

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА ОЧКИ (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ) ПО ДАННЫМ ПИРОЛИЗА

© 2015 г. В. Н. Меленевский*, Г. А. Леонова**, В. А. Бобров**,
В. А. Каширцев*, С. К. Кривоногов **,***

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

**Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. академ. Коптюга, 3
e-mail: vmelenevsky@yandex.ru

***Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 06.08.2013 г.
Принята к печати 15.07.2014 г.

Исследованы трансформации органического вещества (ОВ) голоценовых осадков озера Очки (южное побережье озера Байкал) на ранних этапах диагенеза пиролитическими методами в вариантах Рок Эвал (RE-пиролиз) и хромато-масс-спектрометрии (Пир-ХМС). Проанализировано ОВ озерных отложений и их основных продуцентов – фитопланктона и зоопланктона. Данные о распределении углеводородов-биомаркеров в осадках свидетельствуют о постоянном привносе терригенного ОВ и переработке отложенного ОВ микроорганизмами. Из анализа молекулярного состава пиролизатов сделано предположение о резкой смене условий седиментации в верхней части осадков (0–60 см). Показано, что образование макромолекулярной алифатической структуры керогена начинается на самых ранних стадиях диагенеза в слое неконсолидированного осадка.

Ключевые слова: современные осадки, диагенез, органическое вещество, пиролиз, углеводороды-биомаркеры.

DOI: 10.7868/S0016752515080051

ВВЕДЕНИЕ

В озерах накапливается много органического вещества (ОВ), являющегося продуктом жизнедеятельности и остатками озерной биоты и сносимого с окружающих территорий. На состав исходного ОВ влияют природные изменения окружающей среды и антропогенные воздействия. Содержание ОВ в современных озерных осадках обычно невысоко, однако при благоприятных условиях образуются органогенные отложения – сапропели, концентрация ОВ в которых может достигать десятков процентов (Веселовский, 1951). Считается, что сапропели, накапливавшиеся в прошлые геологические эпохи, пройдя стадию диагенеза, внесли значительный вклад в формирование залежей углей и горючих сланцев (Веселовский, 1951). Диагенез ОВ начинается с момента его захоронения и заканчивается в интервале глубин 0.5–1 км в зависимости от особенностей седиментационного бассейна (Тиссо и Вельте, 1981). Ко времени завершения диагенеза основным компонентом ОВ становит-

ся кероген. Современные озера являются удобным объектом для изучения состава сапропелей, разложения живого вещества и преобразований ОВ в процессе накопления, захоронения и раннего диагенеза осадка.

Одним из главных факторов преобразования ОВ на ранних этапах диагенеза является его ферментативная переработка микроорганизмами. Из биохимических составляющих ОВ наименее устойчивыми являются белки. Далее по устойчивости следуют углеводы, лигнин и липиды. Сохранность отдельных химических компонентов определяются их структурой. Так, обычно, длинноцепочечные и изпреноидные *n*-алканы изменяются в меньшей степени, чем кислород- и азотсодержащие функциональные группировки или ненасыщенные углерод-углеродные связи (Meiers and Ishiwatari, 1993; Meiers, 2003, McKirdy et al., 2010). В ОВ сапропелей присутствует ряд биологических маркеров (споропыльцевые комплексы) и хемофосфилий (реликтовые углеводороды), из соотношения которых могут быть получены параметры, используемые для па-

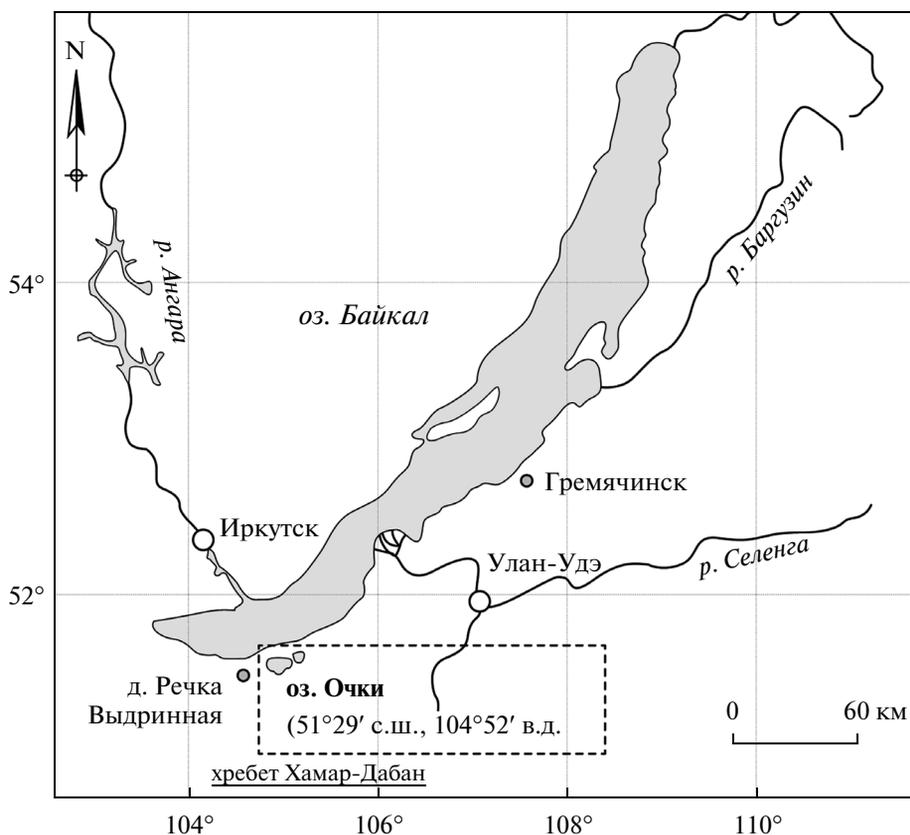


Рис. 1. Расположение оз. Очки.

леоэкологических и палеогеографических реконструкций (Peters et al., 2005).

Несмотря на значительную изученность процессов преобразования ОВ озер в других частях света (Meysers and Ishiwatari, 1993; Meysers, 1997; Meysers, 2003), сибирский регион с его специфическим резко континентальным климатом, мерзлотой и подчиненными им биотическими компонентами остается практически не исследованным. Органическая геохимия осадков изучалась в палеоклиматическом ключе в долгоживущих озерах Байкала и Хубсугул (Tani et al., 2002; Tani et al., 2009), а также в сапропелевом озере Котокель (Ishiwatari et al., 2009). Поэтому рассмотрение сибирских озер с позиций преобразования ОВ является актуальным.

Проведенное нами в 2006–2008 гг. комплексное изучение ультрапресного сапропелевого озера Очки (южное побережье Байкала) и его окрестностей дало высококачественные керны озерных отложений, для которых были получены палеонтологические и геохимические характеристики¹. В данной работе

¹ Результаты комплексного исследования осадков озера Очки изложены в работе Леонова и др. (2015). “Биогеохимические особенности формирования элементного состава сапропеля в ультрапресном озере Очки (Южное Прибайкалье)” представленной для опубликования в журнале “Геология и геофизика”.

мы представляем результаты изучения процессов диагенеза ОВ в осадках озера Очки методами органической геохимии на молекулярном уровне.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Озеро Очки расположено на южном побережье оз. Байкал в правобережной части р. Выдринная (51°29'56" с.ш., 104°52'78" в.д.) (рис. 1). Оно занимает понижение в рельефе моренной возвышенности у подножия хребта Хамар-Дабан. Озерная котловина имеет размер 400 × 200 м и сложную форму – состоит из двух впадин, разделенных перемычкой, из-за чего озеро и получило свое название. Водосборный бассейн озера очень незначителен. Питание озера преимущественно атмосферное. Озеро окружено густым смешанным лесом. Глубина оз. Очки около 3 м, мощность осадков около 3.2 м. В соседнем понижении рельефа расположено верховое болото Выдринское с мощностью торфа 4.5 м, которое формировалось одновременно с оз. Очки (Леонова и Бобров, 2012). Образование озера или болота в понижениях моренного рельефа зависит от местных условий водного питания и заполнения котловин осадками.

Берега озера представляют торфяные сплавины из слоя бриевых и сфагновых мхов и остатков прибрежной и береговой растительности. Основными

источниками автохтонного ОВ в озере являются фитопланктон (*Chrysophyta*), дающий обильную биомассу осенью, и зоопланктон (*Cladocera* и *Copepoda*), в массе развивающийся в летнее время. Вклад водных макрофитов (рдест нитевидный и кувшинка белая), произрастающих в прибрежной части озера, незначителен. Наряду с автохтонным ОВ в озеро поступает аллохтонный материал сплавин — в основном стебли мхов, остатки которых встречаются во всей толще озерных отложений, и другая терригенная органика.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами исследовались пробы фито- и зоопланктона и озерные осадки. Планктон собирали с помощью малой стандартной планктонной сети Джели с диаметром ячеи 73 мкм. Пробы сушили в мешочках из капронового газа в защищенном от солнечного света проветриваемом помещении до воздушно-сухого состояния (Абакумов, 1983). В лабораторных условиях пробы гомогенизировали — растирали в агатовой ступке.

Осадки были получены в 2008 г. в центральной части озера методом вибрационного бурения с помощью модифицированного пробоотборника Ливингстона диаметром 7.5 см. Ненарушенная колонка керна вскрыла сапропелевый слой мощностью 3.2 м и подстилающую морену. Радиоуглеродное датирование показало голоценовый возраст осадков около 11 тыс лет (Бобров и др., 2010).

ОВ современных осадков гетерогенно и является смесью отмерших организмов и химических продуктов их разложения. Традиционные методы его анализа требуют трудоемкой пробоподготовки; это — кислотный и основной гидролиз, экстракция, хроматография экстрактов, очистка и т.д. (Poigier et al., 2003). В нашем исследовании использовались менее трудоемкие пиролитические методы

Метод пиролиза в варианте RE-пиролиз был разработан для диагностики нефтематеринских пород (Тиссо и Вельте, 1981). Пиролиз проводился нами на анализаторе SR Analyzer, Humble Instr. Inc.™ (США). Исследуемые пробы ступенчато нагревались в токе гелия по температурной программе: на первой ступени при изотерме $T = 250^{\circ}\text{C}$ (3 мин), далее со скоростью $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 650°C с последующей минутной выдержкой при этой температуре. Поток газа из реактора поступал на пламенно-ионизационный датчик, который регистрировал только углеводородную составляющую в нем. Углеводороды (УВ), выделявшиеся на первой (низкотемпературной) ступени (пик S_1 на графиках), соответствуют газообразным и жидким УВ, находящимся в породе в свободном или адсорбированном состоянии. Углеводороды, выделявшиеся при температурах выше $380\text{--}400^{\circ}\text{C}$ (пик S_2 на графиках), соответствуют продуктам разложения керогена. Последние характеризуют остаточный,

нереализованный в природных условиях, нефтегенерационный потенциал ОВ или водородный индекс (HI), измеряемый в мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Температура, отвечающая максимальной скорости выделения УВ ($T_{\text{макс}}$), является параметром зрелости или катагенетической преобразованности ОВ. Благодаря своей простоте и надежности в последнее время он стал широко использоваться для исследования незрелого ОВ в образцах почв, современных озерных и морских осадков (Disnar et al., 2003). Нами вместо $T_{\text{макс}}$ использовалась фактическая температура вблизи тигля при максимальной скорости выделения УВ, обозначаемая на пирограммах как $T_{\text{пик}}$. Это было сделано для сопоставимости литературных данных, полученных на приборах, отличных от Rock Eval, использовавшихся (Disnar et al., 2003).

Основным методом изучения молекулярного состава протокерогена является пиролиз в варианте хромато-масс-спектрометрии (флеш-пиролиз, Пир-ХМС) при температурах выше 600°C с последующим хромато-масс-спектральным анализом образовавшихся продуктов. Анализ зоопланктона и неконсолидированного осадка осуществлялся нами в режиме последовательного прогрева: на первой ступени при 330°C проводился термодесорбция УВ и хромато-масс-спектрометрический анализ термодесорбата. Термодесорбат включает в себя соединения, исходно присутствующие в пробе в свободном состоянии, в частности, липиды, и продукты разложения при этой температуре лабильных компонентов белково-углеводно-лигнинных веществ (пик S'_1 на графиках) (Josteur-Montrozier and Robin, 1988). После этого проводился повторный прогрев остатков пробы при 610°C и анализ пиролизата. Состав высокотемпературных продуктов пиролизата соответствует крекингу “остаточной” макромолекулярной структуры керогена. Пиролиз проб фитопланктона проводился только при этой температуре, поскольку основное разложение для него происходит в низкотемпературной области. Идентификация соединений проводилась с использованием библиотечных баз данных (NIST) масс-спектров и времен удерживания (Ralph and Hatfield, 1991; Stankiewicz et al, 1997).

