

ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ ПОЗДНЕГО ДЕВОНА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАСЕЙНА

Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная, О.В. Валяева, А.А. Деревесникова*

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

** Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
167001, Сыктывкар, Октябрьский просп., 55, Россия*

Исследован комплекс показателей состава нефтей позднего девона Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Данные о составе биомаркеров и ароматических углеводородов свидетельствуют о близкой стадии термической зрелости органического вещества нефтепроизводящих отложений, которая не превышает начала—середины главной фазы нефтеобразования. Выделено пять групп нефтей, три из которых генерированы ОВ доманиковых отложений, а две связаны с другим источником исходного ОВ. В основной части выборки нефтей установлено присутствие производных изорениератена, что указывает на формирование органического вещества нефтематеринских пород в обстановках аноксии фотического слоя вод палеобассейна.

Нефти Тимано-Печорского бассейна, биомаркеры, доманикиты, алкилбензолы, изотопия углерода нефтей.

GEOCHEMISTRY OF LATE DEVONIAN OILS OF THE TIMAN-PECHORA BASIN

D.A. Bushnev, N.S. Burdel'naya, O.V. Valyaeva, and A.A. Derevesnikova

The composition of biomarkers and aromatic hydrocarbons of Late Devonian oils of the Timan-Pechora petroliferous basin has been studied. It shows that the organic matter of oil-generating deposits is at the close stages of thermal maturity, which are within the early and middle stages of the oil window. Five groups of oils have been recognized, three of which were generated by organic matter of Domanik deposits and the other two formed from organic matter of another source. Most of the studied oil samples contain derivatives of isorenieratene indicating that the organic matter of oil source rocks formed in the photic-zone anoxia of the paleobasin.

Timan-Pechora basin oil, biomarkers, domanikites, alkylbenzenes, carbon isotope composition of oils

ВВЕДЕНИЕ

Геохимическое изучение нефтей определенной территории и стратиграфического этажа нефтеносности предполагает получение ответов на несколько основных вопросов:

- 1) являются ли нефти в бассейне генетически едиными или формирование их залежей — результат генерации в разных нефтематеринских толщах;
- 2) можно ли, учитывая известные данные о нефтематеринских породах региона, высказать суждения о связи с ними изучаемых нефтей;
- 3) возможно ли, учитывая комплекс геохимических показателей, оценить положение очага генерации углеводородов (УВ) и направления миграции нефти?

Геохимия нефтей Печорского бассейна была предметом интенсивного изучения [Панкина и др., 1986; Матвеева и др., 1994; Бушнев, 1998; Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011]. Эти работы показали наличие нескольких генетически обособленных типов нефти в различных нефтегазоносных комплексах [Кирюхина, 1995]. Применительно к нефтям позднего девона известны работы по выявлению направлений миграции нефти [Бушнев, Валяева, 2000] и изучению изотопных особенностей углерода алканов типичных доманиковых нефтей [Бушнев, Бурдельная, 2015]. Целью настоящей статьи было показать разнообразие состава углеводородов биомаркеров в сочетании с данными по изотопному составу углерода нефтей позднедевонского комплекса Тимано-Печорского бассейна и попытке дать их интерпретацию с точки зрения связи с варьирующим по составу органическим веществом (ОВ) нефтепроизводящих отложений.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

История изучения и освоения Тимано-Печорского бассейна (ТПБ) охватывает полуторазековой период. Результатом полевых исследований, проводимых под руководством академика Ф.Н. Чернышева (1889—1890), на Тимане явилось выделение в его пределах отложений девонского возраста. И.М. Губ-

кин [1918] рекомендовал тщательно исследовать его нефтеносность, он упоминал доманиковые отложения Ухтинского района и в своей книге «Учение о нефти» [Губкин, 1975]. Работы академика А.А. Трофимука [1939, 1940] по разработке нефтяных месторождений в Башкирии (Волго-Уральский бассейн) и особенно открытие там девонской (т.е. доманиковой) нефти [Конторович, 2011] логично связаны с геологией и нефтеносностью Тимано-Печорского бассейна. Тимано-Печорский и Волго-Уральский бассейны Восточно-Европейской платформы объединяет развитие депрессионных доманиковых отложений позднего девона, которые в обоих бассейнах являются нефтематеринскими.

ТПБ находится в северо-восточной части Восточно-Европейской платформы, с западной стороны он граничит с Тиманским краем, с восточной — Урало-Пайхойским складчатым поясом. Северной границей ТПБ являются берега Баренцева моря, хотя в настоящее время все чаще говорят о продолжении структур ТПБ в акваториальную часть Печорского моря [Малышев, 2002; Прищепа и др., 2011]. Структурно ТПБ располагается в пределах эпибайкальской Печорской краевой плиты.

В структурном отношении в состав ТПБ входят часть Тиманской гряды, Печорская синеклиза, Предуральский краевой прогиб, а также Предновоземельский краевой прогиб [Данилов и др., 1999]. Тектоническое строение платформенного чехла ТПБ включает чередование мобильных и стабильных геоблоков: с запада на восток выделяются Тиманский, Печоро-Колвинский, Варандей-Адзвинский геоблоки, разделенные стабильными Ижма-Печорским и Большеземельским [Данилов и др., 1999]. Фундамент бассейна представлен в основном рифейскими отложениями [Баженова и др., 2008]. Осадочный чехол сложен ордовикско-пермскими и триасово-меловыми отложениями. Его мощность увеличивается с запада на восток от 1 км на Тимане до 10—12 км в Предуральском краевом прогибе, в среднем составляет 3—7 км.

Одним из важнейших нефтегазоносных комплексов ТПБ считается доманиково-турнейский, основной нефтематеринской толщей которого является доманиково-доманикитная, включающая в себя доманиковые отложения собственно семилукского горизонта среднего франа, доманикиты позднего франа и даже фамена [Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011]. Литологически доманиковый горизонт сложен аргиллитами, в основном кремнистыми, кремнистыми мергелями, глинистыми известняками и горючими сланцами [Баженова и др., 2008]. Все породы в той или иной мере обогащены органическим веществом. Содержание органического углерода в породах доманика колеблется от сотых долей до десятков процентов (в среднем около 3 %), а мощность отложений, наиболее обогащенных ОВ, составляет 20—40 м [Кирюхина и др., 2013]. Доманиковый горизонт развит практически повсеместно на всей территории ТПБ. Он характеризуется резкой фациальной изменчивостью [Пармузина, 2005] — в восточной части бассейна преобладающими являются относительно глубоководные (депрессионные) фации, сменяющиеся к западу на зарифовые мелководно-шельфовые и прибрежные фации. С запада и северо-запада область развития доманиковых фаций семилукского горизонта ограничена органогенными постройками барьерного типа (рифогенные образования) [Баженова и др., 2008]. Отложения доманикового типа накапливались в условиях шельфа различной глубины, при этом в шельфовых впадинах происходило накопление тонкослоистых, обогащенных кремнеземом осадков [Кирюхина и др., 2013], содержащих высокие концентрации ОВ; на локальных поднятиях шельфа развиты биогермные постройки, банки иногда значительных размеров, сложенные органогенными известняками, содержащими минимум ОВ [Баженова и др., 2008]. Повсеместное формирование доманиковых отложений Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов связывают с активной трансгрессией морского бассейна со стороны Палеоуральского океана на прилегающие платформенные области Восточно-Европейской платформы во франское время [Кирюхина и др., 2013].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Фракционирование нефти с выделением алифатической и ароматической фракций. Из навески нефти методом осаждения 40-кратным объемом *n*-гексана были выделены асфальтены, полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия (14 × 80 мм) на аполярную (50 мл 20 %-го раствора хлороформа в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 мл смеси 1/1 этанол-хлороформ). Аполярная фракция была разделена на колонке (5 × 60 мм) с силикагелем на фракции насыщенных углеводородов — 5 мл *n*-гексана и ароматических — 5 мл бензола.

