

УДК 550.4

УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ И ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ *n*-АЛКАНОВ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ И БИТУМОИДОВ
СРЕДНЕДЕВОНСКО-НИЖНЕФРАНСКОГО ТЕРРИГЕННОГО КОМПЛЕКСА
ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

Д.А. Бушнев¹, А.А. Ильченко¹, Л.В. Огданец², Н.С. Бурдельная¹

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

²Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 169314, Ухта, ул. Севастопольская, 1А, Россия

Объектами исследований являлись битумоиды осадочных пород и парафинистые нефти среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса Тимано-Печорского бассейна. Изучен состав углеводородов-биомаркеров и изотопный состав углерода индивидуальных *n*-алканов битумоида из керна скважин Омра-Лыжской седловины. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными по составу парафинистых нефтей юга Печоро-Кожвинского мегавала. Генерационный потенциал и термическая зрелость органического вещества исследованы методом пиролиза Rock-Eval. Показано, что зрелость органического вещества пород изучаемого комплекса Омра-Лыжской седловины и Печоро-Кожвинского мегавала соответствует главной фазе нефтеобразования. Данные по изотопии углерода индивидуальных *n*-алканов и по составу углеводородов-биомаркеров не противоречат возможной генетической связи парафинистых нефтей и органического вещества вмещающего комплекса отложений. И для исследованных парафинистых нефтей, и для битумоидов пород оказалось характерным наличие рано элюирующих перегруппированных гопанов, а также высокие концентрации *n*-алканов по отношению к *iso*-алканам и полициклическим биомаркерам, нетипичных для нефтей других нефтегазоносных комплексов. Показано, что и для *n*-алканов нефтей, и для *n*-алканов битумоидов пород характерен тренд на снижение содержания изотопа ^{13}C с ростом числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

Парафинистые нефти, битумоиды, углеводороды-биомаркеры, среднедевонско-нижнефранский нефтегазоносный терригенный комплекс, изотопный состав углерода, Тимано-Печорский бассейн

BIOMARKER HYDROCARBONS AND CARBON ISOTOPES OF INDIVIDUAL *n*-ALKANES
IN PARAFFIN OILS AND BITUMENS OF THE MIDDLE DEVONIAN–LOWER FRASNIAN
TERRIGENOUS COMPLEX OF THE TIMAN–PECHORA BASIN

D.A. Bushnev, A.A. Ilchenko, L.V. Ogdanets, N.S. Burdel'naya

The objects of study were bitumens of sedimentary rocks and paraffin oils of the Middle Devonian–lower Frasnian terrigenous complex of the Timan–Pechora basin. We studied the composition of biomarker hydrocarbons and the carbon isotope composition of individual *n*-alkanes of bitumens from the cores of the wells of the Omra–Lyzha saddle. The results were compared with similar data on the composition of paraffin oils from the south of the Pechora–Kozhva megaswell. The generation potential and thermal maturity of organic matter were studied by the Rock-Eval pyrolysis method. The maturity of organic matter in the rocks of the studied complex in the Omra–Lyzha saddle and the Pechora–Kozhva megaswell corresponds to the oil window. Data on the carbon isotopy of *n*-alkanes and on the composition of biomarker hydrocarbons do not contradict the possible genetic relationship between paraffin oils and the organic matter of the host sedimentary complex. Both the studied paraffin oils and the rock bitumens contain early eluting rearranged hopanes atypical of oils of other petrolierous complexes and show high contents of *n*-alkanes relative to *iso*-alkanes and polycyclic biomarkers. The content of ^{13}C tends to decrease with an increase in the number of carbon atoms in the *n*-alkane molecule in both oils and bitumen rocks.

Paraffin oil, bitumen, biomarker hydrocarbon, Middle Devonian–lower Frasnian petrolierous terrigenous complex, carbon isotope composition, Timan–Pechora basin

ВВЕДЕНИЕ

Для ряда месторождений южной части Печоро-Кожвинского мегавала, приуроченных к среднедевонско-нижнефранскому терригенному комплексу, были зафиксированы нефти с высоким содержанием парафинов [Баженова и др., 2008; Бушнев и др., 2022]. Углеводородный (УВ) состав нефти, а также изотопный состав углерода (ИСУ) определяются особенностями исходного органического вещества

(ОВ) и условиями его накопления [Конторович и др., 1985, 1986]. Согласно первым представлениям, формирование парафинистых нефтей связывают с вкладом компонентов ОВ наземного происхождения [Hedberg, 1968; Philp, Gilbert, 1986]. Изучению угленосных толщ в нефтеобразовании и нефтенакоплении посвящены также ранние работы [Вассоевич и др., 1958; Будников, Конторович, 1965; Конторович и др., 1971; Казаринов и др., 1971; Изосимова и др., 1982]. По мере исследования нефтематеринских отложений и нефтей Тимано-Печорской провинции (ТПП) также высказывались предположения о возможности образования высокопарафинистых нефтей из нефтематеринских пород, где имеется значительная доля гумусовой составляющей [Данилевский и др., 2003; Склярова, 2007; Анищенко и др., 2014]. О генерации парафинистых нефтей среднедевонскими терригенными отложениями ТПП свидетельствуют данные о составе и характеристике рассеянного ОВ [Данилов, Кочкина, 2016; Кочкина, 2017], а также углепетрографические исследования ОВ терригенного комплекса [Данилов и др., 2016].