Невозможность полного молекулярного анализа сложной смеси методом Пир-ХМС компенсируется получением общей картины молекулярного состава пиролизата по основным соединениям и количественному соотношению компонентов, выделяющихся в низко- и высокотемпературных фракциях.

Общее содержание ОВ определялась в пробах осадков, высушенных до абсолютно-сухого состояния при 105°C и прокаленных в муфельной печи при 450°C (Карякин и Грибовская, 1979). Содержание ОВ находили как потерю веса при прокаливании, а элементный состав ОВ определяли на элементном анализаторе Carlo Erba Instr. (Италия).

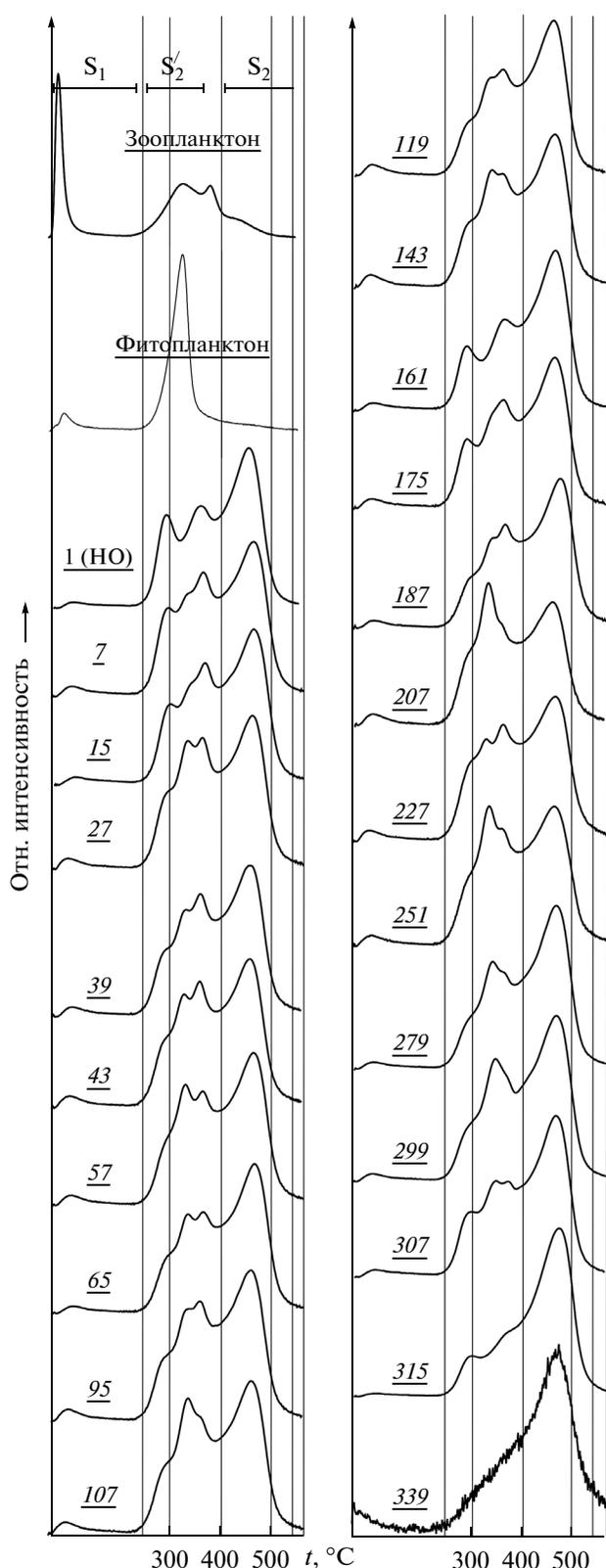


Рис. 2. Пирограммы зоопланктона, фитопланктона и образцов осадков оз. Очки. Цифры на пирограммах соответствуют глубинам проанализированных образцов, НО – неконсолидированный осадок, по оси ординат показана интенсивность сигнала пламенно-ионизационного датчика, нормализованная при температуре максимальной скорости выделения УВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

РЕ-пиролиз. Результаты анализа зоопланктона, фитопланктона и осадков озера Очки приведены на рис. 2. Пирограмма зоопланктона является суперпозицией трех пиков: низкотемпературного S_1 с $T_{\text{пик}} < 250^\circ\text{C}$, промежуточного (S_2') с двумя частично разделенными пиками и высокотемпературного S_2 , лежащего на правом крыле промежуточного пика при $T_{\text{пик}} \approx 440^\circ\text{C}$. Фитопланктон представлен в основном промежуточным пиком S_2' от разложения термолабильных компонентов ОВ.

В пирограммах осадков, начиная с неконсолидированного, явно видно преобладание высокотемпературного “керогенового” пика с $T_{\text{пик}} \approx 460^\circ\text{C}$ до глубины 307 см. Доля УВ, выделяющихся в этом пике, относительно суммарного их количества остается примерно постоянной до глубины 279 см; ниже она растет. Этот рост отвечает уменьшению содержания в составе ОВ лабильных, менее устойчивых соединений, а, следовательно, увеличению степени его диагенетической преобразованности (Меленевский и др., 2011).

Содержание ОВ довольно постоянно в интервале 0–250 см и составляет около 80% (рис. 3а), однако данные пиролиза и элементного анализа показывают его качественные изменения (рис. 3б, в). Известно (Тиссо и Вельте, 1981), что величина водородного индекса ОВ определяется содержанием водорода в его составе: чем больше водорода, а, следовательно, выше отношение Н/С, тем больше значение НІ, характеризующее, таким образом, окисленность/восстановленность ОВ. Наиболее окисленное ОВ в основании слоя сапропеля (339 см). Это может быть обусловлено как окислительными условиями осадконакопления, так и процессами окисления в ходе раннего диагенеза, например, контактом с аэрированными подземными водами.

Пир-ХМС. Хроматограммы по общему ионному току зоопланктона, фитопланктона, и образцов осадков представлены на рис. 4–6. Расшифровка основных пиков приведена в табл. 1–3.

В термодесорбате зоопланктона (рис. 4а, табл. 1) преобладает неопределенный изомер диен-холестана (пик 2I). В меньших количествах присутствуют карбоновые кислоты (ЖКС16, ЖКС18:0, ЖКС18:1). Гопаны и *n*-алканы в аналитически определяемых количествах не найдены. Среди остальных соединений доминируют азотистые соединения различного состава (табл. 1), структуры которых представлены на рисунке 4а. Идентифицированы члены гомологического ряда индолов (пики 4, 5), алкилнитрилов (четные) (10, 12, 12а, 13), алкил-амидов (четные) (14–15, 17, 18) состава C_{16} – C_{22} с максимумом в молекулярно-массовом распределении на C_{16} – C_{18} .

В пиролизате зоопланктона (рис. 4б) преобладают низкомолекулярные продукты крекинга: то-

Таблица 1. Соединения, идентифицированные в термодесорбатах и пиролизате зоопланктона

Пики ^{а)}	Соединения	Термодесорбат	m/z ^{б)}	Формула	Пики	Соединения	Пиролизат	m/z	Формула
Фе	4-метилфенол		94, 66	C ₆ H ₆ O	Б1	Толуол		91	C ₇ H ₈
Фе1	Фенол,		107, 77	C ₇ H ₈ O	26	3-метилпирридин		93	C ₆ H ₇ N
1	2,5-пирролидин, ди-он		99, 56	C ₄ H ₅ NO ₂	27	3-метилпиррол		80	C ₃ H ₇ N
2	Фенилпропаненинитрил		91, 131	C ₉ H ₉ N	Б2	p-ксилен		91, 106	C ₈ H ₁₀
3	2,3-дигидробензофуран		120, 91	C ₈ H ₈ O	Б2	o-ксилен		91, 107	C ₈ H ₁₀
4	Индол		117, 90	C ₈ H ₇ N	28	Стирол		78, 104	C ₈ H ₈
5	Метиллиндол		130	C ₉ H ₉ N	29	Диметилпиррол		94	C ₆ H ₉ N
6	Пиридин, 4-фенил		155	C ₁₁ H ₉ N	30	1,2-диазин		80	C ₄ H ₄ N ₂
7	2,4,6-триметилбензонитрил		130	C ₁₀ H ₁₁ N	29a	Диметилпиррол		94	C ₆ H ₉ N
8	Тетраметилгидрохинон		166, 151	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	31	Метилэтилпиррол		94, 80	C ₆ H ₉ N
9	3-(1-пирролидинилметил)-гексаненинитрил		138, 178	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	Б3	2-пропенилбензол		117	C ₉ H ₁₀
10	Гексаканенинитрил		97, 110	C ₁₆ H ₃₁ N	Б3	Пропилбензол		91, 120	C ₉ H ₁₂
11	2,3,7,8- тетрагидро-1Н,6Н- дипирроло[1,2-а;1',2'd] пиазин5,10-диэтокси		70, 194	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	Б3	Метилэтилбензол		91, 120	C ₉ H ₁₂
ЖКС16:0 ^{в)}	n-гексадекановая кислота		43, 73	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Б3	Триметилбензол		105, 120	C ₉ H ₁₂
12	Олеанитрил		122, 136	C ₁₈ H ₃₃ N	32	Гептанонитрил		82, 41	C ₇ H ₁₃ N
12a	Олеанитрил		122, 136	C ₁₈ H ₃₃ N	Фе	Фенол		94	C ₆ H ₆ O
13	Октадеканинитрил		97, 110	C ₁₈ H ₃₅ N	33	Метилэтилпиррол		94, 109	C ₇ H ₁₁ N
ЖКС18:1 ^{г)}	Олеиновая кислота		69, 83	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	34	3-метилбицикло [2.2.1] гептан-2-карбальдегид		94, 120	C ₉ H ₁₄ O
ЖКС18:0	n-октадекановая кислота		73, 284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	35	Индан		117	C ₉ H ₁₀
14	Гексадеканамид		59, 72	C ₁₆ H ₃₃ NO	36	Октанонитрил		82, 96	C ₈ H ₁₅ N
15a	Октадеценамид		59, 72	C ₁₈ H ₃₅ NO	Фе1	Метилфенол		107, 108	C ₇ H ₈ O
15b	Октадеценамид		59, 72	C ₁₈ H ₃₅ NO	37	1-метилинден		115, 130	C ₁₀ H ₁₀
15	Октадеканамид		59, 72	C ₁₈ H ₃₇ NO	Фе2	Этилфенол		107, 122	C ₈ H ₁₀ O
16	1-(1-оксооктадецил)-пирролидид		113, 126	C ₂₂ H ₄₃ NO	Фе2	Этилфенол		107, 122	C ₈ H ₁₀ O
17	Эйкосанамид		59, 72	C ₂₀ H ₄₁ NO	БФ2	Диметилбензофуран		145, 146, 131	C ₁₀ H ₁₀ O
18	Докосанамид		59, 72	C ₂₂ H ₄₅ NO	Фе3	Метилэтилфенол		121, 136	C ₉ H ₁₂ O
19	Холестен		215, 370	C ₂₇ H ₄₆	Фе3	Метилэтилфенол		121, 136	C ₉ H ₁₂ O
20	Холеста-диен		213, 368	C ₂₇ H ₄₄	Фе4	2-этилдиметилфенол		135, 150	C ₁₀ H ₁₄ O
21	Холеста-3,5-диен		147, 255, 368	C ₂₇ H ₄₄	38	N-(1,3-диметил-1Н-5-пиазол)ацетамид		111, 153	C ₇ H ₁₁ N ₃ O
22	Эргостата-4,22-диен		147, 367, 382	C ₂₈ H ₄₆	39	Диметилнафталин		141, 156	C ₁₂ H ₁₂
23	Стигмастан-3,5,22-триен		255, 394	C ₂₉ H ₄₆	40	Диметилнафталин		141, 156	C ₁₂ H ₁₂
24	Стигмастан-диен		28	C ₂₉ H ₄₈	41	2-циклогексилпирридин		84	C ₁₀ H ₂₁ N
25	Холестерол		275, 386	C ₂₇ H ₄₆ O	42	5,6,7-триметилндол		144, 159	C ₁₁ H ₁₃ N
V	Витамин E		165, 430	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	Пр1	Пристен I		55	C ₁₉ H ₃₆

а) Обозначения пиков соответствует таковым на рис. 4.

б) Основные осколочные ионы.

в) Насыщенная жирная кислота с числом атомов углерода в молекуле 16.