Газохроматографический анализ (ГХ) выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка НР-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора и детектора 300 °С.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) выполнялась на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка НР-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, детектора 250 °С.

Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) фракций нефти производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15 ‰.

Исследования изотопного состава углерода индивидуальных алканов

Выделение парафинов из алифатической фракции нефти осуществлялось их соосаждением с мочевиной из этанола. Для этого 3 г мочевины смешивали с 10 мл этанола и 1 мл бензольного раствора алифатической фракции (30—50 мг), доводили до кипения. После медленного охлаждения до комнатной температуры раствор с выпавшими кристаллами охлаждали до -18°C . Через 12 ч супернатант удаляли, а кристаллы мочевины промывали охлажденным (-18°C) этанолом (3×10 мл). Мочевину растворяли в дистиллированной воде (50 мл) и экстрагировали *n*-гексаном (3×20 мл). Отгоняли до объема 0.7—1.2 мл, разбавляли *n*-гексаном до 1.5 мл и анализировали методами ГХ (контроль) и GC-IRMS.

Газовая хроматография—изотопная масс-спектрометрия (GC-IRMS) выполнялась на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo Fisher), сопряженном с газовым хроматографом Trace GC Ultra через окислительный реактор и систему переключения потоков GC IsoLink. Для контроля правильности изотопных измерений периодически проводился анализ 3-метил-6,6-дидейтериотрикозана (лабораторный стандарт). Стандартное отклонение $\delta^{13}\text{C}$ для углерода лабораторного стандарта не превышало 0.5 ‰, а для углерода индивидуальных алканов в парафиновой фракции нефти в основном не превышало 0.7 ‰.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННОЙ КОЛЛЕКЦИИ НЕФТЕЙ

Нефти, отобранные для настоящего исследования, получены из верхнедевонских коллекторов резервуаров, изученных глубоким бурением практически на всей территории Тимано-Печорского бассейна. Это месторождения северной части Варандей-Адзвинской зоны, Хорейверской впадины, Печоро-Колвинского авлаогена, Ижма-Печорской синеклизы и Тиманской гряды [Прищепа и др., 2011]. Всего изучено 40 проб нефти из 32 месторождений (табл. 1, 2).

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕЙ

Компоненты алифатической фракции нефти

Распределение *n*-алканов в нефтях изученных нами залежей в целом достаточно сходно между собой. Его главными признаками являются отсутствие ярко выраженных локальных максимумов, приуроченность главного максимума распределения к молекулярной области C_{13} — C_{20} (рис. 1, см. табл. 1). Коэффициент нечетности $2 \cdot \text{C}_{17}/(\text{C}_{16} + \text{C}_{18})$ близок к 1 или несколько выше в ряде проб, что может свидетельствовать об участии водородослевого ОВ в составе исходной биомассы [Тиссо, Вельте, 1981; Хант, 1982]. Значение коэффициента нечетности высокомолекулярных *n*-алканов ($2 \cdot \text{C}_{29}/(\text{C}_{28} + \text{C}_{30})$) для сапропелевого ОВ, формирование которого проходило в восстановительных условиях, редко превышает 1, для исследованных нами нефтей этот показатель колеблется от 0.86 до 1.11.

Более значительные различия между исследуемыми нефтями наблюдаются в распределении ациклических изопреноидов. Величины отношения Pr/Ph в изученных пробах варьируют от 0.5 до 2.3. Этот интервал значений может быть интерпретирован как свидетельство накопления исходного ОВ нефтематеринских пород в обстановке от резко- до слабовосстановительной [Peters et al., 2005]. Известно также, что величина отношения Pr/Ph имеет тенденцию к увеличению с ростом катагенеза [Koopmans et al., 1998]. В частности, экспериментальное моделирование термического созревания доманикового сланца привело к изменению отношения Pr/Ph от 1.28 до 1.71 — Ухтинский доманик [Бушнев, Бурдельная, 2013] и от 0.87 до 1.64 — доманик из разреза р. Шарью [Бушнев, Бурдельная, 2015].

Распределение стерановых углеводородов состава C_{27} — C_{29} является важнейшим показателем, отвечающим за тип исходного ОВ пород и нефтей [Huang, Meinschein, 1979; Moldowan et al., 1985]. Во всех изученных нефтях позднего девона распределение стерановых углеводородов подобно. Несколько обособленно находятся данные по нефтям Центрально-Хорейверского поднятия (ЦХП, № 1—6, см. табл. 1, 2), для которых характерны максимальные концентрации стеранов состава C_{29} , и по нефтям северной части Варандей-Адзвинской зоны (№ 7—12, см. табл. 1, 2).

Выделение групп нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна наилучшим образом осуществимо при комплексном рассмотрении данных по ациклическим изопреноидам и стерановым углеводородам (рис. 2). Совместное рассмотрение двух выбранных показателей — отношения Pr/Ph и доли стеранов состава C_{29} — дает возможность дискриминации групп, имеющих близкое значение одного из этих показателей. Например, 1-я и 2-я группы нефтей, залежи которых сосредоточены на севере про-

Таблица 1. Геохимические показатели нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна, данные ГХ и ХМС алифатической фракции

