OFF-LINE ПИРОЛИЗ КЕРОГЕНА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО ОСАДОЧНОГО БАСЕЙНА

Н. С. Бурдельная¹, А. А. Деревесникова², Д. А. Бушнев¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²СГУ им. П. Сорокина, Сыктывкар

burdelnaya@geo.komisc.ru

Изучен состав алифатической и ароматической фракций продуктов пиролиза керогена из доманиковых пород Тимано-Печорского бассейна, характеризующихся различным уровнем термической зрелости органического вещества. Выявлены закономерности в изменении состава пиролизата с ростом катагенеза ОБ, которые заключаются в снижении концентраций *n*-алканов и *n*-алкенов-1, *n*-алкилнафталинов и *n*-алкилбензолов. К середине главной фазы нефтеобразования практически полностью исчезают из матрицы керогена сернистые структуры. В наиболее зрелых образцах доманикового керогена содержание алифатических углеводородов сопоставимо с их содержанием в незрелом керогене верхнеюрских сланцев Восточно-Европейской платформы, что свидетельствует о хорошем остаточном углеводородном потенциале органического вещества катагенетически преобразованных доманиковых отложений.

Ключевые слова: кероген, доманиковые отложения, катагенез, пиролиз.

OFF-LINE PYROLYSIS OF KEROGEN FROM DOMANIK DEPOSITS OF THE TIMAN-PECHORA BASIN

N. S. Burdel'naya¹, A. A. Derevesnikova², D. A. Bushnev¹

¹Institute of Geology of Komi SC of UB of RAS, Syktykvar

²Syktykvar Pitirim Sorokin State University, Syktykvar

We have studied the composition of aliphatic and aromatic fractions of kerogen pyrolysis products from Timan-Pechora basin domanik rocks characterized by different levels of thermal maturity of its organic matter. We determined regularities of changing pyrolysate composition with the growth of OM catagenesis, which were confined in the reduction of concentrations of *n*-alkanes and *n*-alkenes-1, *n*-alkylnaphthalenes and *n*-alkylbenzenes. By the middle of the main phase of oil formation the sulphur structures completely disappear from the kerogen matrix. In the most mature specimens of domanik kerogen the content of aliphatic hydrocarbons is comparable to their content in immature kerogen of Upper Jurassic shales from the East European platform, reflecting a good residual hydrocarbon potential of organic matter of catagenetically altered domanik deposits.

Keywords: kerogen, Domanik deposits, thermal maturation, pyrolysis.

Введение

Органическое вещество (ОВ) доманиковых отложений (D_3dm), широко распространенных по всей территории Тимано-Печорского осадочного бассейна (ТПБ), характеризуется неоднородностью состава и разным уровнем катагенетической зрелости (Баженова и др., 2008; Анищенко, Клименко, 2010). Литологически доманиковый горизонт сложен преимущественно аргиллитами, в основном кремнистыми, кремнистыми мергелями, глинистыми известняками и горючими сланцами (Баженова и др., 2008). Количественное соотношение карбонатного, глинистого и кремнистого вещества значительно меняется по разрезу (Максимова, 1970). На западе узкой полосой протягиваются продукты рифогенных образований – светлые органогенные известняки и вторичные доломиты, обедненные ОВ. Мощность депрессионной части доманиковой толщи в пределах ТПБ изменяется от первых десятков до 100 м. Градации катагенеза варьируют от MK_1 до AK (Баженова и др., 2008). Зоны, соответствующие начальным этапам нефтегенерации (градации MK_1 – MK_2^1), представлены в юго-западной части Тиманской гряды, западной части Печорской синеклизы, а также в центральной части Хорейверской впадины. Отложения высоких градаций катагенеза (MK_5 – AK_{2-3}) располагаются частично на территории Предуральского краевого прогиба и Печоро-Кожвинского мегавала. Более зрелые разности имеют более низкий генерацион-

ный потенциал, но все еще характеризующий породу как нефтематеринскую.