г) Мононенасыщенная жирная кислота с.

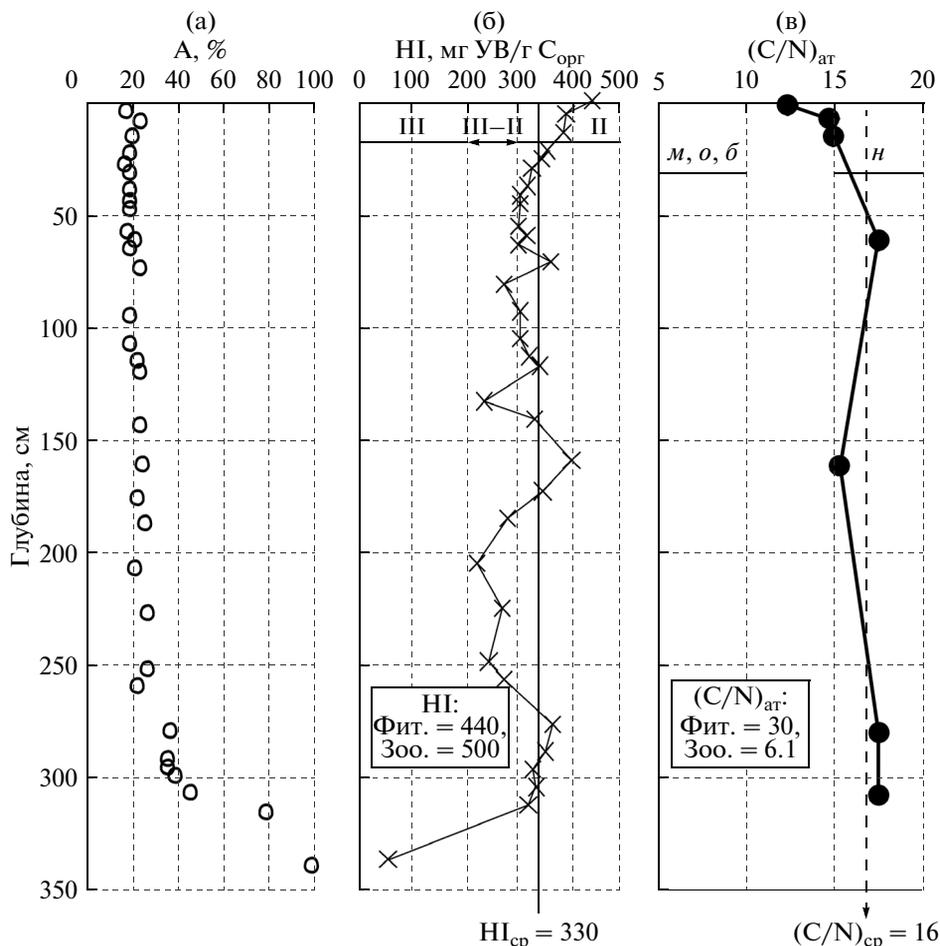


Рис. 3. Изменение зольности (а), водородного индекса (НІ) (б) и атомного отношения $(C/N)_{ат}$ (в) в осадках озера Очки. НІ рассчитан по формуле $НІ = \Sigma УВ \times 100 / C_{орг}$, где $\Sigma УВ$ – суммарное количество пиролизических УВ ($S_1 + S_2^1 + S_2$) (мг УВ/г породы); $(C/N)_{ат}$ рассчитано по данным элементного анализа; на графиках (б) и (в) приведены значения величин НІ и $(C/N)_{ат}$ для фито- и зоопланктона, а также их средние значения для осадка; на графике (в) пунктирными линиями показаны по данным (Lamb et al., 2006) – верхняя и нижняя граница значений $(C/N)_{ат}$ для ОВ морского (м), озерного (о), бактериального (б) генезиса и наземной растительности (н), соответственно.

луол (пик Б1), сопоставимый по интенсивности пиков с пиком холестадиена в термодесорбате. Далее в порядке уменьшения интенсивности пиков следуют стирол (28), фенолметил (Фе1), *p*-ксилен (Б2) и дублеты – *n*-алкан/алкенов, образующие гомологический ряд в интервале C_9 – C_{27} с максимумом в распределении на n - C_{15} (рис. 4в), а также непредельный изопреноидный УВ пристен (Пр 1). Также идентифицированы соединения бензолов С3 (Б3); пирролов С1 (пик 27), С2 (пики 29, 29а, 31), С3 (пик 33); фенолов С0 (Фе), С1 (Фе1), С2 (Фе2), С3 (Фе3), С4 (Фе4); алкил-нитрилов (32, 36, 10, 13), алкиламидов (14, 15, 18); инданов С0 (35), инденов С1

(37); индолов С0 (4), С1 (5), С3 (42); нафталинов С2 (39, 40).

Нами было рассчитано отношение интенсивностей ($I_{ГД}/I_{П}$) для отдельных соединений, присутствующих в обеих температурных фракциях. Расчет проводился по интенсивностям пиков характеристических ионов для данного соединения. Отношения оказались равными для нитрилов 2 : 1, амидов – 3 : 1, диен-стеранов – 8 : 1.

В пиролизате фитопланктона (рис. 5, табл. 2) наиболее распространены низкомолекулярные кислородсодержащие соединения фуранметил (Ф1), фурфурол (5), фурфуролметил (9) и средне-

Рис. 4. Масс-хроматограммы по общему ионному току (ОИТ) продуктов пиролиза зоопланктона: а – при 330°C, б – при 610°C (последовательного нагрева этой же пробы); в – масс-фрагментограмма по ионному току *n*-алканов (m/z 85). Обозначения: номера и буквенная идентификация пиков приведена в соответствии с табл. 1, шкала интенсивности ионного тока масс-спектрометра на масс-хроматограммах приведена в условных единицах.

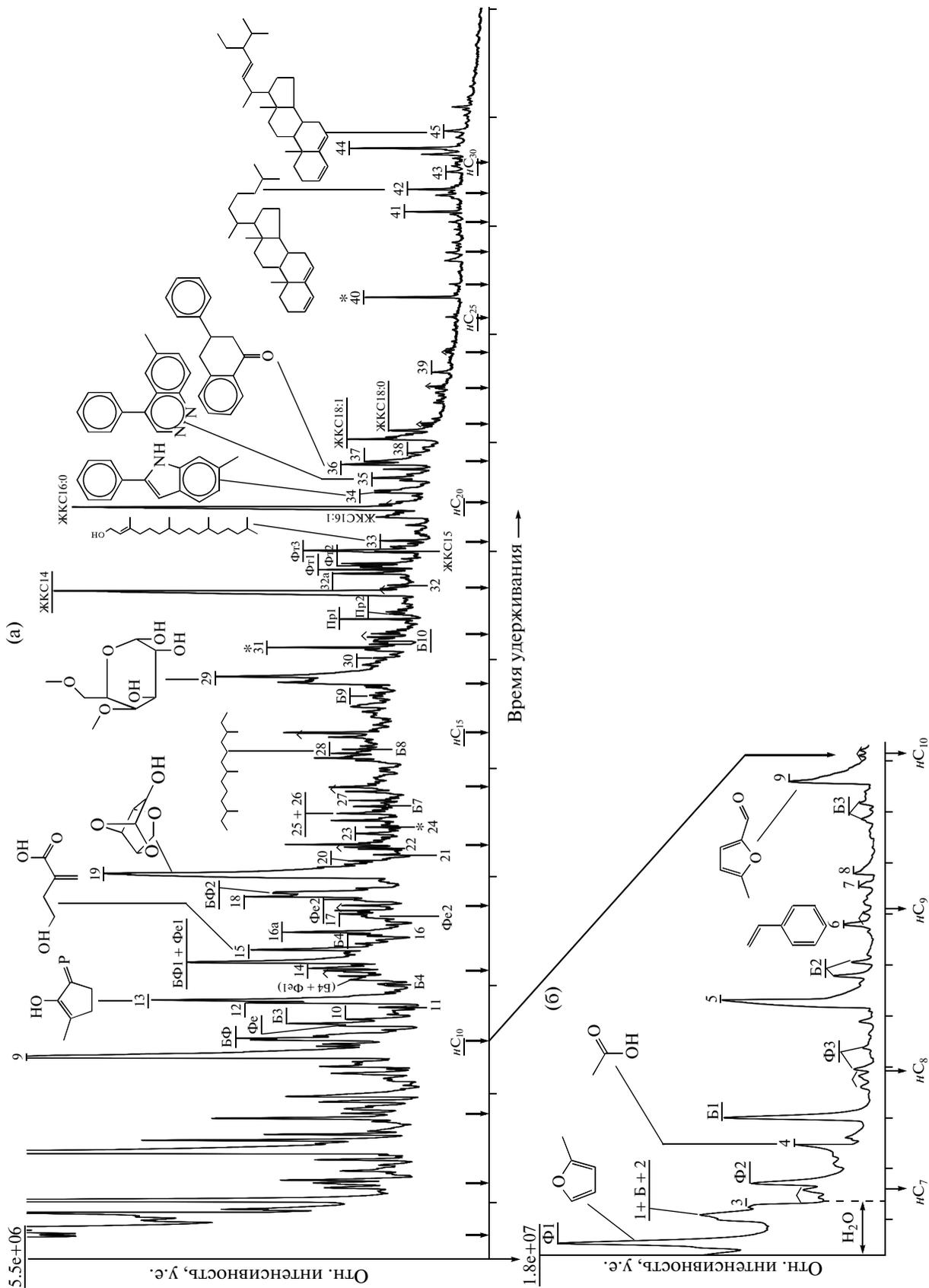


Рис. 5. Масс-хроматограмма по ОИТ продуктов пиролиза фитопланктона при 610°C (а), врезка низкомолекулярного участка масс-хроматограммы (б). Обозначения: вертикальными стрелками на оси абсцисс показаны метки времени выхода *n*-алканов, номера и буквенная идентификация пиков приведена в соответствии с табл. 2.

Таблица 2. Соединения, идентифицированные в продуктах флеш-пиролиза фитопланктона (610°C)