№ п/п	Месторождение, скважина	Возраст	Группа	Pr/Ph	(Pr + Ph)/ (C ₁₇ + C ₁₈)	2·C ₁₇ / (C ₁₆ + C ₁₈)	2·C ₂₇ / (C ₂₆ + C ₂₈)	Стераны C ₂₉ 20S/ (20S + R)	Гопаны C ₃₂ 22S/ (22S + R)
1	Верхнеколвинское, скв. 65	D ₃ fm	1	0.55	0.32	1.07	0.96	0.51	0.59
2	Верхнеколвинское, скв. 60	D ₃ f ₃ -fm	1	0.56	0.33	1.05	0.96	0.47	0.58
3	Верхнеколвинское, скв. 65	»	1	0.56	0.32	1.06	0.95	0.42	0.58
4	Янемдейское, скв. 2	D ₃ f	1	0.65	0.40	1.08	0.96	0.44	0.58
5	Сюрхаратинское, скв. 1	D ₃ f ₂	1	0.49	0.62	1.41	0.88	0.48	0.57
6	Северо-Сихорейское, скв. 20	D ₃ fm	1	0.54	0.35	1.04	0.99	0.46	0.56
7	Медынское, скв. 3	D ₃ f ₂	2	0.66	0.67	1.18	0.93	0.47	0.61
8	Мядсейское, скв. 32	D ₃ f ₂₋₃	2	0.69	0.58	1.30	1.00	0.46	0.60
9	Тобойское, скв. 36	D ₃ f ₂	2	0.72	0.72	1.21	0.95	0.46	0.61
10	Южно-Торовейское, скв. 31	D ₃ fm	2	0.82	0.85	1.08	0.94	0.43	0.61
11	Тобойское, скв. 35	D ₃ sm+br	2	0.82	0.95	1.08	0.93	0.45	0.60
12	Варкнаское, скв. 1	D ₃ sm	2	0.83	0.55	1.04	0.92	0.45	0.59
13	Восточно-Савиноборское, скв. 2	D ₃ dzt	3	1.15	0.90	1.05	0.95	0.40	0.63
14	Восточно-Савиноборское, скв. 11	D ₃ fm	3	1.06	1.38	1.13	0.90	0.39	0.59
15	Северо-Савиноборское, скв. 100	D ₃ dzt	3	1.09	1.10	1.05	0.95	0.45	0.64
16	Пашнинское, скв. 600	D ₃ fm	3	1.14	0.71	1.08	0.91	0.43	0.59
17	Макарьельское, скв. 1	D ₃ f ₃	3	1.14	0.71	1.01	0.88	0.44	0.62
18	Щельяюрское, скв. 13	D ₃ f ₂₋₃	3	1.17	0.70	1.02	0.87	0.43	0.60
19	Южно-Низевое, скв. 4	D ³ sr	3	1.18	0.83	1.02	0.88	0.44	0.59
20	Южно-Сотченьюское, скв. 4	D ₃ fm ₁ zd	3	1.19	1.16	1.04	0.91	0.45	0.61
21	Восточно-Ваяское, скв. 32	D ₃ fm	3	1.19	0.67	1.12	0.89	0.42	0.62
22	Низевое, скв. 102	D ₃ dm	3	1.20	0.74	1.02	0.88	0.44	0.62
23	Низевое, скв. 1	D ₃ f	3	1.20	0.66	1.03	0.89	0.44	0.58
24	Щельяюрское, скв. 113г	D ₃ dm	3	1.23	0.74	1.01	0.88	0.44	0.63
25	Южно-Сейдинское, скв. 25	»	3	1.23	0.73	1.03	0.88	0.44	0.63
26	Верхневольнинское, скв. 15	»	3	1.24	0.74	1.02	0.88	0.46	0.63
27	Баганское, скв. 15	»	3	1.26	0.67	1.13	0.86	0.45	0.61
28	Западно-Тэбукское, скв. 281	D ₃ fm	3	1.26	1.23	1.05	0.87	0.41	0.59
29	Нижнеомринское, скв. 657	D ₃ f ₁	3	1.31	0.40	1.20	0.95	0.48	0.62
30	Северо-Аресское, скв. 102	D ₃ fm ₁	4	1.65	0.94	1.02	0.88	0.41	0.60
31	Северо-Аресское, скв. 11	D ₃ f ₃	4	1.68	0.89	1.04	0.86	0.41	0.63
32	Аресское, скв. 1	D ₃ fm ₁	4	1.63	1.19	1.05	0.86	0.45	0.59
33	Турышевское, скв. 72	»	4	1.57	0.94	1.01	0.87	0.49	0.61
34	Северо-Ираельское, скв. 50	D ₃ fm	4	1.67	1.73	1.05	0.94	0.39	0.60
35	Северо-Ираельское, скв. 64	»	4	1.57	1.58	1.07	0.90	0.42	0.59
36	Нижнечутьское, скв. 102	D ₃ tm	4	1.63	0.94	1.13	0.79	0.44	0.61
37	Южный Тиман, р. Чуть, обн. 7	D ₃ dm	4	1.65	1.46	1.14	0.77	0.43	0.61
38	Южно-Юрьяхинское, скв. 3658	»	5	2.02	0.41	1.07	1.00	0.47	0.59
39	Южно-Юрьяхинское, скв. 109	D ₃ fev-lv	5	2.13	0.37	1.06	0.99	0.35	0.66
40	Верхнегубешорское, скв. 1187	D ₃ dm	5	2.30	0.60	1.05	0.93	0.49	0.58

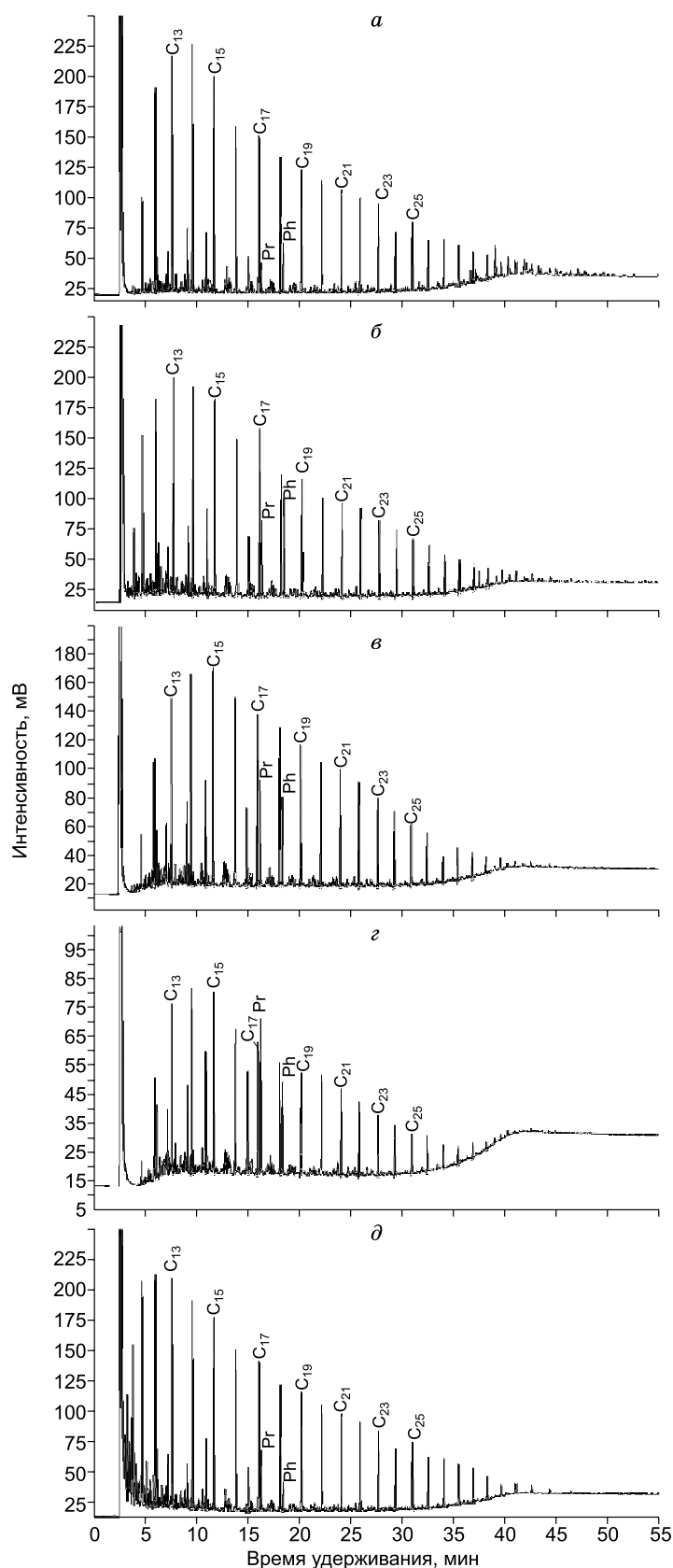


Рис. 1. Хроматограммы алифатических фракций нефтей групп 1—5:

a — месторождение Верхнеколвинское, скв. 60; *б* — Тобойское, скв. 36; *в* — Макарьельское, скв. 1; *г* — Аресское, скв. 1; *д* — Южно-Юрьянское, скв. 109.

винции, имеют значения Pr/Ph меньше 1, при этом распределение в них стерановых УВ отличается. Нефти же групп 3—5 характеризуются практически одинаковым распределением стеранов (см. табл. 2), при этом отношение Pr/Ph в них неодинаково (№ 13—40, см. табл. 1). В нефтях групп 1—5 также варьируют и другие генетические показатели. Значение отношения стераны/гопаны изменяется от 0.02 (1-я группа) до 0.37 (5-я группа), при этом оно демонстрирует удивительную коррелируемость с величиной отношения три-/пентацикланы.