Изучению ОВ доманиковых пород депрессионного цикла посвящены работы Д.А. Бушнева (2002, 2009), Т. К. Баженовой и др. (2008), Г. Н. Гордадзе (2002), Л. А. Анищенко, С. С. Клименко (2010), М. В. Дахновой и др. (2013), Т. А. Кирюхиной и др. (2015). В работах детально рассмотрен генерационный потенциал пород, распространенных на территории ТПБ, а также изучен углеводородный состав битумоидов и продуктов пиролиза керогена относительно незрелых, соответствующих градации MK_1 , пород. Было установлено, что основной вклад в формирование ОБ внесли цианобактерии и морской фитопланктон (Бушнев, 2002). Исследования по составу аминокислот подтверждают морской генезис ОВ доманиковых пород (Шанина и др., 2016). Согласно Т. К. Баженовой, основным генетическим типом ОВ отложений доманикового горизонта являются альгозоогенные сапропелиты (Баженова и др., 2008).

Целью настоящей работы является выявление основных закономерностей изменения состава жидких продуктов пиролиза керогена, выделенных из доманиковых пород ТПБ, с ростом термической зрелости их органического вещества. Жесткое разрушение структуры керогена (неразрушимого органического вещества) под воздействием высоких температур позволяет охарактеризовать качественный состав образующихся продуктов и тем самым детально из-

учить структурные составляющие ОБ доманиковых отложений. В геохимической практике наиболее подходящим для этих целей методом является *off-line*-пиролиз, в результате которого улавливаемые жидкие продукты высокотемпературного разложения подвергаются дальнейшему фракционированию и анализу полученных узких фракций.

Экспериментальная часть

Пиролиз керогена проводился на специально собранной установке, включающей кварцевую трубку диаметром 1.5 см с загнутым на 90° отводным концом, помещенным в ловушку (хлороформ, охлаждаемый льдом) для продуктов пиролиза. Пиролиз проводили в инертной атмосфере в течение часа. Температура составляла 420 °С. Далее продукты пиролиза фракционировали методом колоночной хроматографии: последовательно на колонке с оксидом алюминия получали аполярную фракцию (элюент – 10%-ный раствор дихлорметана в *n*-гексане), которую на колонке с силикагелем делили на алифатическую (элюент – *n*-гексан) и ароматическую (элюент – бензол) фракции, которые затем анализировались методом хромато-масс-спектрометрии. Расчет концентраций основных компонентов производился методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 3-метил-6,6'-дидейтериотрикозан для расчета *n*-алканов и *n*-алкенов и 2,3-диметил-5-(1',1'-D₂-октадецил)-тиофен для расчета *n*-алкилбензолов, 2-*n*-алкилтиофенов и бензотиофенов.

Хромато-масс-спектральный анализ выполнялся на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка НР-5, 30 м Ч 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы составляла 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, ионного источника 250 °С. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1:30). Масс-спектрометр квадрупольный, с энергией ионизации 70 эВ.

Результаты и обсуждение

Для пиролиза был взят кероген, выделенный из доманиковой породы из разреза по р. Шарью (гряда Чернышева), а также из керна скважин Харутамыльская-1 (гряда Чернышева), Ижемская-1 (Ижма-Печорская впадина), Восточно-Возейская-250, Колвинская-7, Помолесьшорская-41 (Хорейверская впадина). Дополнительно нами был использован кероген, выделенный из прогретой в автоклавах при 325 и 350 °С породы из разреза по р. Шарью. Геохимическая и литологическая характеристики образцов представлены в таблице. По литологическому составу изученные породы представляют собой горючие сланцы (Ш-38-39), тонкослоистые битуминозные известняки (кern из скв. Ижемская-1, Восточно-Возейская-250). Для типичных пород доманика Ухтинского района было установлено (Бушнев и др., 2016), что характер слоистости пород,

Геохимическая и литологическая характеристика исследуемых доманиковых пород Тимано-Печорского бассейна
Geochemical and lithological characteristics of the studied Domanik rocks of Timan-Pechora basin