Пики ^{а)}	Соединения	<i>m/z</i> ^{б)}	Формула	Пики	Соединения	<i>m/z</i>	Формула
Ф1	2-метилфуран	82	C ₅ H ₆ O	21	2,2'-метиленбис[5-метил]фуран	176	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
1	Метилбутанал	44	C ₅ H ₁₀ O	22	7-метилб-тридецен	69	C ₁₄ H ₂₈
Б	Бензол	78	C ₆ H ₆	23	3,3-диметилинданон	145	C ₁₁ H ₁₂ O
2	Метилбутанал	57	C ₅ H ₁₀ O	24	Додекаметилциклогексасилоксан	341	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆
3	3-бутен-2-он, 3-метил	43	C ₅ H ₈ O	25	Фенилциклопропаненирил	171, 129	C ₁₂ H ₁₃ N
Ф2	2,5-диметилфуран	96	C ₆ H ₈ O	26	2-(1,1-диметилэтил)-циклогексаксакарбоновая кислота	57, 129	C ₁₁ H ₂₀ O ₂
4	Уксусная кислота	43	C ₂ H ₄ O ₂	Б7	Гептилбензол	91	C ₁₃ H ₂₀
Б1	Толуол	91	C ₇ H ₈	27	2,6,10-триметилдодекан	71	C ₁₅ H ₃₂
Ф3	2-этил-5-метилфуран	95	C ₇ H ₁₀ O	28	3,7,11-триметилтридекан	71	C ₁₆ H ₃₄
Ф3	2,3,5-триметилфуран	110	C ₇ H ₁₀ O	Б8	Октилбензол	91	C ₁₄ H ₂₂
5	Фурфурол	39	C ₅ H ₄ O ₂	Б9	Нонилбензол	91	C ₁₅ H ₂₄
Б2	Этилбензол	91	C ₈ H ₁₀	29	4,6-ди-О-метил-α d-галактоза	71, 87	C ₈ H ₁₆ O ₆
Б2	Ксилен	91	C ₈ H ₁₀	30	2,6,10-триметилпентадекан	57	C ₁₈ H ₃₈
6	Стирол	104	C ₈ H ₈	31*	Гексадекаметилциклооктасилоксан	355	C ₁₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈
7	2-метилциклопентен-1-он	67	C ₆ H ₈ O	Б10	Децилбензол	92	C ₁₆ H ₂₆
8	2-ацетилфуран	95	C ₆ H ₆ O ₂	Б10	1-метилнонилбензол	105	C ₁₆ H ₂₆
Б3	Пропилбензол	91	C ₉ H ₁₂	Пр1	Пристен I	55	C ₁₉ H ₃₈
Б3	Метилэтилбензол	91	C ₉ H ₁₂	Пр2	Пристен II	55	C ₁₉ H ₃₈
9	5-метилфурфурол	110	C ₆ H ₆ O ₂	ЖКС14	<i>n</i> -тетрадекановая кислота	60, 73	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
БФ	Бензофуран	118	C ₈ H ₆ O	32	1,2-дифенил-2-пропен-1-он	105	C ₁₅ H ₁₂ O
Фе	Фенол	94	C ₆ H ₆ O	32а	Дифенилэтанди-он	105	C ₁₄ H ₁₀ O ₂
Б3	1,2,3-триметилбензол	105	C ₉ H ₁₂	Фт1	Фитадиен 1	55	C ₂₀ H ₃₈
10	1-пропенилбензол	117	C ₉ H ₁₀	ЖКС15	Пентадекановая кислота	43	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
11	Инден	115	C ₉ H ₈	Фт2	Фитадиен 2	55	C ₂₀ H ₃₈
12	Бензолацетальдегид	91	C ₈ H ₈ O	Фт3	Фитадиен 3	55	C ₂₀ H ₃₈
13	Циклотен	112	C ₆ H ₈ O ₂	33	3,7,11,15-тетра-2-гексадецен-1-ол	81, 123	C ₂₀ H ₄₀ O
Б4	2-этил-р-ксилен	119	C ₁₀ H ₁₄	ЖКС16:1	Гексадеценная кислота	55	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Б4	Этилдиметилбензол	119	C ₁₀ H ₁₄	ЖКС16:0	<i>n</i> -гексадекановая кислота	73	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Фе1	Метилфенол	79	C ₇ H ₈ O	34	6-метил-2-фенилиндол	207	C ₁₅ H ₁₃ N
14	2,5-диметил-4-гидрокси-3(2H)-фуранон	43	C ₆ H ₈ O ₃	35	6-метил-3-фенилциннолин	220	C ₁₅ H ₁₂ N ₂
БФ1	2-метилбензофуран	103	C ₉ H ₈ O	36	2-нафталин-он, 3,4-дигидро-3-фенил	118	C ₁₆ H ₁₄ O
Фе1	Метилфенол	77	C ₇ H ₈ O	37	2-пропен-1-он, 3-гидрокси-1,3-дифенил	105	C ₁₅ H ₁₂ O ₂
15	4-гидрокси-2-метилбутановая кислота	68	C ₅ H ₈ O ₃	38	2-бензилнафталин	218	C ₁₇ H ₁₄
16		115	C ₁₀ H ₁₀	ЖКС18:1	9-октадеценная кислота	55	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Б4	Тетраметилбензол	119	C ₁₀ H ₁₄	ЖКС18:0	<i>n</i> -октадекановая кислота	73	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
16а	Метилинден	115	C ₁₀ H ₁₀	39	2-этилгексил транс-4-метоксициннамат	178	C ₁₈ H ₂₆ O ₃
Фе2	Диметилфенол	107	C ₈ H ₁₀ O	40*	<i>bis</i> (2-этилгексил) фталат	149	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
17	2-(2-фуранметил)-5-метилфуран	162	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	41	Сквален	69	C ₃₀ H ₅₀
Фе2	Диметилфенол	107	C ₈ H ₁₀ O	42	Холеста-3,5-диен	213	C ₂₇ H ₄₄
18	2,6-диметилундекан	57	C ₁₃ H ₂₈	43	<i>p</i> -тетрафенил	306	C ₂₄ H ₁₈
БФ2	4,7-диметилбензофуран	146	C ₁₀ H ₁₀ O	44	Стигмастан-3,5,22-триен	255	C ₂₉ H ₄₆
19	1,4:3,6-диангидро-α-d-глюкопираноза	69	C ₆ H ₈ O ₄	45	Стигмастан-3,5-диен	43	C ₂₉ H ₄₈
20	6-этилундекан	57	C ₁₃ H ₂₈				

а) Обозначения пиков соответствуют таковым на рис. 5.

б) Основные осколочные ионы.

* Пики контаминации.

и высокомолекулярные (ВМ) — циклотен (пик 13), ди-*О*-галактоза (29), жирные кислоты (ЖКС14 и ЖКС16:0), соединения группы дифенила (32, 32а, 37). Из липидных компонентов идентифицированы неопредельные изопреноидные УВ пристены (Пр1, Пр2), дифитены (Фт1—Фт3), стерены (St27:2 пик 42, St29:3 пик 44 и St29:2 пик 45). В пиролизате присутствуют также ароматические соединения ряда бензола (Б) и фенола (Фе) с различной степенью метилзамещенности. В отличие от зоопланктона в пиролизате фитопланктона идентифицированы только три азотистых соединения (пики 25, 34, 35). Они преобладают в зоопланктоне, тогда как в фитопланктоне преобладают кислородные соединения. В относительно небольших концентрациях в пиролизате отмечены *n*-алканы в интервале *n*-C₇—*n*-C₂₄.

Термодесорбат (рис. 6а) неконсолидированного осадка отличается от его пиролизата (рис. 6б): 1) приблизительно в 1.5 раза меньшей интенсивностью максимальных пиков; 2) наличием нечетных *n*-алканов ряда C₂₃—C₃₁, 3) присутствием гомологических рядов: кетонов с преобладанием нечетных гомологов в интервалах C₁₃—C₁₇ и C₂₃—C₂₉, метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖКС) с преобладанием нечетных членов в интервале C₁₇—C₂₉, нитрилов с преобладанием четных гомологов C₁₆—C₂₈, четных амидов (C₁₆—C₂₆), четных насыщенных (C₁₄—C₁₈) и ненасыщенных (C₂₀—C₂₈) жирных кислот; 4) присутствием неопредельных изопреноидных УВ — пристена и фитадиенов (пики Пр1, Фт1—Фт3) (рис. 6а, 6б, 7; табл. 3).

В термодесорбате найдены метокси-алкилфенолы (пики 12, 17, 19, 24), являющиеся продуктами пиролиза лигнина (Drage et al., 2002). В пересчете на сухой вес его содержание в наземных сосудистых растениях может составлять 15—35%. Также обнаружен 3-метил-2-3,7,11-триметилдецилтиофен (пик 33) — специфический индикатор осернения ОВ.

Стераны в термодесорбате присутствуют в основном в мононенасыщенной форме (*m/z* 215): содержание ди- (*m/z* 213) и триненасыщенных (*m/z* 211) стеранов приблизительно в 5 раз меньше, чем стеренов. В распределении стеренов C₂₇:C₂₈:C₂₉ отмечено незначительное преобладание гомолога с 29 атомами углерода — 1:0.25:1.25. Идентифицированы также гопаноидные структуры: насыщенный (пик 40) и ненасыщенные терпаны (пики 39, 46, 47) и их биологические предшественники (42, НМ, 48) (табл. 3), рис. 6а). Тритерпаны преобладают над стеранами: их отношение, рассчитанное через интенсивности пиков ($I_{m/z191}/I_{m/z215}$), равно двум.

В пиролизате неконсолидированного осадка (рис. 6 б и 7 а) преобладают пики дублетов *n*-алкан/1-алкенов в диапазоне C₇—C₃₂ с максимумом на C₁₄—C₁₆. Бензолы представлены рядами алкилбензолов (C₇—C₂₄) и 1-метилалкилбензолов (рис. 7б, в) с максимумами на толуоле (Б1) для первых и Б3 — для вторых. В небольших концентрациях идентифицированы члены гомологических рядов алкилпента и алкилгексациклов (№№ 71 и 72) в интервале C₉—C₂₀ (табл. 3). Стерановые и гопановые УВ в пиролизате имеют молекулярно-массовые распределения, подобные таковым в термодесорбате, однако тритерпанов в первом в два раза больше, чем во втором, а стеранов, наоборот, приблизительно в 10 раз меньше. Фитадиены в основном присутствуют в термодесорбате, а пристен содержится в пиролизате и термодесорбате примерно одинаково, причем в обоих случаях вместе с ним элюируется неидентифицированное соединение (пик ?, табл. 3).

Масс-хроматограммы пиролизатов остальных образцов, проанализированных методом Пир-ХМС, мало отличаются от масс-хроматограммы неконсолидированного осадка; общим для них является преобладание в спектре пиков дублетов *n*-алкан/алкенов, а для термодесорбатов — явные признаки нечетности в высокомолекулярной области *n*-алканов C₂₃—C₃₁.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности разложения органического вещества на разных стадиях диагенеза. Пирограммы зоо- и фитопланктона озера Очки резко отличаются от пирограмм озерных осадков (рис. 2). Разложение органического вещества планктона происходит в основном до 400°C (пики S₁ и S₂). Для осадка температура максимальной скорости разложения повышается. Это указывает на то, что уже в неконсолидированном осадке биомакромолекулы трансформируются в геомакромолекулы керогена в процессе микробиологической переработки, то есть, начинается ранний диагенез ОВ. В геологическом масштабе времени это происходит практически мгновенно (десятки—сотни лет).

Одним из механизмов образования керогена является реакция образования меланоидинов (Maillard, 1913). Меланоидины представляют собой продукты поликонденсации аминокислот с сахарами, образующиеся в процессе ферментативного гидролиза углеводов и белков. По химической природе меланоидины являются аналогами фульвовых и гуминовых кислот (Larter and Douglas, 1980). Селективное сохранение — это другой меха-

Рис. 6. Масс-хроматограммы по ОИТ продуктов пиролиза неконсолидированного осадка: а — при 330°C; б — при 610°C (последовательного нагрева этой же пробы). Расшифровка идентифицированных пиков соответствует табл. 3.

∧ — дублеты пиков алкен/алканов; X — пики *n*-алканов; 5 — номера атомов углерода в молекуле *n*-алканов

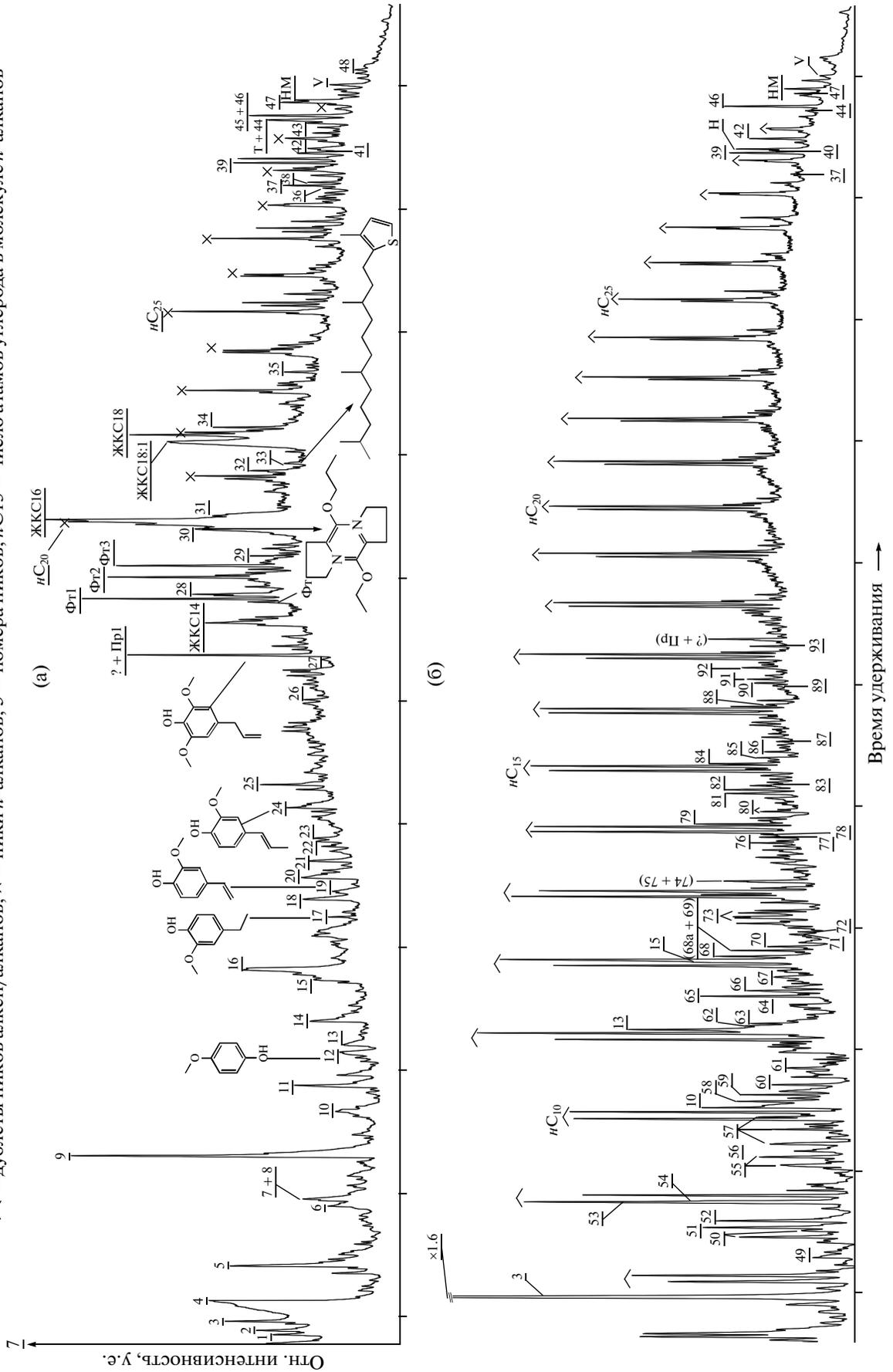


Таблица 3. Соединения, идентифицированные в термодесорбате и пиролизате неконсолидированного осадка

