтиофенов и тиенилбензтиофенов (рис. 7). Предложенная схема достаточно условна и не отражает конкретного состава липидов-предшественников серосвязанного фрагмента керогена.

Состав продуктов восстановительного обессеривания полярной фракции

Для исследования структур углеродного скелета серосвязанных компонентов полярной фракции продуктов пиролиза было проведено ее обессеривание на Ni-Ренея (образец К-1/3/2) с последующим хромато-масс-спектральным анализом полученных продуктов. Выход углеводородной фракции, полученной после обессеривания полярных продуктов пиролиза, составил 7.6% (от полярной фракции пиролизата). Установлено наличие нормальных алканов состава C_{12} – C_{34} (рис. 8). Среди ациклических изопреноидных углеводородов был обнаружен фитан. На масс-хроматограмме ТИС резко выделяются пики C_{21} , C_{24} и C_{26} *n*-алканов, причем стоит отметить, что концентрации *n*-алкильных структур состава C_{24} и C_{26} , присутствующие в составе битумоида в виде свободных и серосвязанных соединений, близки, что резко выделяет их из ряда остальных *n*-алканов и позволяет предполагать отличный от других

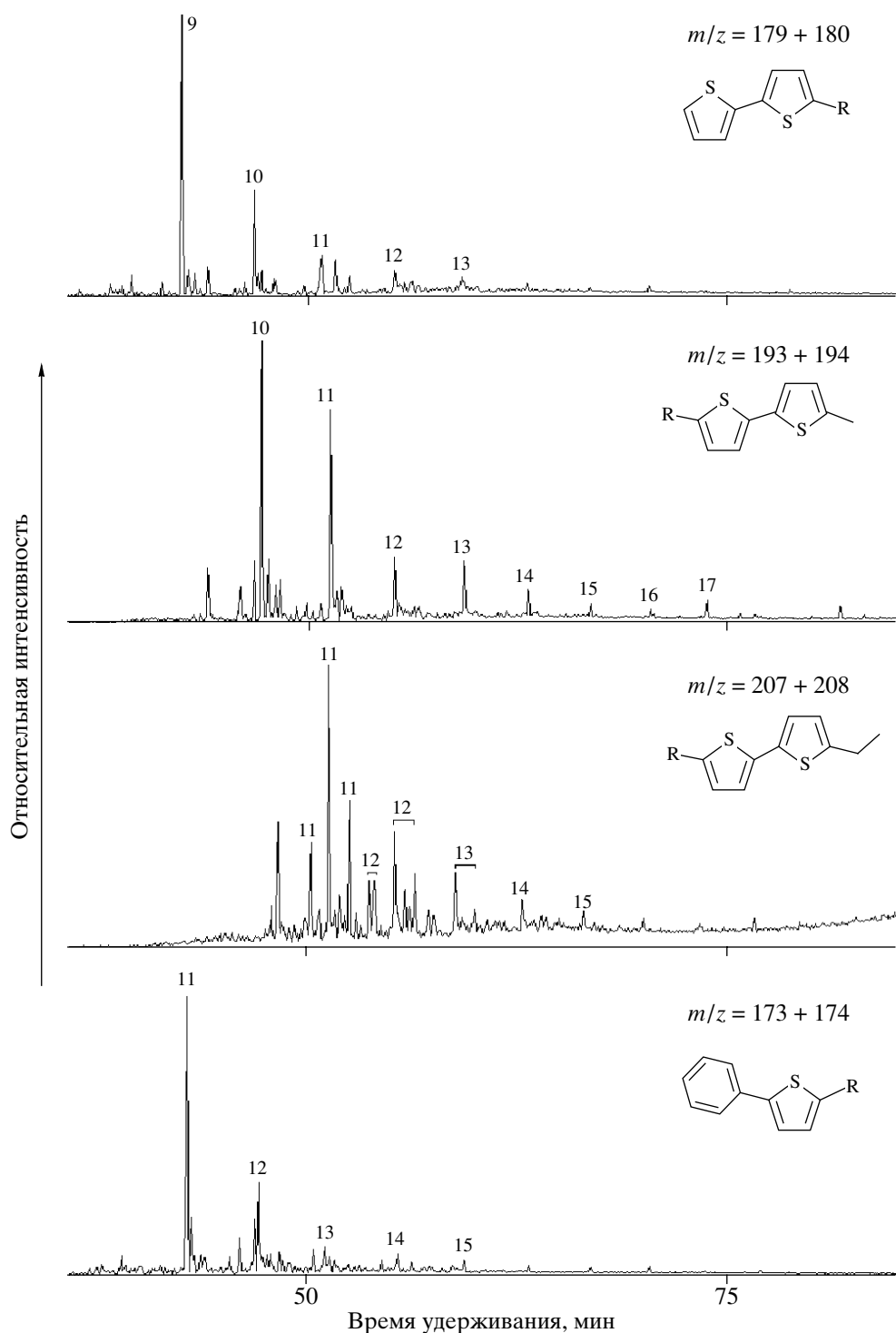


Рис. 6. Масс-фрагментограммы алкилированных дитиофенов, фенилтиофенов и тиенилбензотиофенов ароматической фракции пиролизата керогена В-1/5 ($C_{орг} = 33.55\%$). Номер соответствует числу атомов углерода в молекуле.

n-алканов источник. Очевидно, что предшественники структур *n*-C₂₄ и *n*-C₂₆ имели повышенную склонность к реакциям природного осернения, что и предопределило их особое положение в структуре керогена и битумоида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с ростом $C_{орг}$ наблюдается возрастание тиофенового индекса, а также содержания низкомолекулярных тиофенов типа 2,5-замещения, что указывает на возрастание роли процес-

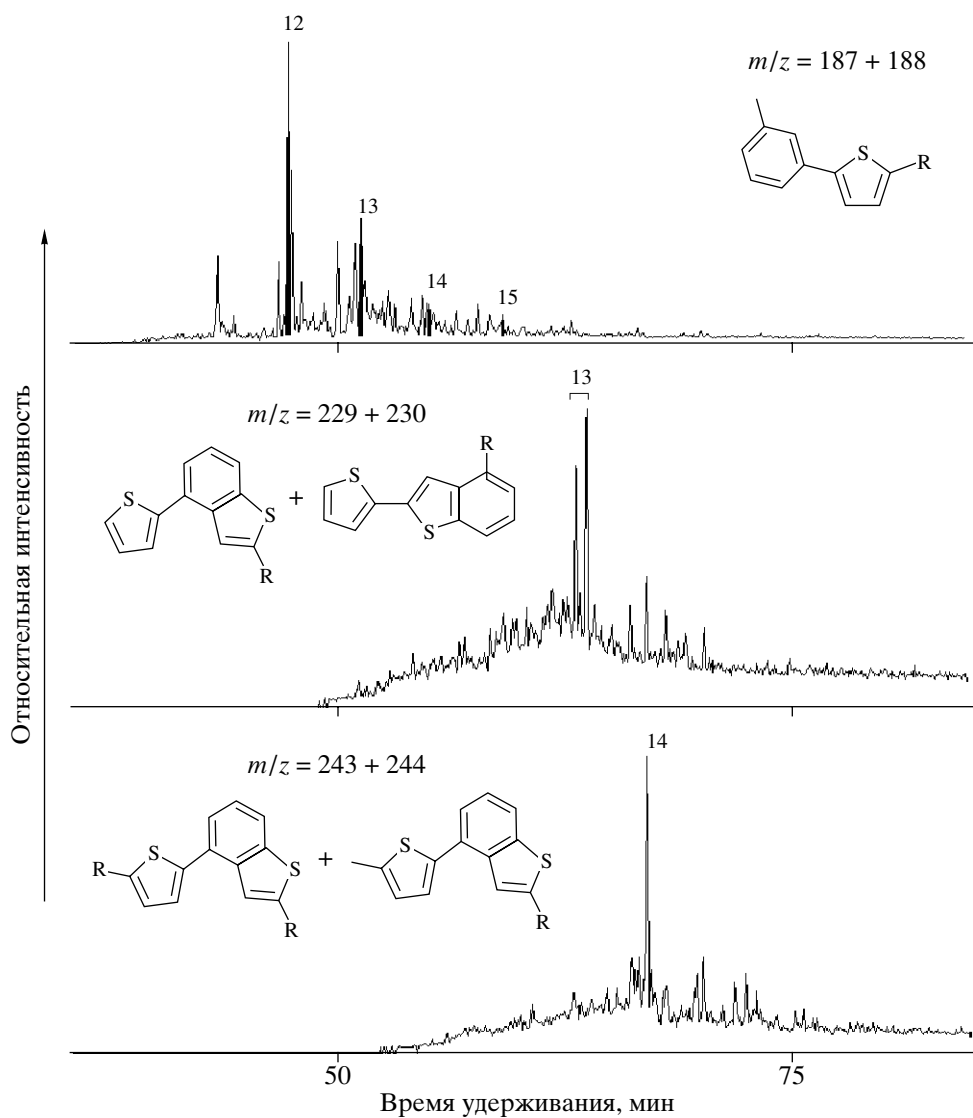


Рис. 6. Продолжение.