Зрелость нефтей может быть изучена по биомаркерным коэффициентам зрелости (рис. 3) [Peters et al., 2005], среди которых соотношения стеранов $20S/(20S + R)$, $\alpha\beta/(\alpha\alpha + \alpha\beta)$ для углеводородов состава C_{29} , отношения гопанов $22S/(22S + R)$ (C_{32}) и $\beta\alpha/(\beta\alpha + \alpha\beta)$ (C_{30}), а также соотношение Ts/Tm . В основном все измеренные значения показателей зрелости лежат в близком интервале значений (см. табл. 1, 2). Наибольшая вариативность оказывается характерной для Ts/Tm , точнее, значение этого показателя в 5-й группе (≈ 2) и резко отличается от нефтей групп 1—4 (≈ 0.5). Для исследуемых нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна можно утверждать, что их генерация была приурочена к началу—середина главной фазы нефтеобразования [Peters et al., 2005].

КОМПОНЕНТЫ АРОМАТИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ

Распределение метилдибензотиофенов в нефтях, согласно известным данным [Schou, Myhr, 1988], может быть использовано для оценки термической зрелости нефти и даже литологического состава нефтематеринских пород [Hughes, 1984]. Основным показателем катагенеза является отношение 4-МДБТ/1-МДБТ, для которого установлена корреляционная взаимосвязь со значением T_{max} в пиролизе Rock-Eval [Radke, 1988]. Согласно опубликованным графикам [Radke, 1988], значе-

ниям отношения 4-МДБТ/1-МДБТ изученных нефтей соответствуют в целом невысокие значения T_{max} (429—436 °C для основной части выборки). Значит данные по дибензотиофенам указывают на генерацию этих нефтей в главной зоне нефтеобразования, на стадиях катагенеза МК₁₋₂. Более низкие значения отношения 4-МДБТ/1-МДБТ оказались характерны для нефтей Варандей-Адзвинской зоны и Хорей-

Таблица 2. Геохимические показатели нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна, данные ХМС алифатической и ароматической фракций

№ п/п	C ₃₀ ба, %	C ₂₉ αββ/ (αββ + ααα)	αββ стераны C ₂₇ : C ₂₈ : C ₂₉	Ts/Tm	Три-/ пента- цикланы	Стераны/ гопаны	Алкилбензолы 2·C ₂₁ /(C ₂₀ + C ₂₂)	Алкилбензолы 2·C ₂₃ /(C ₂₂ + C ₂₄)	МРІ-1	4-МДБТ/ 1-МДБТ
1	6.05	0.61	24:22:53	0.64	0.02	0.03	9.61	1.27	0.60	1.38
2	6.20	0.60	24:23:53	0.65	0.02	0.02	—	—	—	—
3	5.82	0.57	25:22:52	0.62	0.02	0.03	10.74	1.39	0.59	1.40
4	7.00	0.55	26:22:52	0.54	0.01	0.02	14.57	2.46	0.57	1.58
5	7.49	0.55	24:23:53	0.33	0.00	0.02	29.80	1.31	0.49	1.17
6	7.16	0.54	25:22:52	0.61	0.01	0.03	9.10	1.42	0.69	1.34
7	5.64	0.57	34:22:44	0.49	0.09	0.15	7.35	2.82	0.64	1.55
8	6.49	0.54	33:25:43	0.76	0.07	0.14	9.59	4.03	0.61	1.79
9	5.54	0.57	37:20:43	0.45	0.11	0.18	6.60	5.21	0.60	1.53
10	6.94	0.58	38:19:43	0.47	0.11	0.17	4.10	1.91	0.61	1.47
11	5.74	0.57	38:18:44	0.28	0.10	0.17	3.74	2.41	0.68	1.48
12	7.64	0.59	38:18:44	0.31	0.15	0.15	3.03	1.87	0.61	1.99
13	7.41	0.63	33:20:48	0.86	0.21	0.24	1.71	0.98	0.67	2.62
14	7.46	0.58	34:17:49	0.43	0.14	0.19	2.49	1.81	0.50	2.29
15	7.57	0.59	35:18:47	0.60	0.16	0.22	1.50	0.87	0.62	2.24
16	7.68	0.59	32:19:49	0.49	0.14	0.20	2.92	1.86	0.73	2.49
17	7.60	0.59	36:17:47	0.74	0.19	0.24	1.43	1.35	0.61	2.20
18	7.25	0.60	36:16:47	0.66	0.17	0.22	1.46	1.30	0.59	1.96
19	7.05	0.59	37:16:47	0.58	0.19	0.22	1.42	1.20	0.75	2.00
20	8.28	0.58	34:19:47	0.37	0.13	0.18	1.76	0.84	0.68	1.24
21	7.92	0.60	30:20:50	0.88	0.11	0.15	3.80	1.86	0.55	2.36
22	7.42	0.60	36:17:46	0.69	0.20	0.21	1.48	1.25	0.61	2.60
23	8.15	0.60	36:17:47	0.84	0.20	0.21	1.50	1.44	0.76	1.82
24	7.84	0.61	37:17:46	0.68	0.23	0.23	1.50	1.29	0.61	2.22
25	7.70	0.61	35:18:48	0.72	0.20	0.22	1.43	1.21	0.63	2.12
26	7.60	0.61	37:17:47	0.70	0.20	0.21	1.51	1.32	0.63	2.06
27	8.85	0.61	32:21:47	0.98	0.22	0.31	2.83	2.19	0.64	2.67
28	9.25	0.56	34:18:47	0.57	0.11	0.14	1.15	0.81	0.61	1.88
29	8.95	0.57	33:20:47	1.31	0.40	0.37	4.31	2.80	0.65	5.11
30	9.68	0.57	38:18:44	0.53	0.21	0.22	1.13	0.71	0.56	2.05
31	8.99	0.55	37:18:45	0.54	0.22	0.21	1.12	1.09	0.54	2.13
32	10.12	0.49	37:18:45	0.49	0.14	0.18	0.98	0.77	0.53	1.80
33	7.55	0.58	37:17:46	0.49	0.24	0.25	1.14	0.91	0.58	1.55
34	9.86	0.48	35:18:47	0.58	0.07	0.08	1.14	0.92	0.53	1.92
35	9.54	0.51	34:18:48	0.53	0.08	0.10	1.26	1.05	0.52	1.69
36	7.62	0.54	32:18:50	0.55	0.23	0.33	3.79	3.14	0.71	3.05
37	8.39	0.55	31:19:50	0.57	0.22	0.29	—	—	—	—
38	7.34	0.59	34:18:48	1.78	0.24	0.35	1.81	1.16	0.59	3.00
39	5.37	0.66	34:20:46	1.91	0.27	0.36	1.47	1.23	0.63	3.75
40	7.60	0.60	35:18:47	2.89	0.21	0.40	1.34	1.11	0.62	2.95

Примечание. 1—40 — см. табл. 1.

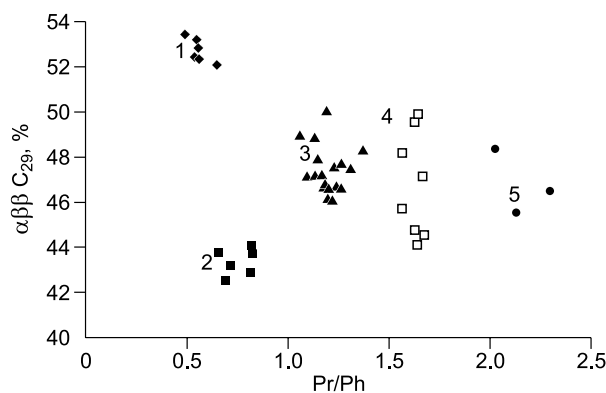


Рис. 2. Данные по исследуемым нефтям в координатах: доля $\alpha\beta\beta$ стерана состава C_{29} от величины отношения Pr/Ph .