№ п/п No.	Образец Sample	Литология Lithology	Глубина, м Depth, m	C _{орг} , % C _{org}	Данные Rock-Eval пиролиза Rock-Eval data			До <i>off-line</i> пиролиза Before <i>off-line</i> pyrolysis		После <i>off-line</i> пиролиза After <i>off-line</i> pyrolysis	
					T _{max} , °C	HI, мг УВ/г TOC	S ₂ , мг/г	H/C	N/C	H/C	N/C
1	Шарью Sharyu Ш-38-39 до прогрева before warming	Горючий сланец Oil shale	Обнажение Outcrop	32.8	420	547	185.44	1.17	0.027	0.75	0.037
2	Шарью Sharyu Ш-38-39, 325 °С	Горючий сланец Oil shale	Обнажение Outcrop	21.4	432	385	124.78	0.94	0.034	0.65	0.037
3	Шарью Sharyu Ш-38-39, 350 °С	Горючий сланец Oil shale	Обнажение Outcrop	20.5	436	310	100.15	0.79	0.035	0.67	0.037
4	Харутамыльская-1 Kharutamulskaya-1	Кремнистый аргиллит Siliceous argillite	3401	9.20	441	397	41.9	0.97	0.039	0.81	0.039
5	1-Ижма, 1-Izhma, d-59/2	Битуминозный мергель Bitumen marl	2245.3– 2252.3	8.94	445	304	31.99	0.91	0.031	0.73	0.033
6	1-Ижма 1-Izhma, d-61/1	Битуминозный мергель Bitumen marl	2265.9– 2272.6	4.96	444	291	12.86	0.96	0.037	0.76	0.035
7	Восточный Возей Vostochny Vosey ВВ-250/5	Известняк глинистый, черный Argillaceous limestone, black	3453	5.99	444	377	18.88	1.02	0.039	0.82	0.041
8	Помолесь-Шор Pomoles-Shor ППШ-41/7	Известняк глинистый, черно-коричневый Argillaceous limestone, black-brown	3733	9.43	441	365	45.64	0.95	0.036	0.77	0.039
9	Колвинская Kolvinskaya Кл-4/6	Известняк глинистый, черно-коричневый Argillaceous limestone, black-brown	3585	6.93	435	521	40.43	1.11	0.040	0.84	0.047

распределения в них ископаемых остатков свидетельствуют о существовании в среднефранском бассейне преимущественно спокойноводных обстановок с отсутствием выраженных течений. Характерны тонкие прослои и линзы неориентированных скелетов тентакулитов. Для основной части пород характерна тонкая слоистость, не нарушенная биотурбацией осадка, что свидетельствует о неблагоприятных для ихнофауны условиях в изучаемом бассейне (Бушнев и др., 2016).

Согласно данным Rock-Eval-пиролиза, ОВ исследуемых образцов соответствует грациям МК₁ (обр. Ш-38-39 и Кл-4/6) – середина МК₂ (1-Ижма, d-59/2; 1-Ижма, d-61/1; ПШ-41/7, Харутамыльская-1, ВВ-250/5). Основные выявленные закономерности изменения состава продуктов пиролиза керогена связаны с изменением генерационного потенциала пород (НІ) и зрелостью ОВ. Нами были прослежены изменения количественного содержания углеводородных и серосодержащих соединений, являющихся основными компонентами алифатической и ароматической фракций продуктов пиролиза керогена.

В процессе пиролиза происходит разрушение связей между отдельными фрагментами керогена и возникновение новых связей в результате реакций между ними. При жёстком температурном режиме совместно с разрушением связей углерод – гетероатом наступает интенсивная деструкция связей С – С. Так, в составе продуктов пиролиза исследуемых керогенов основными компонентами алифатической фракции явились *n*-алканы и *n*-ал-

кены-1. Суммарное содержание *n*-алканов и *n*-алкенов, образующихся в процессе пиролиза керогена при 420 °С, равномерно снижается по мере уменьшения генерационного потенциала пород (рис. 1). Возможным источником данных соединений, по крайней мере частично, является водорослевый биополимерлипид – алгаенан (от англ. algae – водоросли), селективно сохраняющийся в процессе фоссилизации ОВ (Gelin et al., 1996).