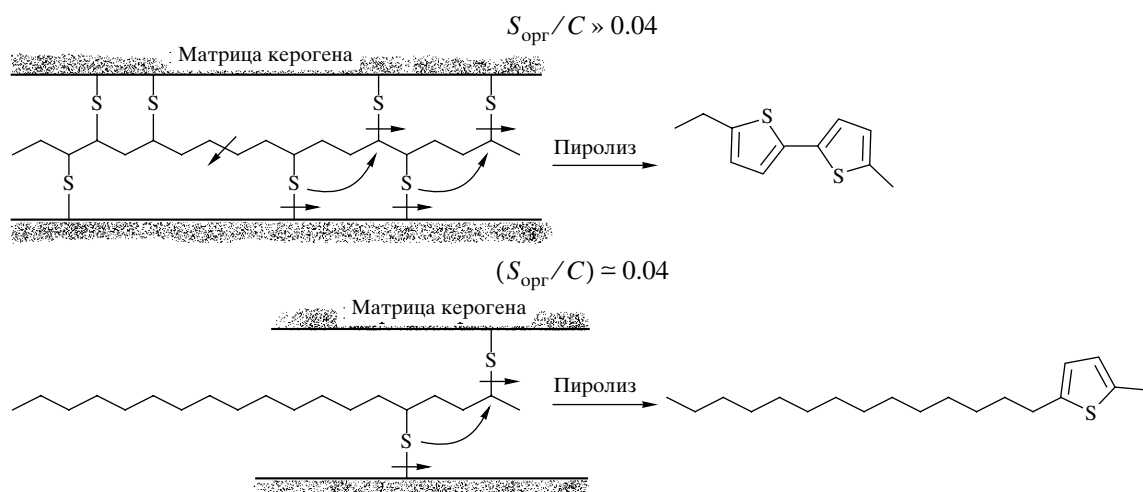


Рис. 7. Гипотетическая схема преобразования серосвязанных липидных фрагментов керогена при пиролизе в зависимости от насыщенности структуры керогена сульфидными мостиками.

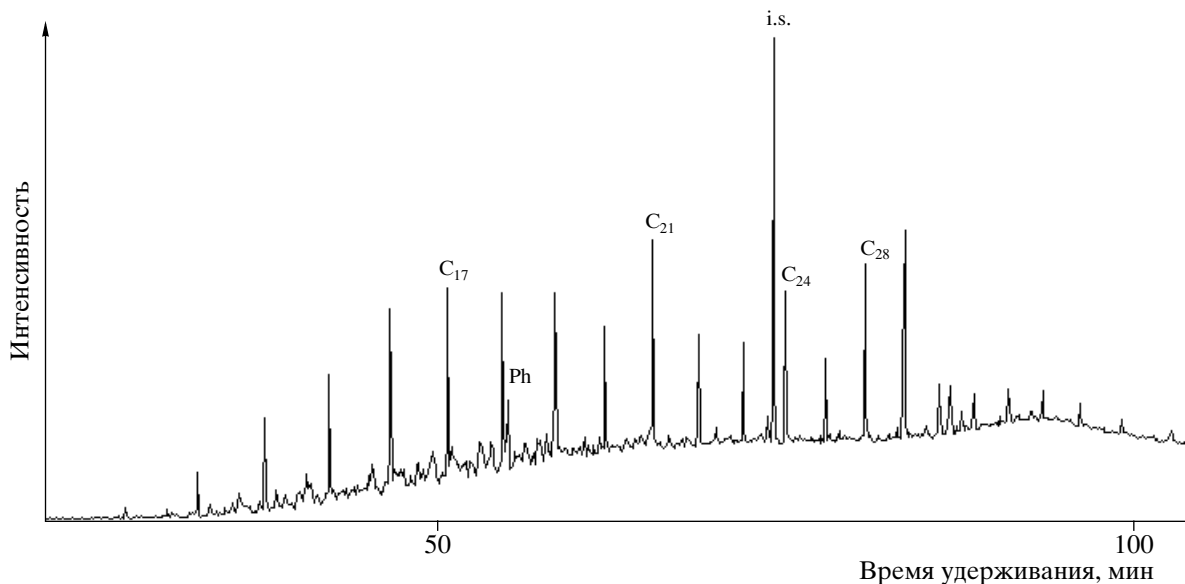


Рис. 8. Масс-хроматограмма продуктов обессеривания полярной фракции пиролизата К-1/3/2 ($C_{\text{орг}} = 20.8\%$), построенная по общему ионному току.