1—5 — группы нефтей.

верской впадины (1-я и 2-я группы). Наибольшие значения отношения 4-МДБТ/1-МДБТ оказались характерны для нефтей Шапкина-Юрьянского вала (5-я группа, № 38—40, см. табл. 2).

Широко известно использование метилфенантренового [Radke et al., 1982] и родственных ему индексов [Kvalheim et al., 1987]. Калибровка MPI-1 относительно отражательной способности витринита [Radke et al., 1986] дает возможность расчетного определения этой величины для объектов, не содержащих витринита. Значения R_c^o для изученной выборки нефтей варьируют в диапазоне 0.65—0.82 %, что соответствует интервалу MK_{1-3} катагенеза органического вещества. Отметим, что значения MPI-1 изначально калибровались на материале ископаемых углей, и его применение к нефтям, связанным с сапропелевым ОВ, ограничено.

Существенная часть ароматических УВ образуется в ходе термической эволюции ископаемого ОВ вследствие термокаталитических превращений высших карбоновых кислот и спиртов [Остроухов и др., 1983]. Схемы ароматизации кольца в стерановых и политерпановых биомолекулах, трансформации фитола в алкилбензол с изопреноидной алкильной цепью, а также превращения жирных кислот с образованием длинноцепочечных *n*-алкилбензолов приведены в работе А.К. Головки и его соавторов [2000].

На масс-хроматограммах ароматической фракции нефти, построенных по 92-му иону, фиксируется гомологический ряд *n*-алкилбензолов состава C_{13} — C_{27} . Для группы 1 нефтей характерно резкое доминирование гомолога состава C_{21} , в группе 2 среди *n*-алкилбензолов резко выделяются пики гомологов состава C_{21} и C_{23} (рис. 4). Ранее распределение *n*-алкилбензолов с повышенной концентрацией углеводорода состава C_{21} было обнаружено в составе нефтей Тишанского (Волгоградская область) [Остроухов, 2009] и Талаканского (Иркутская область) [Иванова, Каширцев, 2010] месторождений, а также в составе некоторых юрских нефтей Западной [Головки и др., 2000] и Восточной [Алексеев и др., 2005] Сибири.

Для количественного выражения доминирования C_{21} и C_{23} *n*-алкилбензолов относительно ближайших гомологов мы рассчитали отношения $2 \cdot C_{21}/(C_{20} + C_{22})$ и $2 \cdot C_{23}/(C_{22} + C_{24})$ (см. табл. 2). Группа 1 нефтей отличается очень высокими значениями отношения $2 \cdot C_{21}/(C_{20} + C_{22})$, для группы 2 типичны повышенные значения отношений $2 \cdot C_{21}/(C_{20} + C_{22})$ и $2 \cdot C_{23}/(C_{22} + C_{24})$, в группах 3—5 эти отношения в основном не превосходят 2. Распределение длинноцепочечных 1-*n*-алкилнафталинов повторяет распределение *n*-алкилбензолов, что наводит на мысли о формировании их из единого предшественника [Бушнев, Валиева, 2015].

Возможным источником C_{21} алкилбензола нефтей является 3,6,9,12,15,18-генэйкозагексаен морских планктонных водорослей [Иванова, Каширцев, 2010], содержащийся либо в виде полиена, либо в виде его аналога — жирной кислоты состава $C_{22:6n-3}$ [Blumer et al., 1970; Lee, Loeblich, 1971; Sinnighe Damsté et al., 2000]. В качестве предшественника называют также и кортизаин (15-п-гидроксифенилпентадека-2,4,6,8,10,12,14-гептеновая кислота), содержащийся в некоторых видах бактерий и грибах [Остроухов, 2009].

Авторами было показано [Бушнев и др., 2016], что накопление ОВ доманиковых пород сопровождалось установлением аноокисческих обстановок в морском бассейне. Впервые полученные данные основаны на изучении изотопного состава углерода производных изорениератена, выделенных из битумоида углеродистых сланцев разрезов среднего франа по р. Чуть и Шарью. Изорениератен — каротиноид, принадлежащий зеленым серным бактериям семейства Chlorobiceae, обитающих в строго анаэробных, сероводородных условиях со слабым проникновением света [Repeta et al., 1989; Overmann et al., 1992]. Типичным для ОВ доманиковых отложений является наличие двух гомологических рядов моноароматических производных арилкаротиноидов состава C_{13} — C_{22} , образованных в результате разрушения изопреноидной цепи двух исходных каротиноидов, одним из которых является изорениератен [Бушнев, 2002; Бушнев и др., 2016]. Для нефтей групп 2—4 распределение указанных соединений практически одинаково, для группы 1 наблюдается только один ряд арилкаротиноидов (см. рис. 4), в нефтях группы 5 производные арилкаротиноидов не идентифицированы. Из ароматических фракций нефтей Тобойского и Верхнеколвинского месторождений были выделены узкие фракции, содержащие производные

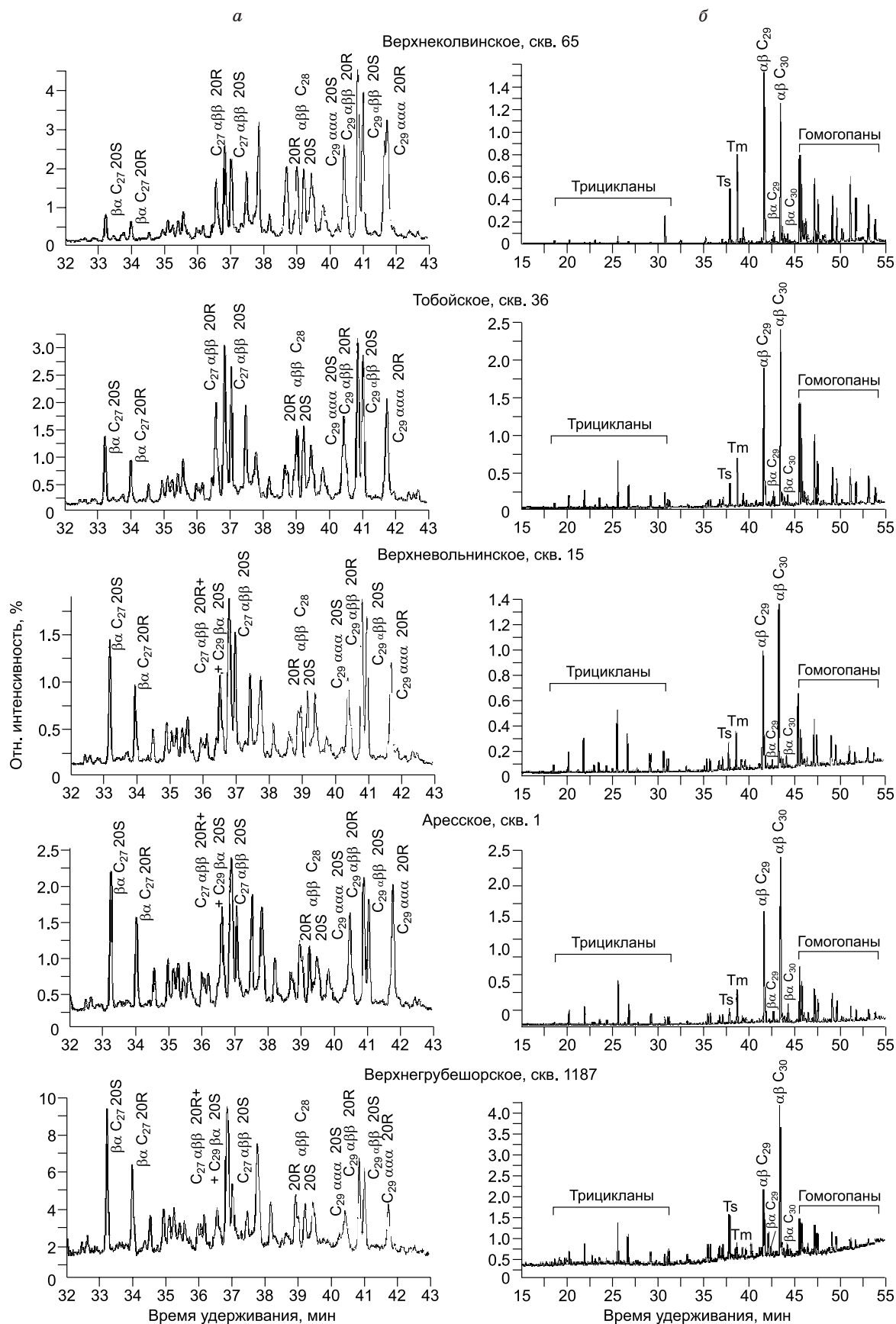


Рис. 3. Масс-фрагментограммы:

a — по 217-му иону (распределение стерановых углеводородов) и *б* — по 191-му иону (распределение терпановых углеводородов) алифатических фракций нефтей групп 1—5.

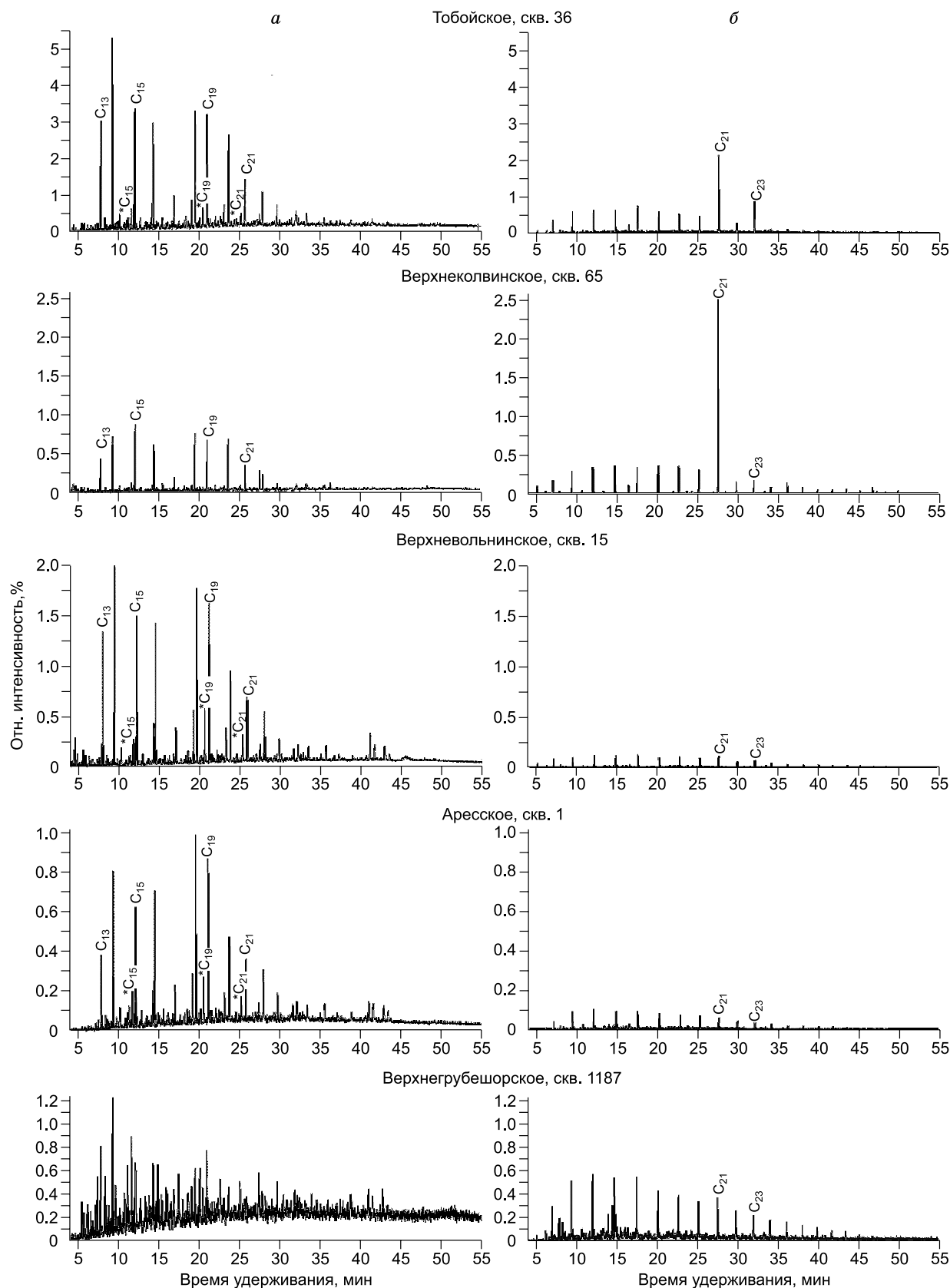
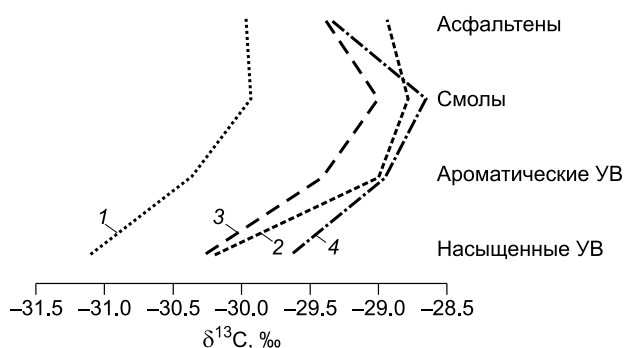


Рис. 4. Масс-фрагментогаммы по сумме 133 + 134 ионов (производные арилкаротиноидов) (а) и по 92-му иону (алкилбензолы) (б) ароматических фракций нефтей групп 1—5.

Интенсивность на а и б одинакова, что позволяет сравнить относительную распространенность в нефти производных арилкаротиноидов и алкилбензолов.

Рис. 5. Распределения изотопов углерода во фракциях нефтей, принадлежащих группам 2—5.

1 — группа 2 — данные по трем образцам нефти; 2 — группа 3 — данные по девяти образцам; 3 — группа 4 — данные по шести образцам; 4 — группа 5 — данные по двум образцам.



арилкаротиноидов, которые были исследованы методом GC-IRMS. Для исследуемых соединений оказались характерны значения $\delta^{13}\text{C}$, лежащие в интервале $-16.1\ldots-22.5$ ‰. Отсюда следует, что накопление исходного ОВ нефтей происходило в обстановках сероводородного заражения фотического слоя вод палеобассейна, что [Бушнев и др., 2016] типично и для доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна.

Изотопный состав углерода

Распределение изотопов углерода в нефтях может быть изучено в составе их фракций [Galimov, 2006]. Такие результаты удобно представлять на графиках (рис. 5). К настоящему времени у нас отсутствует полная изотопная характеристика всех фракций исследуемых нефтей. Тем не менее сравнение средних значений $\delta^{13}\text{C}$ для фракций ряда нефтей типов 2—5 уже дает определенные результаты. Из графиков видно, что изотопия углерода нефтей групп 3—5 близка между собой. Это указывает на их сходство, в то время как углерод фракций нефтей группы 2 заметно легче, подтверждая их генетическую обособленность, выявленную по составу биомаркеров.