Тот факт, что распределение *n*-алканов и *n*-алкенов является схожим (рис. 2), свидетельствует о едином про-

Рис. 1. Зависимость суммарной концентрации *n*-алканов и *n*-алкенов от показателя НІ

Fig. 1. Dependence of the total concentration of *n*-alkane and *n*-alkenes on index HI

Рис. 2. Масс-хроматограмма алифатической фракции продуктов пиролиза керогена ПШ-41/7, построенная по сумме ионов 55 и 57 (вверх) и схема образования *n*-1-алкенов и *n*-алканов при пиролизе керогена (Gelin et al., 1993) (низ).

Fig. 2. Mass chromatogram (m/z 55+57) of aliphatic fraction of kerogen PSh-41/7 pyrolysate and scheme of the *n*-1-alkenes and *n*-alkanes formation by pyrolysis of kerogen

цессе образования при пиролизе. Предположительно *n*-алкильные структуры алгаенанов доманика оказываются связанными через эфирные связи, подробный механизм образования *n*-алкенов-1/*n*-алканов в продуктах пиролиза предложил в своей работе Ф. Гелин с соавторами (1993).

При анализе зависимости концентрации *n*-алканов и *n*-алкенов от параметра $T_{\max}$ мы наблюдаем более резкое снижение концентраций данных соединений для искусственно-зрелых (обр. Ш-38-39 исходный, Ш-38-39, прогретый при 325 °С и Ш-38-39, прогретый при 350 °С) (область А) относительно природных образцов (область Б) (рис. 3). Расхождение углеводородных структур происходит быстрее при искусственном созревании ОВ. Ранее методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии были зафиксированы изменения в структуре керогена, выделенного из доманиковых пород до и после гидротермального эксперимента (Чуть, Шарью), и керн скважин и пород из естественных разрезов Тимано-Печорского бассейна, связанные с переходом замещенной ароматики в конденсированную полиароматическую структуру (Бурдельная, Бушнев, 2015). Было выяснено, что перестройка ароматической структуры керогена в условиях модельного эксперимента происходит быстрее по сравнению с природным катагенезом в шкале значений $T_{\max}$ по пиролизу Rock-Eval.

Суммарные концентрации *n*-алканов и *n*-алкенов-1 в продуктах пиролиза доманика изменяются от 1.36 (образец Ш-38-39, 350 °С) до 4.6 мг/г $C_{\text{орг}}$ (образец Кл-4/6), при этом средняя концентрация данных соединений в продуктах пиролиза наиболее зрелого керогена составляет около 3 мг/г $C_{\text{орг}}$. При сравнении полученных данных с результатами пиролиза волжских сланцев Восточно-Европейской платформы, значения которых варьируют от 1.5 до 4 мг/г $C_{\text{орг}}$, можно сделать вывод о сохранности значительной части углеводородных структур в матрице керогена к середине главной фазы нефтеобразования (ГФН). К середине МК₂ из керогена практически полностью «уходят» сероорганические структуры, представленные 2-*n*-алкилтиофенами и бензотиофенами, что подтверждается резким снижением их содержания в продуктах пиролиза наиболее зрелых доманиковых пород (рис. 4). Содержание алкилнафталинов, представленных

Рис. 3. Зависимость суммарной концентрации *n*-алканов и *n*-алкенов от $T_{\max}$: А) – до и после водного пиролиза, Б) – серия образцов, катагенетически преобразованных в естественных условиях

Fig. 3. Dependence of the total concentration of *n*-alkane and *n*-alkenes from $T_{\max}$: А) – before and after hydrous pyrolysis; Б) – a series of samples matured in natural conditions

Рис. 4. Зависимость суммарной концентрации 2-*n*-алкил-5-метилтиофенов (а) и бензотиофенов (б) в продуктах пиролиза керогена от $T_{\max}$

Fig. 4. Dependence of the total concentration of 2-*n*-alkyl-5-methylthiophene (а) and benzothiophenes (б) in kerogen pyrolysis products of from $T_{\max}$

метил- и диметилзамещенными изомерами, снижается с ростом катагенеза. Для *n*-алкилбензолов, представляющих собой продукт термического преобразования липидов, связанных с матрицей керогена, также наблюдается некоторая зависимость концентрации данных соединений от генерационного потенциала пород и от зрелости ОВ.