Пики ^{а)}	Идентифицированные соединения	m/z ^{б)}	Формула	Пики	Идентифицированные соединения	m/z	Формула
Термодесорбат							
1	Пиразин	80, 53	C ₄ H ₄ N ₂	Фт1	Фитадиен II	82, 95	C ₂₀ H ₃₈
2	2,3-дигидро-2,5-диметилфуран	43, 98	C ₆ H ₁₀ O	28	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	43,58	C ₁₈ H ₃₆ O
3	Толуол	91	C ₇ H ₈	Фт2	Фитадиен II	82, 95	C ₂₀ H ₃₈
4	Уксусная кислота	43, 60	C ₂ H ₄ O ₂	Фт3	Фитадиен II	82, 95	C ₂₀ H ₃₈
5	Фурфурол	95, 39	C ₅ H ₄ O ₂	29	Метилловый эфир гексадекановой кислоты	74, 87	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
6	2-метил-2-циклопентен-1-он,	67, 96	C ₆ H ₈ O	30	5,10-диэтокси-2,3,7,8-тетрагидро-1H,6H-дипиррол[1,2-a;1',2'd]-пиразин	70, 194	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂
7	1-(2-фуранил)этанол	95, 110	C ₆ H ₆ O ₂	ЖКС16	<i>Hexadecanoic acid</i>	73, 60	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
8	Этилпиразин	107, 80	C ₆ H ₈ N ₂	31	[1,2-a]пиразин-1,4-дион,гексагидро-3-(2-метилпропил)пиррол	70, 154	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂
9	Метилфурфурол	53, 110	C ₆ H ₆ O ₂	32	Октадеканитрил	208	C ₁₈ H ₃₅ N
10	Фенол	94, 66	C ₆ H ₆ O	33	3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)тиофен	111, 308	C ₂₀ H ₃₆ S
11	2-гидрокси-3-метилциклопентен-1-он	112, 69	C ₆ H ₈ O ₂	ЖКС18:1	Олеиновая кислота	83, 97	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
12	<i>m</i> -гуйякол	109, 124	C ₇ H ₈ O ₂	ЖК18:0	<i>n</i> -октадекановая кислота	83, 129	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
13	4-метилфенол	107, 77	C ₇ H ₈ O	34	Гексадеканамид	59, 72	C ₁₆ H ₃₃ NO
14	Малтол	126, 98	C ₆ H ₆ O ₃	35	<i>n</i> -эйкозановая кислота	69, 338	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
15	4-этилфенол	107, 122	C ₈ H ₁₀ O	36	Холестен	370, 215	C ₂₇ H ₄₆
16	3,3'-иминобиспропил-амин	44, 58	C ₆ H ₁₇ N ₃	37	Холестен	370, 215	C ₂₇ H ₄₆
17	4-этил-2-метоксифенол	137, 152	C ₉ H ₁₂ O ₂	38	Холестен	370, 215	C ₂₇ H ₄₆
18	Индол	117, 90	C ₈ H ₇ N	39	Tm:1 C27,22,29,30- триснорхор -5(6)-ene	191, 368	C ₂₇ H ₄₆
19	<i>n</i> -винилгуйякол	150, 135	C ₉ H ₁₀ O ₂	40	Tm	191	C ₂₇ H ₄₈
20	2-ацетоамино-5-метилмизадол	97, 139	C ₆ H ₉ N ₃ O	41	Эргостен	330, 384	C ₂₈ H ₄₈
21	N-(1,3-диметил-1H-5-пиразолил)ацетамид	111, 153	C ₇ H ₁₁ N ₃ O	42	C27 17(b), 22, 29, 30-трисноргопан	191, 370	C ₂₇ H ₄₈
22	3-метилиндол	130	C ₉ H ₉ N	43	Стигмастен	215, 383	C ₂₉ H ₅₀
23	2,3-ди-О-метил- D-ксилопираноза	87	C ₇ H ₁₄ O ₅	T	<i>b</i> -токоферол	416, 151	C ₂₈ H ₄₈ O ₂
24	2-метокси-4-(1-пропенил)фенол	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	44	Стигмастен	215, 384	C ₂₉ H ₅₀
25	2-тридеканон	58	C ₁₃ H ₂₆ O	45	Стигмастен	215, 385	C ₂₉ H ₅₀
26	2,6,10-триметилпентадекан	57	C ₁₈ H ₃₈	46	30-норгоп-17(21)-ene	191, 367	C ₂₉ H ₄₈
27	2,6-диметокси-4-(2-пропенил)фенол	194	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	47	Гоп-17(21)-ен	191 367	C ₃₀ H ₅₀
?	Не идентифицированный пик	186, 93, 130, 158		V	Витамин E	165, 430	C ₂₉ H ₅₀ O ₂
Пр	Пристен	55	C ₁₉ H ₃₈	НМ	C29 17b,21a-30-норморетан	191, 177	C ₂₉ H ₅₀
ЖКС14	<i>n</i> -тетрадекановая кислота	60, 73	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	48	30-норгопен 17b21b	191, 177	C ₂₉ H ₅₀
Фт	Фитен I	70	C ₂₀ H ₄₀				

Таблица 3. Окончание

Пики ^а	Идентифицированные соединения	<i>m/z</i> ^б	Формула	Пики	Идентифицированные соединения	<i>m/z</i>	Формула
Пиролизат							
49	Метилпиридин	93, 66	C ₆ H ₇ N	55	Диметилпиррол	80, 94	C ₆ H ₉ N
50	Метилпиррол	81	C ₅ H ₇ N		Диметилпиррол	80, 94	C ₆ H ₉ N
	Метилпиррол	81	C ₅ H ₇ N	56	Пропилбензол	91, 120	C ₉ H ₁₂
51	<i>p</i> -ксилен	91, 106	C ₈ H ₁₀	57	Метилэтилбензол	105, 120	C ₉ H ₁₂
52	<i>o</i> -ксилен	91, 106	C ₈ H ₁₀		Метилэтилбензол	105, 120	C ₉ H ₁₂
53	Стирол	78, 104	C ₈ H ₈		Метилэтилбензол	105, 120	C ₉ H ₁₂
54	1,3-диметилбензол	91, 106	C ₈ H ₁₀	58	4-метил-2-этилпиррол	94, 109	C ₇ H ₁₁ N
59	1,3,5-триметилбензол	105, 120	C ₉ H ₁₂	76	2,6,10-триметилдодекан	57, 71	C ₁₅ H ₃₂
60	Индан	117, 118	C ₉ H ₁₀	77	Триметилинден	128, 143	C ₁₂ H ₁₄
61	Инден	115, 116	C ₉ H ₈	78	6-метилиндол	131	C ₉ H ₉ N
62	2-метилбензофуран	103, 131	C ₉ H ₈ O	79	4-метилиндол	130	C ₉ H ₉ N
63	пентилциклогексан	55, 83	C ₁₁ H ₂₂	80	Диметилнафталин	156, 141	C ₁₂ H ₁₂
64	2,3-дигидро-4-метилинден	117, 132	C ₁₀ H ₁₂		Диметилнафталин	156, 141	C ₁₂ H ₁₂
65	Метилиндан	117, 132	C ₁₀ H ₁₂	81	3,7,11-триметилтридецен	69, 158	C ₁₆ H ₃₂
66	Метилинден	130, 115	C ₁₀ H ₁₀	82	3,7,11-триметилтридекан	57, 71	C ₁₆ H ₃₄
67	Нафталин	128	C ₁₀ H ₈	83	Октилбензол	91, 191	
68	3-додецен	55, 69	C ₁₂ H ₂₄	84	3-метил-4-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)3-бутен-2-он	191, 206	C ₁₄ H ₂₂ O
69	2,6-диметилундекан	57, 71	C ₁₃ H ₂₈	85	Диметилиндол	145	C ₁₀ H ₁₁ N
68a	2-додецен	55, 69	C ₁₂ H ₂₄	86	1,2,3,4-тетрагидро-5,6,7,8-тетраметилнафталин	173, 188	C ₁₄ H ₂₀
70	4,7-диметилбензофуран	117, 146	C ₁₀ H ₁₀ O	87	2,3,6-триметилнафталин	155, 170	C ₁₃ H ₁₄
71	Гексилциклогексан	83	C ₁₂ H ₂₄	88	1-изопропенилнафталин	153, 168	C ₁₃ H ₁₂
72	Гептилциклопентан	69	C ₁₂ H ₂₄	89	4-метилдобензофуран	182, 152	C ₁₃ H ₁₀ O
73	Диметилинден	129, 144	C ₁₁ H ₁₂	90	2,6,10-триметилпентадекан	57, 71	C ₁₈ H ₃₈
	Диметилинден	129, 144	C ₁₁ H ₁₂	91	2,6,10-триметилпентадецен	71, 158	C ₁₈ H ₃₈
	Диметилинден	129, 144	C ₁₁ H ₁₂	92	Децилбензол	92, 218	C ₁₆ H ₂₆
74	1-этил-2-метилбензимидазол	145, 160	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	93	Метилфлюорен	165, 180	C ₁₄ H ₁₂
75	1-метилнафталин	142, 141, 115	C ₁₁ H ₁₀	H	Гексакосанитрил	208, 334	C ₂₆ H ₅₁ N

^{а)} Обозначения пиков соответствуют таковым на рис. 6.

^{б)} Основные осколочные ионы.

низ образования керогена (Derenne et al., 1991) посредством перехода нерастворимых и негидролизуемых компонентов биополимеров водорослей и бактерий (альгеноанов и бактерианов в геополимер (Kogel-Knabner, 2002)).

Уже в биомассе отмерших продуцентов имеются “зачатки” протокерогена в виде конденсированных полимер-липоидных алифатических структур, которые разлагаются выше 400°C (рис. 2 и 8a, пик S₂) и обнаруживаются на масс-хроматограммах флеш-пиролиза в виде гомологических рядов алкан-алкенов. В зоопланктоне этих УВ значительно больше, чем в фитопланктоне.

На стадиях более глубокого диагенеза, которых озерный сапропель еще не достиг, в ОВ в основном завершаются химические реакции дефункционализации, ароматизации, поликонденсации,

гидрирования ненасыщенных УВ; образуется фоссилизированное ОВ (Тиссо и Вельте, 1981). Существенные различия в химическом составе и структуре фоссилизированного ОВ и современных осадков отражены в структуре их пирограмм. Для нефтематеринских пород, прошедших диагенетическую стадию, пирограммы имеют гауссовскую форму (пик S₂) с *T*_{пик} > 440°C (рис. 8б, пирограмма I). Для современных осадков разложение ОВ происходит в интервале 200–400°C (рис. 2). Полученные нами пиролитические данные позволяют схематически представить процесс перехода ОВ от диагенеза к катагенезу в виде обобщенной диаграммы (рис. 8).