са раннего диагенетического осернения углеводов при накоплении пород, содержащих максимальные концентрации $C_{\text{орг}}$. С ростом $C_{\text{орг}}$ увеличиваются также и абсолютные концентрации сернистых соединений, присутствующих в ароматической фракции пиролизата. Повышенное содержание сернистых соединений в составе ароматической фракции продуктов пиролиза, большой выход УВ при обессеривании полярной фракции битумоида в сочетании с весьма ограниченным содержанием сернистых структур в составе свободной ароматической фракции битумоида указывают на преимущественно межмолекулярное направление внедрения серы в исходные биомолекулы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 02-05-65046.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sinninghe Damste J.S., Rijpstra W.I.C., Kock-van Dalen A.C. et al.* Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989. V. 53. P. 1343.
2. *Sinninghe Damste J.S., de Leeuw J.W., Kock-van Dalen A.C. et al.* The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. I. A study of Rozel Point Oil (USA) // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1987. V. 51. P. 2369.
3. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Тутов В.И.* Гетероароматные компоненты нефти. Н.: Наука, 1983. 240 с.
4. *Kohnen M.E.L., Sinninghe Damste J.S., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W.* Alkylthiophenes as Sensitive Indicators of Palaeoenvironmental Changes. A study of a Cretaceous Oil Shales from Jordan // *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*. ACS Symposium series 429, 1990. P. 444.
5. *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.
6. *Gelin F., Kok M.D., de Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S.* Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina* // *Org. Geochem.*, 1998. V. 29. P. 1837.
7. *Schouten S., van Driel G.B., Sinninghe Damste J.S., de Leeuw J.W.* Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994. V. 58. P. 5111.
8. *de Graaf W., Sinninghe Damste J.S., de Leeuw J.W.* Laboratory simulation of natural sulphurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low-temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol and phytadienes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992. V. 56. P. 4321.
9. *Льюров С.В.* Юрские отложения севера Русской плиты. Екатеринбург, 1996, 176 с.
10. *Бушнев Д.А., Льюров С.В., Бурдельная Н.С.* Свободные и серосвязанные биомаркеры битумоида горючих сланцев Сысольского месторождения // *Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона*. № 3. Сыктывкар, 2000. 104 с.
11. *Бушнев Д.А.* Продукты пиролиза керогена верхней юрской толщи Сысольского сланцевого района // *Литология и полезные ископаемые*. 2001. № 1. С. 96.
12. *Бушнев Д.А., Льюров С.В.* Органическая геохимия юрских отложений Сысольского сланцевого

- го района (Республика Коми) // Геохимия. 2002. № 2. С. 220.
13. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Свободные и серо-связанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 266.
 14. Durand B., Nicaise G. Procedures for kerogen isolation. In: Durand, B. (Ed.), Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks. Technip, Paris. 1980. P. 35.
 15. Orr W.L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils // Org. Geochem., 1986. V. 10. P. 499.
 16. Brassell S.C., Lewis C.A., de Leeuw J.W. et al. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis // Nature. 1986. № 320. P. 160.
 17. de Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. Organic Sulfur Compounds and Other Biomarkers as Indicators of Palaeosalinity // Geochemistry of sulfur in fossil fuels. ACS Symposium series 429, 1990. P. 417.
 18. Fukushima K., Yasukawa M., Muto N. et al. Formation of C₂₀ isoprenoid thiophenes in modern sediments // Org. Geochem. 1992., V. 18. № 1. P. 83.
 19. Hold I.M., Brussee N.J., Schouten S., Sinninghe Damste J.S. Changes in the molecular structure of a Type II-S kerogen (Monterey Formation, U.S.A.) during sequential chemical degradation // Org. Geochem., 1998. V. 29. № 5-7. P. 1403.
 20. Eglinton T.I., Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.W. Rapid estimation of the organic sulphur content of kerogens, coals and asphaltenes by pyrolysis-gas chromatography // Fuel. 1990. № 69. P. 1394.
 21. van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Köster J., Sinninghe Damste J.S. Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998. V. 62. P. 3259.
 22. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
 23. Ellis L., Fisher S.J., Singh R.K. et al. Identification of alkenylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerogen aromatic moieties with various binding sites // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 651.
 24. van Kaam-Peters H.M.E., Sinninghe Damste J.S. Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: palaeoenvironmental implications // Org. Geochem. 1997. V. 27. P. 371.
 25. Riboulleau A., Derenne S., Sarret G. et al. Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform) // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 1641.
 26. Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L., Horsfield B. Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolyzates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis // Org. Geochem., 1998. V. 29. P. 1891.