Сравнительно недавно были опубликованы данные по изотопному составу углерода в ряде нефтей позднедевонского комплекса Тимано-Печорского бассейна, полученные методом GC-IRMS, и продемонстрирована коррелируемость ряда нефтей позднего девона с ОВ типичного среднефранского доманика [Бушнев, Бурдельная, 2015]. Имеющийся к настоящему времени материал позволяет показать изотопные профили углерода алканов нефтей групп 1, 3 и 4 (рис. 6). Из представленных графиков четко видно, что нефти 3-й и 4-й групп едины по изотопному составу углерода индивидуальных *n*-алканов, а нефти 1-й — имеют серьезные от них отличия. Если в низкомолекулярной области изотопный состав углерода *n*-алканов всех нефтей близок между собой, то выше C_{18} углерод *n*-алканов нефтей 1-й группы делается значительно более тяжелым, чем углерод *n*-алканов нефтей групп 3, 4.

Распространенность групп нефтей и условия накопления исходного ОВ

Образование нефтей 1-й группы Центрально-Хорейверского поднятия может быть связано, по крайней мере, частично с таким источником, как органическое вещество ископаемых бактериальных матов. В пользу этого предположения свидетельствует обнаружение в нефти Сюрхаратинского месторождения специфического набора 4-метилалканов, представленных гомологами состава $\text{C}_{16}\text{—C}_{19}$ и C_{23} [Boudou et al., 1986; Бушнев и др., 2015]. Кроме того, высокая доля ОВ бактериального происхождения диагностируется в этих нефтях по наличию высоких концентраций гопановых УВ, отношение стераны/гопаны здесь не превышает 0.03, а отношение трицикланы/пентацикланы даже ниже 0.02. С точки зрения геологических условий формирования предполагаемых нефтематеринских пород можно указать на приуроченность этих нефтей к рифогенным образованиям, развитым в позднем девоне в Хорейверской впадине [Пармузина и др., 1988], возникновение которых могло сопровождаться развитием соответствующих фаций, например, аналогичным прудам атоллов в современной Полинезии [Boudou et al., 1986].

Нефти 3-й и 4-й групп имеют достоверную корреляцию с ОВ доманиковых отложений, это подтверждается [Бушнев, Бурдельная, 2015] комплексом геохимических данных, включающих в себя рас-

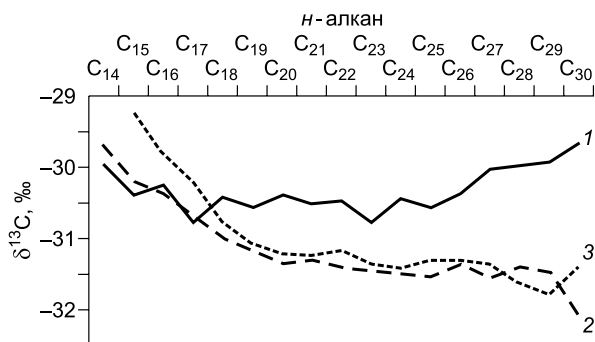


Рис. 6. Изотопные профили углерода *n*-алканов нефтей групп 1, 3, 4.

1 — группа 1 — данные по четырем образцам нефти, минимум 2 измерения; 2 — группа 3 — данные по шести образцам нефти, минимум 2 измерения; 3 — группа 4 — данные по четырем образцам нефти, минимум 2 измерения.

но-Печорский..., 2000]. Для нефтей 3-й группы значения отношения Pr/Ph немного ниже, чем у нефтей 4-й группы, в начале статьи мы уже отмечали возможность изменения значений данного коэффициента с ростом катагенеза ОВ пород, а значит, и продуцируемых им нефтей. Усредненные значения показателей зрелости свидетельствуют о том, что зрелость нефтей 3-й группы несколько выше, чем у нефтей 4-й, а значит, и их различия не объясняются катагенезом. Более того, увеличение коэффициента Pr/Ph в нефтях 4-й группы по сравнению с 3-й отвечает изменениям окислительно-восстановительного потенциала среды осадконакопления, что подтверждается пусть и минимально отличными значениями коэффициента C_{35}/C_{31+35} гомоганов, который снижается с увеличением окислительного характера среды осадконакопления [Peters, Moldowan, 1991]. Распределение полициклических биомаркеров, имеющих генетическое значение, ароматические углеводороды и изотопы углерода в нефтях этих групп одинаковы. Можно прийти к выводу о влиянии латеральной неоднородности ОВ доманика, продуцировавшего нефти с варьирующим углеводородным составом. Нефти 5-й группы также приурочены к зоне развития доманиковых отложений среднего франа, они имеют сходный состав биомаркеров с нефтями 3-й и 4-й групп, при еще несколько повышенной величине отношения Pr/Ph. **Неотличимы они и по составу изотопов углерода на уровне фракций.** Их контрастная разница с нефтями групп 3 и 4 заключается в том, что в них не идентифицированы производные изорениератена, что может быть связано как с уходом в глубь морского бассейна зоны сероводородного заражения наддонных вод, так и с отсутствием оно го во время формирования нефтематеринских пород.

Нефти группы 2 близки по составу стерановых УВ к нефтям групп 3—5. Значения отношения Pr/Ph и величина C_{35}/C_{31+35} гомоганов указывают на более восстановительный характер среды накопления исходного ОВ по сравнению с исходным ОВ групп 3—5. То, что исследуемые нефти вряд ли принадлежат ОВ нижележащих комплексов, следует из распространенности в отложениях нижнего палеозоя района нефтей с совсем другой геохимической характеристикой, вероятно, связанных с отложениями ордовика [Бушнев, 1998]. Можно ли считать, что исходное ОВ нефтей позднего девона севера Варандей-Адзвинской зоны (ВАЗ) и Хорейверской впадины — это типичные доманикиты, пусть и имеющие некоторую латеральную измененность условий накопления? Против этого выступают данные по изотопии углерода во фракциях данных нефтей (см. рис. 5), а также результаты изучения ароматической фракции. Для нефтей севера ВАЗ оказалось характерным распределение алкилбензолов с весьма специфическим, не наблюдаемым в других местах, резким доминированием гомологов C_{21} и C_{23} . Вывод из сказанного следующий: если по возрасту нефтематеринские породы нефтей 2-й группы и приурочены к позднему девону, то по составу ОВ они не являются типичными доманикитами.

ВЫВОДЫ

1. Выделены пять генетически обособленных групп нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна, различия между ними обусловлены, прежде всего, составом исходного ОВ и условиями его накопления в осадках.

2. Наибольшим распространением пользуются залежи УВ, генетически связанные с органическим веществом доманика, при этом наблюдается вариативность геохимических показателей, обусловленная латеральной изменчивостью исходного ОВ позднедевонских отложений.

3. Отмечена возможная связь нефтей центральной части Хорейверской впадины с ОВ бактериальных матов, относящихся к экосистеме атоллов, а также наличие обособленного, вероятно, также позднедевонского, источника нефтей севера ВАЗ и севера Хорейверской впадины.

ГХ, ХМС, GC-IRMS исследования выполнены в ЦКП «Геонаука». Работа выполнена при частичной поддержке проектов УрО РАН (15-8-5-42 и 15-11-5-29).

ЛИТЕРАТУРА

Алексеев А.Г., Иванова И.К., Чалая О.Н., Каширцев В.А. Алкилбензолы в континентальных нефтях Восточной Сибири // Наука и образование, 2005, № 4 (40), с. 48—52.

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.

Бушнев Д.А. Генетические особенности нефтей Варандей-Адзвинской зоны Печорского бассейна // Научные доклады. Сыктывкар, Коми НЦ УрО РАН, 1998, вып. 401, 24 с.