Баланс поступления органического вещества в озеро Очки. В качестве исходных данных были использованы интегральные показатели ОВ: водород-

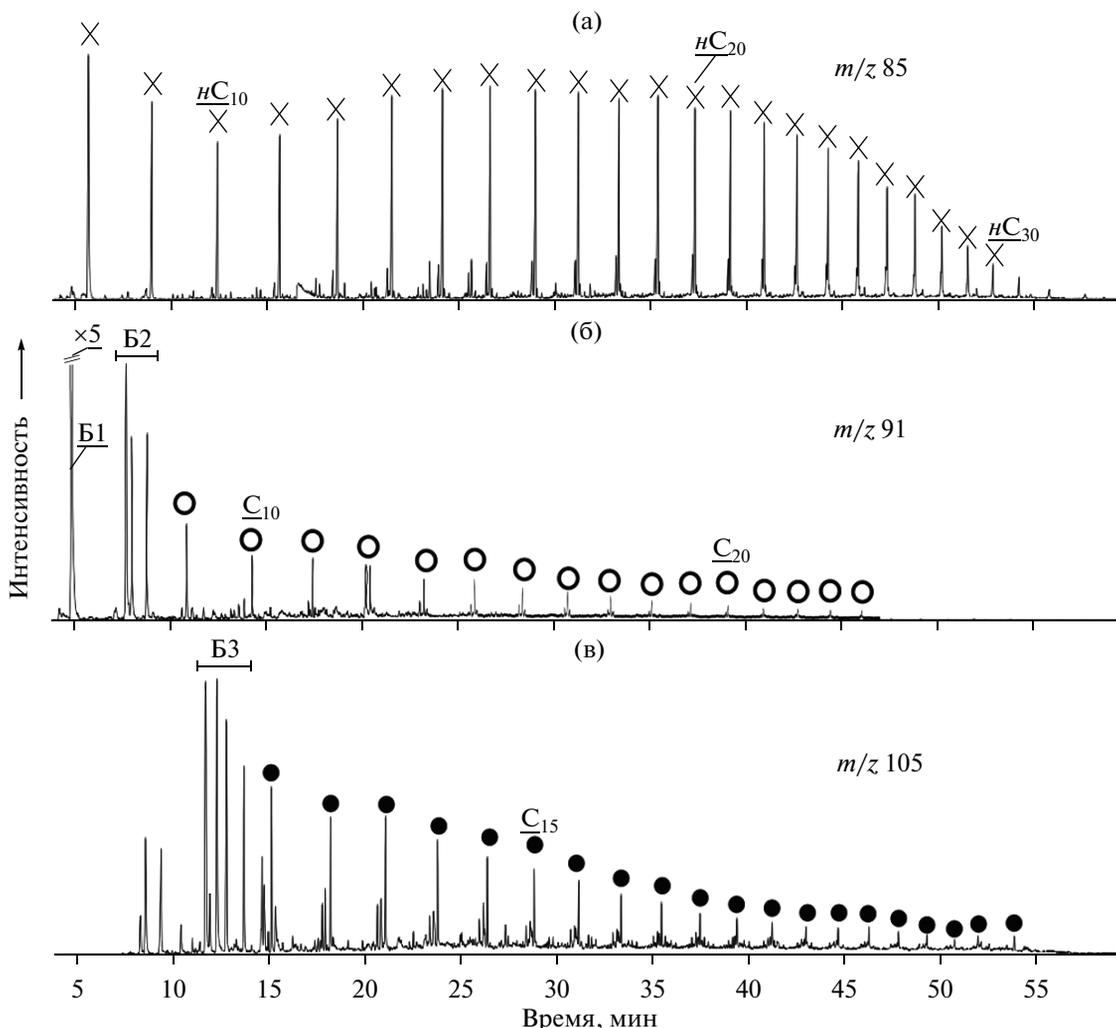


Рис. 7. Масс-фрагментогаммы неконсолидированного осадка после последовательного прогрева при 610°C по характеристическим ионам (m/z): а) n -алканов, б) алкилбензолов и в) 1-метилалкилбензолов. Б1, Б2 и Б3 – пики моно-, ди- и триметилзамещенных бензолов; интенсивность пика толуола (Б1) на графике б) уменьшена в 5 раз.

ный индекс (НИ) и отношение углерода к азоту $(C/N)_{ат}$ (рис. 3). НИ для фито- и зоопланктона равен 440 и 550 мг УВ/г $C_{орг}$ соответственно (рис. 3б). Средний НИ ОВ осадков равен 330 мг УВ/г $C_{орг}$, то есть, меньше, чем у фито- и зоопланктона. Эта разница обусловлена наличием в осадке дополнительного источника ОВ – терригенного, добавление которого должно уменьшать НИ осадок.

По значениям $(C/N)_{ат}$ фито- и зоопланктона (соответственно, 30.0 и 6.1) и по среднему значению его в осадке (16.0) можно рассчитать относительный вклад каждого процента ($I_{фито}$ и $I_{зоо}$) в ОВ осадка для модели простого “механического” смешения: $I_{фито}30 + I_{зоо}6.1 = 16$. Отношение $I_{фито}/I_{зоо}$ в сапропеле оз. Очки примерно равно 1/1.5. Для двухкомпонентной системы фито- (автотроф) – зоопланктон (гетеротроф) предельное значение отношения $I_{фито}/I_{зоо}$ должно удовлетворять условию: $(I_{фито}/I_{зоо}) \geq 1$, причем при $(I_{фито}/I_{зоо}) =$

$= 1$ расчетное значение $(C/N)_{ат}$ равно 18.05. Это также указывает на наличие дополнительного источника ОВ терригенной природы.

По-видимому, наличие терригенного компонента в сапропеле озера Очки определяет низкое значение водородного индекса ($НИ < 300$ мг УВ/г $C_{орг}$). В дополнение к фито- и зоопланктонной и терригенной составляющим ОВ, в осадке фиксируется еще один компонент с повышенным содержанием азота: $(C/N)_{ат} < 16$. Вероятнее всего, это микробная биомасса, которая является обязательным компонентом ОВ осадка, поскольку микробная деструкция является основным фактором преобразования ОВ в раннем диагенезе.

Особенности молекулярной структуры ОВ по данным Пир-ХМС. Основными различиями ОВ зоо- и фито-планктона являются преобладание в первом азотистых соединений компонентов белково-протеинового комплекса (табл. 1), а во втором – типич-

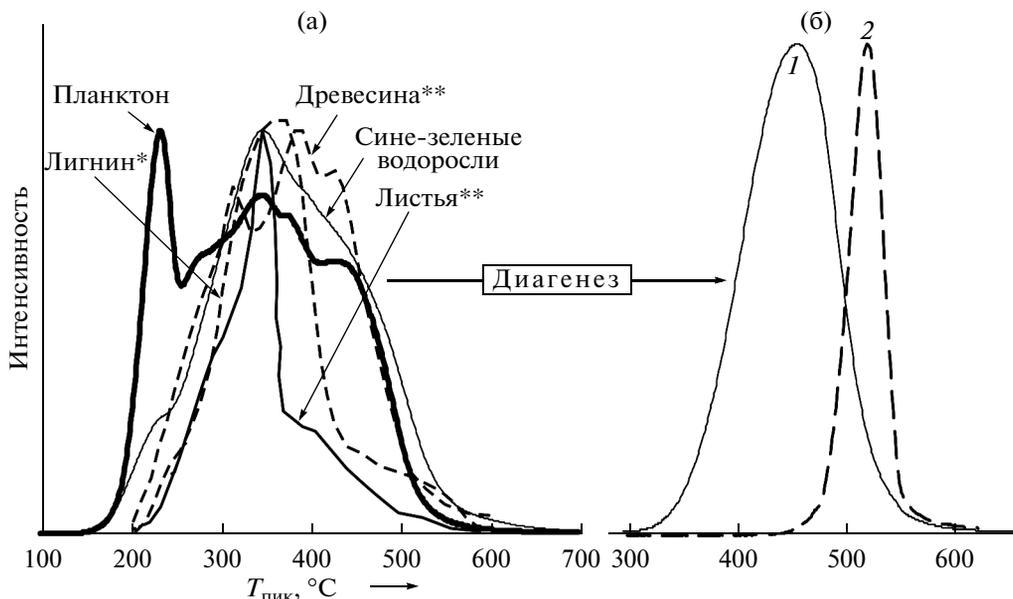


Рис. 8. Схематизированная диаграмма преобразования ОВ в диагенезе по данным РЕ пиролиза. Пирограммы: а – биомассы возможных источников ОВ осадочного генезиса (индексом * и ** отмечены данные, взятые из работ (Чухарева и др., 2003) и (Marghand et al., 2008) соответственно), б – fossilized органического ОВ; 1 – незрелый кероген (стадия катагенетической преобразованности – ПК), 2 – полиэтилен (использован эталон “Polyethylene” к пиролизатору Pyroprobe 5000, CDS Analytical Inc.).

ных продуктов разложения полисахаридов (табл. 2, пики Ф1, 9, 13, 15, БФ2, 19, 21, 29) (Moldoveanu, 1998). Боковая фитольная цепь хлорофилла является основным источником изопреноидных углеводов нефтей (Тиссо и Вельте, 1981). В диагенезе непредельный спирт фитол через ряд промежуточных реакций превращается в изопреноиды C₂₀ (фитан) и C₁₉ (пристан), соотношение которых определяется окислительно-восстановительными условиями. Действительно, в фитопланктоне (табл. 2) был диагностирован ряд промежуточных продуктов – изомеров пристена (пики Пр1, Пр2) и фитадина (пики Фт1, Фт2, Фт3), а также непредельный изопреноидный спирт 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол (пик 33). В зоопланктоне обнаружен только один изомер пристена, находящийся в связанной форме (рис. 4б). Его источником может быть либо фитол фитопланктона, не полностью переработанный зоопланктоном в процессе гетеротрофного питания (Blumer, Thomas, 1965), либо витамин Е (табл. 1, пик V) зоопланктона (Goossens et al., 1984). Изопреноидные структуры в фитопланктоне могут являться источником разветвленных метил-замещенных УВ (табл. 2, пики 18, 22, 27, 28, 30). В зоопланктоне в интервале C₁₄–C₁₈ преобладают четные гомологи жирных кислот ЖКС16 и ЖКС18. В фитопланктоне – ЖКС14 и ЖКС16. Среди стероидов отмечено преобладание стеранов (St) в ненасыщенной форме: StC_{27:2} в зоопланктоне и StC_{29:3} в фитопланктоне.

Источником фенолов является лигнин (Deniau, 2004), однако, фенолы могут образовываться и из

протеинов (Gupta et al., 2009). Это объясняет присутствие фенолов на пирограммах зоопланктона. К пиролитическим маркерам белков относят также толуол (пик Б1 на рис. 4б), который также доминирует в пиролизате зоопланктона.

Сравнение результатов Пир-ХМС анализа зоопланктона (рис. 4), фитопланктона (рис. 5) и осадка (рис. 6) представлено в табл. 4. Часть соединений, идентифицированных в осадке, присутствует либо в фитопланктоне, либо в зоопланктоне, либо в обоих компонентах. Однако в осадке идентифицирован ряд соединений, отсутствующих в фито- и зоопланктоне: фрагменты протеинов (№№ 1, 8, 16, 20, 22, 31, 58, 74, 78, 85), углеводов (№№ 2, 4, 7, 11, 14, 17, 23, 27, 84, 89), УВ (№№ 63, 68, 69, 71, 72, 81, 90), метил-эфиров жирных кислот (№ 29), ароматических УВ (№№ 54, 64, 67, 73, 75, 77, 86–88, 92, 93), метокси-аренов (№№ 12, 17, 19, 24) (номера пиков согласно табл. 3). Гопаноидные углеводороды (№№ 39–42, 46–48) присутствуют только в осадке. Они являются характерными биомаркерами бактерий (Ourisson et al., 1982). То есть, ОВ осадка представлено не только соединениями, типичными для фито- и зоопланктона, предполагаемых в качестве основных продуцентов ОВ, но и соединениями из дополнительных источников – терригенного и микробиального.

На рис. 9 показано распределение *n*-алканов и других гомологических рядов УВ в термодесорбате шести проанализированных образцов. Четко просматривается нечетность в распределении высокомолекулярных *n*-алканов C₂₃–C₃₁ (рис. 9а). Наибольшие изменения в распределении *n*-алканов

Таблица 4. Присутствие соединений, идентифицированных в образцах неконсолидированного осадка (НО), фитопланктона (Ф) и зоопланктона (З)

Номер пика ^{а)}	Ф	З	Номер пика	Ф	З	Номер пика	Ф	З
3	— ^{б)}	+ ^{в)}	ЖКС16	+	+	57	+	+
5	+	—	32	—	+	59	—	+
6	+	—	ЖКС18:1	+	+	60	—	+
9	+	—	ЖКС18:0	+	+	61	+	—
10	+	+	34	—	+	62	+	—
13	+	+	35	—	+	66	+	+
15	+	+	49	—	+	70	+	+
18	—	+	50	—	+	76	+	—
21	—	+	50	—	+	79	—	+
26	+	—	51	—	+	80	—	+
Пр	+	+	52	+	+	82	+	—
ЖКС14	+	—	53	+	+	83	+	—
ФП	+	—	55	—	+	91	+	—
30	—	+	56	+	+	Н	—	+

^{а)} Обозначения пиков НО соответствует таковым в табл. 3.