Атомное отношение Н/С в керогене до пиролиза изменяется в пределах 1.17–0.91 для природных образцов и 0.94–0.79 для прогретых в автоклаве образцов, после пиролиза значения Н/С соответствуют 0.65–0.84. Содержание азота, свойственного доманиковым породам в повышенных концентрациях, несколько возрастает в керогене, полученном после пиролиза, что указывает на остаточное накопление азота в химической структуре керогена.

Заключение

Полученные зависимости *n*-алканов и *n*-алкенов подтверждают влияние алгаенанов на состав исходного ОВ доманиковых пород. Основные изменения, наблюдаемые в составе продуктов пиролиза исследуемых керогенов, в значительной мере определяются катагенетическими факторами: с ростом катагенеза снижается содержание *n*-алканов и *n*-алкенов с терминальной двойной связью, алкилнафталинов, *n*-алкилбензолов. Сероорганические структуры практически полностью удаляются из структуры керогена к середине МК₂. Наши результаты свидетельствуют о том, что состав нефтей, генерируемых органиче-

ским веществом доманика, на ранних этапах катагенеза (до середины ГФН) и поздних этапах будет существенно отличаться. Нефти, образованные ОВ доманика, прошедшим середину ГФН, будут существенно менее сернистыми и, вероятно, весьма парафинистыми.

Аналитические исследования выполнялись в ЦКП «Геонаука».

Работа выполнена при поддержке программ УрО РАН: 15-18-5-42 и 15-11-5-29.

Авторы благодарны д. г.-м. н. И. В. Гончарову за возможность выполнения пиролиза Rock-Eval в ТомскНИПИнефть, к. х. н. Б. М. Кондратёнку за возможность выполнения элементного анализа в ИБ Коми НЦ УрО РАН. Отдельную благодарность авторы выражают Т. К. Баженовой за предоставленную коллекцию образцов.