Бушнев Д.А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия, 2002, т. 42, № 5, с. 325—339.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия, 2013, т. 53, № 3, с. 163—170.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия, 2015, т. 55, № 5, с. 375—382.

Бушнев Д.А., Валяева О.В. Условия образования и направления миграции нефтей верхнедевонского комплекса северной части Печорского бассейна // Нефтехимия, 2000, т. 40 (5), № 5, с. 334—343.

Бушнев Д.А., Валяева О.В. *n*-Алкилбензолы и 1-*n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции // Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2015, № 10, с. 17—20.

Бушнев Д.А., Zubova T.A., Бурдельная Н.С. 4-метилалканы в нефти Сюрхаратинского месторождения // Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2015, № 3, с. 30—32.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Пономаренко Е.С., Zubova (Кириухина) Т.А. Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона // Литология и полезные ископаемые, 2016, № 4, с. 329—335.

Головкин А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия, 2000, № 3, с. 282—293.

Губкин И.М. Ухтинский нефтеносный район // Изв. Главного нефтяного комитета. М., 1918, № 1, с. 22—27.

Губкин И.М. Учение о нефти. М., Наука, 1975, 384 с.

Данилов В.Н., Малышев Н.А., Скоробогатов В.А., Аминов Л.З., Боровинских А.П., Воинов А.С., Назаров А.В., Острижный М.Ю., Пименов Б.А., Силантьев Ю.Б. Сравнительный анализ онтогенеза углеводородов в Печорском и других осадочных бассейнах мира. М., Изд-во «Академии горных наук», 1999, 400 с.

Иванова И.К., Каширцев В.А. Особенности распределения моноалкилбензолов состава $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (11), с. 1539—1544.

Кириухина Т.А. Типы нефтей Тимано-Печорского бассейна // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1995, № 2, с. 39—49.

Кириухина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Солуткин Р.С. Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа, 2013, № 3, с. 76—87.

Конторович А.Э. А.А. Трофимук — геолог и полководец // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (8), с. 969—976.

Малышев Н.А. Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов европейского севера России. Екатеринбург, УрО РАН, 2002, 271 с.

Матвеева И.А., Абрютин Н.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Биометки нефтей Тимано-Печорской провинции // Нефтехимия, 1994, т. 34, № 4, с. 29—34.

Остроухов С.Б. К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава C_{21} в нефтях // Химия нефти и газа. Материалы VII Международной конференции. Томск, Изд-во ИО СО РАН, 2009, с. 189—190.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Высокомолекулярные алкилбензолы с нормальной алкильной цепью // Нефтехимия, 1983, т. 23, № 1, с. 20—30.

Панкина Р.Г., Дахнова М.В., Гуриева С.М. Оценка условий формирования нефтяных залежей в Тимано-Печорской нефтегазонасной провинции по изотопным данным // Геология нефти и газа, 1986, № 4, с. 50—54.

Пармузина Л.В. Строение, условия формирования верхнедевонского комплекса Тимано-Печорской нефтегазонасной провинции и прогноз коллекторов: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. СПб., ВНИГРИ, 2005, 50 с.

Пармузина Л.В., Богданов Б.П., Малышев Н.А. Верхнедевонские органогенные постройки и их размещение в центральной части Хорейверской впадины // Тектоника северо-востока Европейской платформы. Сыктывкар, 1988, с. 73—82. (Тр. ИГ Коми НЦ АН СССР, вып. 68).

Прищепа О.М., Баженова Т.К., Богацкий В.И. Нефтегазонасные системы Тимано-Печорского осадочного бассейна (включая акваториальную печороморскую часть) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (8), с. 1129—1150.

Тимано-Печорский седиментационный бассейн. Атлас геологических карт (литолого-фациальных, структурных и палеогеологических) / Н.И. Никонов, В.И. Богацкий, А.В. Мартынов, З.В. Ларионова, В.М. Ласкин, Л.В. Галкина, Е.Г. Довжикова, О.Л. Ермакова, П.К. Костыгова, Т.И. Куранова, К.А. Москаленко, Ю.А. Панкратов, Е.Л. Петренко, Е.В. Попова, А.И. Сурина, Г.А. Шабанова. Ухта, Тимано-Печорский научно-исследовательский центр, 2000, 63 л.

- Тиссо Б., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.
- Трофимук А.А.** Башкирия — центр «Второго Баку». Уфа, Башгосиздат, 1939, 27 с.
- Трофимук А.А.** Где и как искать нефть в Башкирии // Восточная нефть, 1940, № 5—6, с. 11—16.
- Хант Дж.** Геохимия и геология нефти и газа. М., Мир, 1982, 706 с.
- Blumer M., Mullin M.M., Guillard R.R.L.** A polyunsaturated hydrocarbon (3,6,9,12,15,18-heneicosahexaene) in the marine food web // *Mar. Biol.*, 1970, № 6, p. 226—235.
- Boudou J.P., Trichet J., Robinson N., Brassell S.C.** Profile of aliphatic hydrocarbons in a recent Polynesian microbial mat // *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1986, v. 26, p. 137—155.
- Galimov E.M.** Isotope organic geochemistry // *Org. Geochem.*, 2006, v. 37, p. 1200—1262.
- Huang W.-Y., Meinschein W.G.** Sterols as ecological indicators // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 739—745.
- Hughes W.B.** Use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources // *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks* / Ed. J.G. Palacas // *AAPG Stud. Geol.*, 1984, № 18, p. 181—196.
- Koopmans M.P., Rijpstra W., Irene C., de Leeuw J.W., Lewan M.D., Sinninghe Damsté J.S.** Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation, Jordan // *Org. Geochem.*, 1998, v. 28, № 7—8, p. 503—521.
- Kvalheim O.M., Christy A.A., Telnæs N., Bjørseth A.** Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, p. 1883—1888.
- Lee R.F., Loeblich A.R.** Distribution of 21:6 hydrocarbon and its relationship to 22:6 fatty acid in algae // *Phytochemistry*, 1971, v. 10, p. 593—602.
- Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J.** Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks // *AAPG Bull.*, 1985, v. 69, p. 1255—1268.
- Overmann J., Cypionka H., Pfennig N.** An extremely low-light-adapted phototrophic sulfur bacterium from the Black Sea // *Limnol. Oceanogr.*, 1992, v. 37, № 1, p. 150—155.
- Peters K.E., Moldowan J.M.** Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum // *Org. Geochem.*, 1991, v. 17, № 1, p. 47—61.
- Peters K.E., Walters C.W., Moldowan J.M.** The biomarker guide. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, 706 p.
- Radke M.** Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils // *Mar. Petrol. Geol.*, 1988, v. 5, p. 224—236.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H.** Geochemical study on a well in the Western Canada basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, v. 46, № 1, p. 1—11.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H.** Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type // *Org. Geochem.*, 1986, v. 10, p. 51—63.
- Repeta D.J., Simpson D.J., Jorgenson B.B., Jannasch H.W.** Evidence for anoxygenic photosynthesis from the distribution of bacteriochlorophylls in the Black Sea // *Nature*, 1989, v. 342, p. 69—72.
- Schou L., Myhr M.B.** Sulfur aromatic compounds as maturity parameters // *Org. Geochem.*, 1988, v. 13, p. 61—66.
- Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., Rijpstra W.I.C., Hopmans E.C., Peletier H., Gieskes W.W.C., Geenevasen J.A.J.** Novel polyunsaturated *n*-alkenes in the marine diatom *Rhizosolenia setigera* // *Eur. J. Biochem.*, 2000, v. 267, p. 5727—5732.

Поступила в редакцию
20 июля 2016 г.