^{б)} Пик отсутствует в Ф или З.

^{в)} Пик присутствует в Ф или З.

* Результаты комплексного исследования осадков озера Очки изложены в работе Леонова и Др. (2015). “Биогеохимические особенности формирования элементного состава сапропеля в ультрапресном озере Очки (Южное Прибайкалье)”, представленной для опубликования в журнале “Геология и геофизика”.

установлены в верхней части разреза: на глубине 7 см отмечен наибольший сдвиг распределения *n*-алканов в высокомолекулярную область. Преобладание нечетных высокомолекулярных *n*-алканов характерно для высшей наземной растительности (Meuys, 2003). Нечетность в распределении высокомолекулярных *n*-алканов была отмечена также для некоторых разновидностей водных макрофитов. В эмергентных макрофитах преобладают *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ гомологи, а в погруженных и плавающих преобладают *n*-C₂₃, *n*-C₂₅ гомологи (Ficken et al., 2000).

Другой гомологический ряд УВ в осадке представлен алкилкетонами (*n*-алкан-2-он, К_{С_i}) с бимодальным распределением (К₁₃–К₁₇ и К₂₃–К₂₉) и преобладанием нечетных гомологов (рис. 9б). Длинноцепочечные кетоны встречаются в почвах (Bull et al., 2000), морских и озерных отложениях (Volkman et al., 1983), торфах (Lehtonen and Ketola, 1990), современных растениях (Hernandez, 2001). Известно несколько возможных путей образования кетонов в осадках. Кетоны образуются в процессе микробного окисления конечной метильной группы *n*-алкана (Jansen and Nierop, 2009). В качестве альтернативы предложена реакция β-окисления и декарбоксиляции жирных кислот (Lehtonen and Ketola, 1993), при этом количество атомов углерода в алкильной цепи кетона уменьшается на единицу в сравнении с исходной молекулой жирной кислоты. Распределение в осад-

ках *n*-алканов и кетонов (рис. 9а и 9б) позволяет предположить, что для *n*-алканов C₂₁–C₃₁ кетонов К₁₃–К₁₇ и К₂₃–К₂₉ реакция β-окисления и декарбоксиляции жирных кислот является более вероятной. По-видимому, источником К₁₃–К₁₇ кетонов является планктон, а К₂₃–К₂₉ – терригенное ОВ, так как жирные кислоты ряда ЖКС14–ЖКС18 принадлежат зоо- и фитопланктону, а более высокомолекулярные – наземной растительности.

Метилловые эфиры жирных кислот в осадках представлены гомологическими рядами с преобладанием нечетных гомологов в низкомолекулярном C₁₇–C₁₉ и в высокомолекулярном C₂₁–C₂₉ интервалах (рис. 9в). Во всех изученных образцах, за исключением неконсолидированного осадка, доминируют высокомолекулярные гомологи (МЭЖКС).

Среди алкилнитрилов преобладают четные гомологи ряда C₁₆–C₂₈ с повышенной концентрацией в высокомолекулярном интервале C₂₂–C₂₈ (рис. 9г). В качестве предшественников в химической эволюции алкилнитрилов выступают жирные карбоновые кислоты с промежуточной стадией аминирования, химизм которой пока точно не установлен. Амиды с преобладанием четных гомологов (C₁₆–C₂₆) обнаружены только в неконсолидированном осадке (рис. 10а). Таким образом, амиды являются чутким индикатором начала диagenетических преобразований ОВ. Амиды C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂ (пики 14, 15, 17, 18) и нитрилы C₁₆,

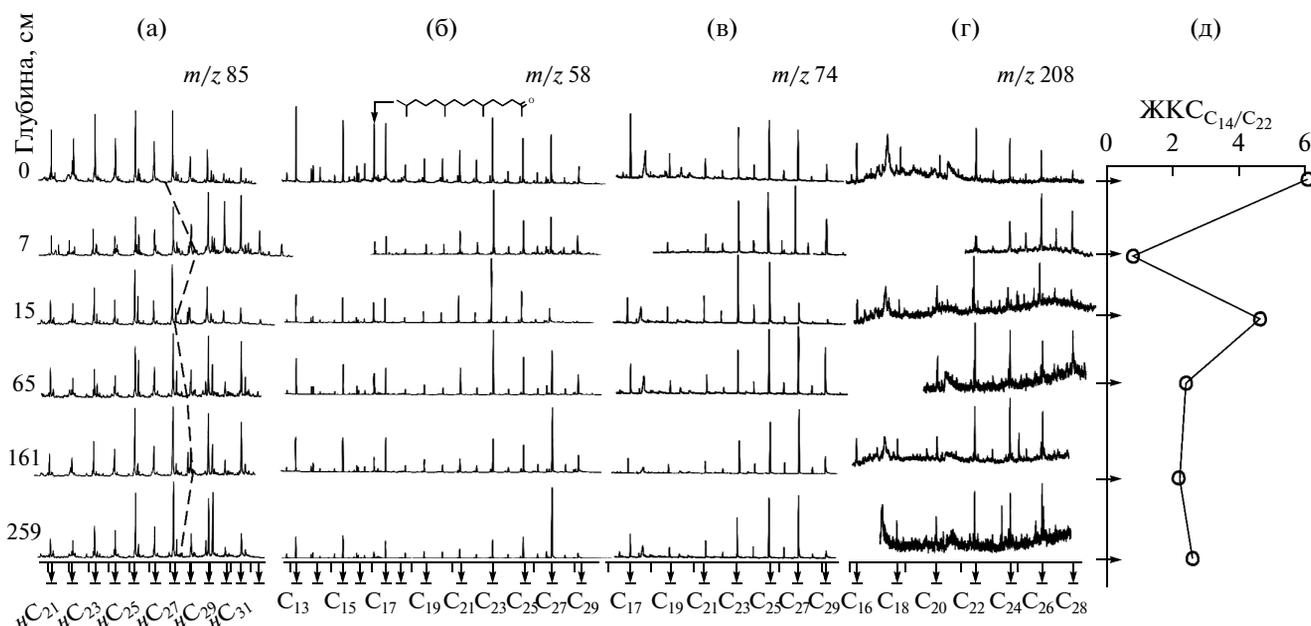


Рис. 9. Изменения по глубине распределения в гомологических рядах: а) *n*-алканов (*m/z* 85), б) 2-кетонов (*m/z* 58), в) метилэфиров карбоновых кислот (*m/z* 74), г) алкил-нитрилов (*m/z* 208) в термодесорбатах проанализированных осадков и д) молекулярного индекса ЖКС_{C14/C22} (отношение суммы насыщенных жирных кислот (C₁₄–C₁₈) к сумме высокомолекулярных ненасыщенных жирных кислот (C₂₀–C₂₈)). На оси абсцисс стрелками показаны времена выхода членов гомологических рядов с соответствующим числом атомов углерода в молекуле. На графике (а) пунктиром соединены точки средней молекулярной массы, на графике (б) стрелкой показан пик изопреноидного кетона iC₁₈ (6,10,14-триметил-2-пентадеканон).

C₁₈ (пики 10, 13) идентифицированы в зоопланктоне (табл. 1). В фитопланктоне содержание амидов приблизительно на два порядка ниже, чем в зоопланктоне. Четность в распределении гомологических рядов алкилнитрилов и амидов в осадке свидетельствует в пользу образования алкилнитрилов из амидов за счет дегидрирования последних. При таком механизме их образовании число атомов углерода в молекуле нитрила будет совпадать с таковым в исходной молекуле амида. Алкилнитрилы C₁₄–C₁₈ обнаружены в продуктах пиролиза бактерий (Вегвик et al., 2007).

Жирные кислоты в осадках находятся в основном в свободной форме и фиксируются при пиролизе во фракции термодесорбата. В осадках концентрация насыщенных легких (C₁₄–C₁₈) жирных кислот (планктонная составляющая) на порядок выше концентрации непредельных высокомолекулярных (C₂₀–C₂₈) ЖКС (терригенная составляющая) (рис. 10б и 10в). Возможно, причиной этого является преобразование жирных кислот при транспортировке наземного ОВ в озеро.

На рис. 9д показано изменение по глубине молекулярного индекса ЖКС_{C14/C22}, рассчитанного по площадям пиков молекулярных ионов (рис. 10б и 10в). Наибольшие изменения этого индекса отмечено в интервале 0–61 см. Если исходить из того, что “химическими” предшественниками УВ гомологического ряда кетонов, МЭЖКС, нитрилов и амидов являются ЖКС, тогда вариации в распре-

лении этих УВ обусловлены изменением в распределении ЖКС в осадках (индекс ЖКС_{C14/C22}). В свою очередь, биологическими предшественниками жирных кислот выступают продуценты озерного и наземного ОВ. Т.е. для интерпретации биомаркерных параметров ОВ осадков с целью палеорекострукции условий седиментогенеза, необходимо иметь данные о молекулярных характеристиках для всего ряда предполагаемых продуцентов ОВ и их относительном вкладе в ОВ осадков. При этом, в качестве реперных желательно использовать биомаркеры, наименее подверженные изменениям в процессе диагенеза, например, *n*-алканы.

На рис. 9а пунктиром показано изменение средней молекулярной массы $n-am_{25} + \dots + 31m_{31}$, где m_i – доля *i*-го компонента в смеси ($n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}$). В молекулярно-массовом распределении УВ других гомологических рядов (рис. 9б–9г) на качественном уровне наблюдается симбатный сдвиг в высокомолекулярную область спектра с увеличением средней молекулярной массы *n*-алканов и в низкомолекулярную – при относительно уменьшении средней молекулярной массы *n*-алканов.

Использование биомаркеров для реконструкции изменений окружающей среды и климата. Изучение истории малых озер ведется в основном палеонтологическими и геохимическими методами. В последнее время биомаркерный метод получил

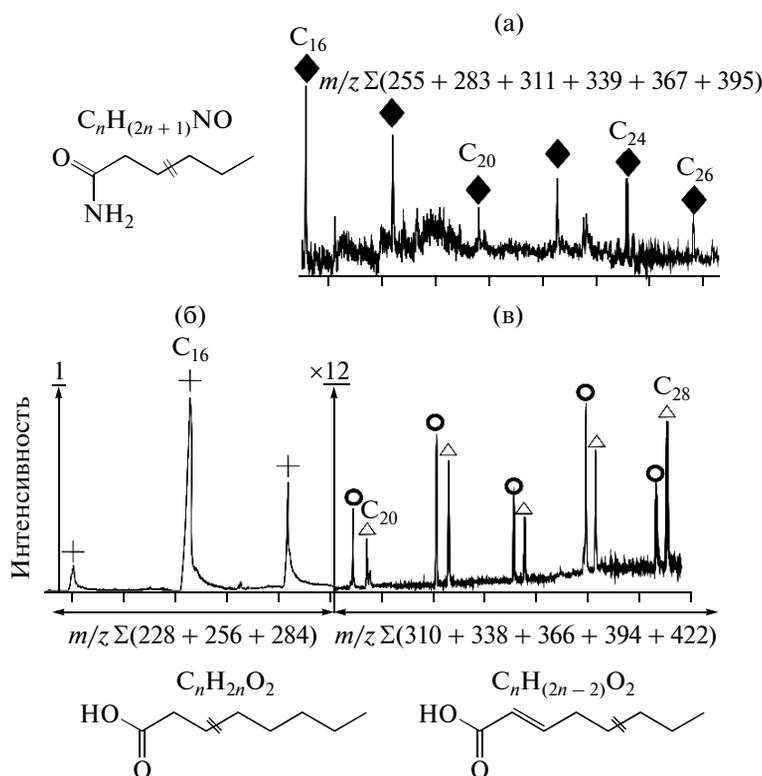


Рис. 10. Масс-фрагментограммы: амидов (а), насыщенных (б) и мононенасыщенных (в) жирных кислот продуктов флеш-пиролиза неконсолидированного осадка при 330°C. Построение масс-фрагментограмм проводилось по молекулярным ионам, значения которых приведены на соответствующих графиках. На рис. (в) треугольниками показаны пики ненасыщенных кислот, а кружками – кетонов, имеющих одинаковую молекулярную массу с коэлюирующимся рядом с ним пиком ненасыщенной кислоты.