Литература

1. Анищенко, Л. А., Клименко С. С. Нефтегазовый потенциал толщ верхнедевонских рифогенных комплексов и термическая зрелость органического вещества // Рифы и карбонатные псефитолиты: Материалы Всерос. литол. совещ. (5–7 июля 2010 г., Сыктывкар). Сыктывкар, 2010. С. 8–9.
2. Баженова Т. К., Шиманский В. К., Васильева В. Ф., Шапиро А. И., Яковлева (Гембицкая) Л. А., Климова Л. И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 2008. 164 с.
3. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В. Изучение преобразования керогена методом ^{13}C ЯМР в твердом теле при естественном и искусственном созревании органического вещества // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 246. С. 33–39.
4. Бушнев Д. А. Органическое вещество Ухтинского доманика // Доклады Академии наук, 2009. Т. 426. № 4. С. 516–519.
5. Бушнев Д. А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 325–339.
6. Гордадзе Г. Н. Термолитиз органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
7. Дахнова М. В., Можегова С. В., Назарова Е. С. Методы органической геохимии в связи с изучением проблемы нефтегазоносности доманикитно-доманикоидных толщ // Геология нефти и газа. 2013. Спец. вып. С. 108–113.
8. Кирюхина Т. А., Большакова М. А., Ступакова А. В., Коробова Н. И., Пронина Н. В. и др. Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна // Георесурсы. 2015. № 2 (61). С. 87–99.
9. Максимова С. В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 86 с.
10. Шанина С. Н., Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Аминокислотный состав сланцев доманика // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 8. С. 9–13.
11. Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M., Sinninghe Damste J. S., Hatcher P. G., de Leeuw J. W. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996. V. 60. No. 7. P. 1275–1280.
12. Gelin F., Gatellier J.-P.L. A., Sinninghe Damste J. S., Metzger P., Derenne S., Largeau C., de Leeuw J. W. Mechanisms of flash pyrolysis of ether lipids isolated from the green microalga *Botryococcus braunii* race A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993. V. 21. P. 155–168.
1. Anischenko, L. A., Klimenko S. S. *Neftegazovyi potentsial tolsch verhnedevoevskikh rifogennykh kompleksov i termicheskaya zrelost organicheskogo veschestva* (Oil and gas potential of Upper Devonian reefogenic rocks and thermal maturity of organic matter). *Rify i karbonatnye psefitolity* (Reefs and carbonate psephitoliths) Proceedings, Syktyvkar, 2010, pp. 8–9.
2. Bazhenova T. K., Shimansky V. K., Vasileva V. F., Shapiro A. I., Yakovleva (Gembitskaya) L. A., Klimova L. I. *Organicheskaya geohimiya Timano-Pechorskogo basseina* (Organic geochemistry of Timan-Pechora basin). St. Petersburg, VNIGRI, 2008, 164 pp.
3. Burdelnaya N. S., Bushnev D. A., Mokeev M. V. *Izuchenie preobrazovaniya kerogena metodom ^{13}S YaMR v tverdom tele pri estestvennom i iskusstvennom sozrevanii organicheskogo veschestva* (NMR study of kerogen transformations in solids at natural and artificial maturation of organic matter). *Vestnik of Institute of geology, Komi SC UB RAS*, 2015, No. 246, pp. 33–39.
4. Bushnev D. A. *Organicheskoe veschestvo Uhtinskogo domanika* (Organic matter of Ukhta Domanik rocks). *Doklady Akademii Nauk*, 2009, V. 426, No. 4, pp. 516–519.
5. Bushnev D. A. *Osobennosti sostava biomarkerov bitumoida i produktov piroliza kerogena otlozhenii verhnego devona Pechorskogo basseina* (Characteristics of composition of biomarkers of bitumoids and kerogen pyrolysis products of Upper Devonian rocks from Pechora basin). *Neftehimiya*, 2002, V. 42, No. 5, pp. 325–339.
6. Gordadze G. N. *Termoliz organicheskogo veschestva v neftegazopiskovoi geohimii* (Thermolysis of organic matter in oil-gas exploratory geochemistry). Moscow, IGI RGI, 2002, 336 pp.
7. Dahnova M. V., Mozhegova S. V., Nazarova E. S. *Metody organicheskoi geohimii v svyazi s izucheniem problemy neftegazonosti domanikito-domanikoidnykh tolsch* (Methods of organic geochemistry and problem of oil content of domanik rocks). *Geologiya nefiti i gaza*, 2013, pp. 108–113.
8. Kiryuhina T. A., Bolshakova M. A., Stupakova A. V., Korobova N. I., Pronina N.V. et al. *Litologo-geohimicheskaya harakteristika domanikovykh otlozhenii Timano-Pechorskogo basseina* (Lithological-geochemical characteristics of domanik deposits of Timan-Pechora basin). *Georesursy*, 2015, No. 2 (61), pp. 87–99.
9. Maksimova S. V. *Ekologo-fatsialnye osobennosti i usloviya obrazovaniya domanika* (Ecological facies features and formation conditions of Domanik). Moscow, Nauka, 1970, 86 pp.
10. Shanina S. N., Bushnev D. A., Burdelnaya N. S. *Aminokislotnyi sostav slantsev domanika* (Amino acid composition of domanik shales). *Vestnik of Institute of geology, Komi SC UB RAS*, 2016.
11. Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M., Sinninghe Damste J. S., Hatcher P. G., de Leeuw J.W. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, V. 60, No. 7, pp. 1275–1280.
12. Gelin F., Gatellier J.-P.L. A., Sinninghe Damste J. S., Metzger P., Derenne S., Largeau C., de Leeuw J. W. Mechanisms of flash pyrolysis of ether lipids isolated from the green microalga *Botryococcus braunii* race A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, V. 21, pp. 155–168.