широкое распространение, благодаря внедрению современных аналитических методик для изучения ОВ озерных отложений (Meysers and Ishiwatari, 1993; Meysers, 2003). Для реконструкций палеоклимата используются особенности распределения высокомолекулярных нечетных *n*-алканов (C_{27} , C_{29} , C_{31}), отражающие изменения высшей наземной растительности. Считается, что древесная растительность, дающая в основном нечетные *n*-алканы с преобладанием C_{27} и C_{29} *n*-алканов, характерна для гумидных фаз, в то время как в аридные фазы преобладает травянистая растительность, для которой характерно доминирование C_{31} *n*-алкана (Ortiz et al., 2013). Исследование распределения C_{27} , C_{29} , C_{31} *n*-алканов в 107-м керне отложений впадины Падул в южной Испании, охватывающем временной интервал от нижнего плейстоцена до среднего голоцена, показало аналогичную корреляцию, а сопоставление с другими записями природных изменений показали соответствие сухих периодов потеплениям, а влажных – похолоданиям (Ortiz et al., 2010). На примере болот Финляндии установлено, что гомологические ряды *n*-алканов отражают соотношения высших (сосудистых) и низших (мохообразных) растений, дающих C_{27} – C_{31} и C_{23} – C_{25} *n*-

алканы, соответственно (Ronkainen et al., 2013). В районе нашего исследования наиболее изученным малым озером является Котокель (Безрукова и др., 2008). По результатам анализа лигниновых фенолов, *n*- C_{24} – C_{30} жирных кислот и *n*- C_{27} – C_{33} алканов в 7-м керне озерных отложений четко прослежена климатическая зависимость – преобладание травянистой растительности в ледниковую эпоху и древесной растительности – в голоценовую эпоху (Ishiwatari et al, 2009). Несмотря на кажущуюся очевидность предпосылок, лежащих в основе биомаркерного метода с использованием особенностей распределения высокомолекулярных *n*-алканов в осадках, вопрос не столь однозначен. *n*-Алканы – воск листьев, *n*-алкильные липиды, продуцируются различными видами наземной растительности. Так, анализ содержания *n*-алканов в деревьях 46 видов и 26 семейств показал, что содержание *n*-алканов в покрытосеменных растениях более чем в 200 раз выше, чем в голосеменных (Diefendorf et al., 2011). Для наземной и корневой частей сосудистых растений установлено различие в распределении *n*-алканов (Ronkainen et al., 2013).

По распределению гомологических рядов *n*-алканов, кетонов, МЭЖКС и алкил-нитрилов в

осадках озера Очки можно предполагать, что в интервале 0–61 см (≈ 2000 лет) происходили изменения в соотношении терригенной и озерной компонент ОВ. Вклад терригенной компоненты подтверждается наличием второй высокомолекулярной моды (C_{27} – C_{31}) в распределениях гомологических рядов *n*-алканов и (C_{21} – C_{31}) для жирных кислот, кетонов, МЭЖКС и алкилнитрилов. Таким образом, для получения доказательных количественных результатов реконструкций изменений окружающей среды и климата с использованием биомаркерных данных по составу флеш-пирилизата ОВ современных осадков необходима дополнительная информация по молекулярным характеристикам основных продуцентов ОВ и их материальному балансу в исследуемом объекте.

ВЫВОДЫ

Исследование фитопланктона, зоопланктона и осадков озера Очки с использованием пиролитических методов анализа в вариантах РЕ-пирилиз и Пир-ХМС, позволяет сделать следующие выводы.

1) Основным источником ОВ в озере является фито- и зоопланктон.

2) В ОВ озерных осадков присутствует терригенная составляющая, что подтверждается наличием высокомолекулярных нечетных *n*-алканов, кетонов, метиловых эфиров жирных кислот, высокомолекулярных четных гомологов жирных кислот, амидов, нитрилов и метокси-фенольных соединений – производных лигнина, а также пониженным значением водородного индекса.

3) Наличие гопаноидных УВ и элементный состав свидетельствуют о вкладе биомассы микроорганизмов в формирование ОВ осадков.

4) Образование макромолекулярной структуры керогена начинается на ранних этапах диагенеза в неконсолидированном озерном осадке наследованием алифатических структур продуцентов ОВ, и благодаря реакциям меланоидинообразования. Степень разложения ОВ на молекулярные компоненты возрастает с глубиной.

Авторы благодарны анонимному рецензенту за конструктивные замечания по форме и содержанию первого варианта рукописи, позволившие существенно улучшить статью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 08-05-00392, 11-05-00655) и Междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 93.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абакумов В.А. (1983). Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеоздат, 240 с.
Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., За-

белина Ю.С. (2008) Озеро Котокель – опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири. Докл. РАН 420 (2), 248–253.

Бобров В.А., Леонова Г.А., Федорин М.А., Кривоногов С.К., Бычинский В.А., Краснобаев В.А. (2010) Элементный состав органогенных осадков озера Очки (Прибайкалье), сформировавшихся в голоцене. Успехи орг. геохимии: Материалы Всерос. науч. конф. Новосибирск: Изд-во ИНГГ СО РАН, 40–44.

Веселовский В.С. (1951) Испытание горючих ископаемых. М.: Гос. изд-во геологич. лит-ры, 335 с.

Карякин А.В., Грибовская И.Ф. (1979) Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Наука, 208 с.

Леонова Г.А., Бобров В.А. (2012) Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов (под ред. Г.Н. Аношина, Л.М. Кондратьевой). Новосибирск: Академ. изд-во “Гео”, 308 с.

Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Коньшев А.С. (2011) Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов *Геология и геофизика* 52, 751–762.

Тиссо Б., Вельте Д. (1981) Образование и распространение нефти. (В.Р. Tissot, D.H. Welte Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration). М.: Мир, 501 с.

Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г., Стригуцкий В.П. (2003) Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот. *Химия растительного сырья* (2), 49–54.

Berwick L., Greenwood P., Kagi R., Crouer J.-P. (2007) Thermal release of nitrogen organics from natural organic matter using micro scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry* 38, 1073–1090.

Blumer M., Thomas D.W. (1965) Phytadienes in zooplankton. *Science* 149, 1148–1149.

Bull I.D., van Bergen P.F., Nott C.J., Poulton P.R., Evershed R.P. (2000) Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments – V. The fate of lipids in different long-term experiments. *Organic Geochem.* 31, 389–408.

Deniau I., Derenne S., Beaucaire C., Pitsch H., Largeau C. (2004) Occurrence and nature of thermolabile compounds in the Boom Clay kerogen (Oligocene, underground Mol Laboratory, Belgium). *Organic Geochem.* 35, 387–395.

Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C., Rousseau B. (1991) Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: Origin of ultralaminae. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55, 1041–1050.

Diefendorf A.F., Freeman K.H., Wing S.L., Graham H.V. Production of *n*-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7472–7485.

Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D. (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochem.* 34, 327–343.

Drage T.C., Vane C.H., Abbott G.D. (2002) The closed system pyrolysis of β -O-4 lignin substructure model compounds. *Organic Geochem.* 33, 1523–1531.

- Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. (2000) An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochem.* **31**, 745-749.
- Goossens H., de Leeuw J., Schenck P.A., Brassels S.C. (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oil. *Nature* **312** (5993), 440-442.
- Gupta N.S., Cody G.D., Tetlie O.E., Briggs D.E.G., Roger E., Summons R.E. (2009) Rapid incorporation of lipids into macromolecules during experimental decay of invertebrates: Initiation of geopolymer formation. *Organic Geochem.* **40**, 589-594.
- Hernandez M.E., Mead R., Peralba M.C., Jaffe R. (2001) Origin and transport of n-alkan-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass derived organic matter. *Organic Geochem.* **32**, 21-32.
- Ishiwatari R., Fujino N., Brincat D., Yamamoto S., Takahara H., Shichi K., Krivonogov S.K. (2009) A 35 kyr record of organic matter composition and $\delta^{13}\text{C}$ of *n*-alkanes in bog sediments close to Lake Baikal: Implications for paleoenvironmental studies. *Organic Geochem.* **40**, 51-60.
- Jansen B., Nierop K.G.J. (2009) Methyl ketones in high altitude Ecuadorian Andosols confirm excellent conservation of plant-specific *n*-alkane patterns. *Organic Geochem.* **40**, 61-69.
- Jocteur-Montrozier L., Robin A.M. (1988) Action de la faune du sol sur une litie`re de feuillu: application de techniques pyrolytiques a letude des modifications subies par une feuille de charme (*Carpinus betulus*) ingeres par *Glomeris marginata*. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Soil* **24**, 203-214.
- Kogel-Knabner I. (2002) The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* **34**, 139-162.
- Lamb A.L., Wilson G.P., Leng M.J. (2006) A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews* **75**, 29-57.
- Larter S.R. and Douglas A.G. (1980) Melanoidins – kero-gen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochim.Cosmochim. Acta* **44**, 2087-2095.
- Lehtonen K., Ketola M. (1990) Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in Sphagnum and Carex peats of various degrees of humification. *Organic Geochem.* **15**, 275-280.
- Lehtonen K., Ketola M. (1993) Solvent-extractable lipids of Sphagnum, Carex, Bryales and Carex-Bryales peats: content and compositional features vs. peat humification. *Organic Geochem.* **20**, 363-380.
- Maillard L.C. (1913) Formation de matieres humiques par action de polypeptides sur les sucres. *C.R. Acad. Sc* **156**, 148-149.
- Marchand C., Lallier-Verge`s E., Disnar J.-R., Kerravis D. (2008) Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: A Rock-Eval pyrolysis approach. *Organic Geochem.* **39**, 408-421.
- McKirdy D.M., Thorpe C.S., Haynes Deborah E., Grice K., Krull E.S., Halverson G.P., Webster L.J. (2010) The biogeochemical evolution of the Coorong during the mid- to late Holocene: An elemental, isotopic and biomarker perspective *Organic Geochem.* **41**, 96-110.
- Meyers P.A., Ishiwatari R. (1993) Lacustrine organic geochemistry – an overview of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochem.* **20**, 867-900.
- Meyers P.A. (1997) Organic geochemical proxies of paleo-oceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochem.* **27**, 213-250.
- Meyers P.A. (2003) Applications of organic geochemistry to palaeolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochem.* **34**, 261-289.
- Moldoveanu S.C. (1998) Analytical pyrolysis of natural organic polymers/Moldoveanu S.C. – 1st ed. – Amsterdam, New York: Elsevier. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry* **20**, 496 P.
- Ortiz J.E., Torres T., Delgado A., Llamas J.F., Soler V., Valle M., Julia R., Moreno L., Díaz-Bautista A. (2010) Palaeoenvironmental changes in the Padul Basin (Granada, Spain) over the last 1 Ma based on the biomarker content. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **298**, 286-299.
- Ortiz J.E., Moreno L., Torres T., Vegas J., Ruiz-Zapata B., Garcia-Cortes A., Galan L., Perez-Gonzalez A. A. (2013) 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. *Organic Geochem.* **55**, 85-97.
- Ourisson G., Albrecht P. and Rohmer M. (1982) Predictive microbial biochemistry, from molecular fossils to procariotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* **7**, 301-333
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2nd ed. Cambridge University Press, New York, 2005, 1155 p.
- Poirier N., Derenne S., Balesdent J., Mariotti A., Massiot D., Largeau C. (2003) Isolation and analysis of the non-hydrolysable fraction of a forest soil and an arable soil (Lacade, south-west France). *European Journal of Soil Science* **54**, 243-255.
- Ralph J., Hatfield R.D. (1991) Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials. *Journal of Agricultural Food Chemistry* **39**, 1426-1437.
- Ronkainen T., McClymont E.L., Valiranta M., Tuittila E-S. (2013) The *n*-alkane and sterol composition of living fen plants as a potential tool for palaeoecological studies. *Organic Geochem.* **59**, 1-9.
- Stankiewicz B.A., Briggs D.E.G., Evershed R.P. (1997) Chemical composition of Paleozoic and Mesozoic fossil invertebrate cuticles as revealed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Energy and Fuels* **11**, 515-521.
- Tani Y., Kurihara K., Nara F., Itoh N., Soma M., Soma Y., Tanaka A., Yoneda M., Hirota M., Shibata Y. (2002) Temporal changes in the phytoplankton community of the southern basin of Lake Baikal over the last 24,000 years recorded by photosynthetic pigments in a sediment core. *Organic Geochemistry* **33**, 1621-1634.
- Tani Y., Matsumoto G.I., Soma M., Soma Y., Hashimoto S., Kawai T. (2009). Photosynthetic pigments in sediment core HDP-04 from Lake Hovsgol, Mongolia, and their implication for changes in algal productivity and lake environment for the last 1Ma. *Quaternary International* **205**, 74-83.
- Volkman J.K., Farrington J.W., Gagosian R.B., Wakeham S.G. (1983) Lipid composition of coastal sediments from the Peru upwelling region. *Advances in Organic Geochemistry*, 228-240.