Ранее нами были изучены нефти среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса ТПП с высокой концентрацией парафинов, образование которых связано с катагенезом ОВ терригенных отложений [Бушнев и др., 2022]. Настоящая работа посвящена геохимическим исследованиям органического вещества из отложений среднего и нижней части верхнего девона (D_2 — D_3f_1) Омра-Лыжской седловины (Тэбукская, Лемьюская и Джебольская ступени), входящей в состав Ижма-Печорской синеклизы ТПП, и сопоставлению с составом биомаркеров и данных по ИСУ индивидуальных *n*-алканов нефтей Печоро-Кожвинского мегавала.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для геохимических исследований были отобраны нефти Югидского и Кыртаельского месторождений, относящиеся к южной части Печоро-Кожвинского мегавала (рис. 1). Последний является структурой I порядка, расположен в центральной части Тимано-Печорского бассейна и имеет северо-западное простиранье. Структура граничит с восточным бортом Ижма-Печорской синеклизы и Омра-Лыжской седловиной на западе, Денисовским прогибом и Большесынинской впадиной — на востоке, Среднепечорским поперечным поднятием и Верхнепечорской впадиной — на юге. Южная часть структуры характеризуется наиболее сложным строением из-за влияния, оказанного Уральской орогенной областью. Основным поисковым объектом на нефть и газ здесь является среднедевонско-нижнефранский терригенный нефтегазоносный комплекс. Нефтегазоматеринский горизонт составной, сложен глинистыми (глинисто-алевролитовыми) пачками, разделенными песчаными пластами — резервуарами, к которым нередко приурочены залежи углеводородов [Баженова и др., 2008]. ОВ отложений среднего девона — нижнего франа в рассматриваемом регионе преобразовано до стадии МК₂₋₅ [Данилевский и др., 2003]. Нефть среднедевонско-нижнефранских отложений является легкой, малосернистой, высокопарафинистой, практически не содержащей асфальтенов [Кремс и др., 1974].

Керн, относящийся к отложениям кедровского (D_2kd), омринского (D_2om) и колвинского (D_2kl) горизонтов среднего девона, джъерскому (D_3dzr) и яранскому (D_3jr) горизонтам верхнего девона, отобран из четырех скважин южной части Омра-Лыжской седловины (Лемьюское, Тэбукское и Прилукское месторождения, Вельюская структура) (см. рис. 1). Омра-Лыжская седловина является структурой I порядка, расположена в южной части Ижма-Печорской синеклизы и отделяется от Печоро-Кожвинского мегавала глубинными разломами.

Среднедевонско-нижнефранский комплекс юго-восточных районов Ижма-Печорской синеклизы представлен эйфельскими (верхнезайфельский подъярус — кедровский, омринский, колвинский горизонты) песчано-глинистыми отложениями с прослойями известняков. Верхнему ярусу соответствуют живетские отложения старооскольского надгоризонта, сложенные песчано-глинистыми породами с прослойями карбонатных отложений. Нижнюю часть верхнего девона составляют терригенные отложения. Толщи Тэбукской и Лемьюской структур относятся к Ижма-Печорскому очагу генерации. Зрелость ОВ пород D_2 — D_3f_1 комплекса на этих территориях варьируется от МК₂ до МК₄. Джебольская структурная ступень отнесена к одноименному очагу генерации и характеризуется более высокой катагенетической преобразованностью ОВ нефтематеринских толщ D_2 — D_3f_1 комплекса (МК₅—АК) [Данилевский и др., 2003].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содержание органического углерода в породе ($C_{опр}$) определялось на приборе МЕТАВАК CS-30 при предварительном получении нерастворимого в концентрированной соляной кислоте остатка породы (НОП). В качестве стандарта использовалась малоуглеродистая сталь.

Пиролиз по методу Rock-Eval выполнен с помощью прибора Rock-Eval 6 Turbo в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» Р.С. Кашаповым.

Экстракция пород осуществлялась хлороформом в аппаратах Сокслета в течение 40 ч. Для удаления элементной серы добавлялась губчатая медь.

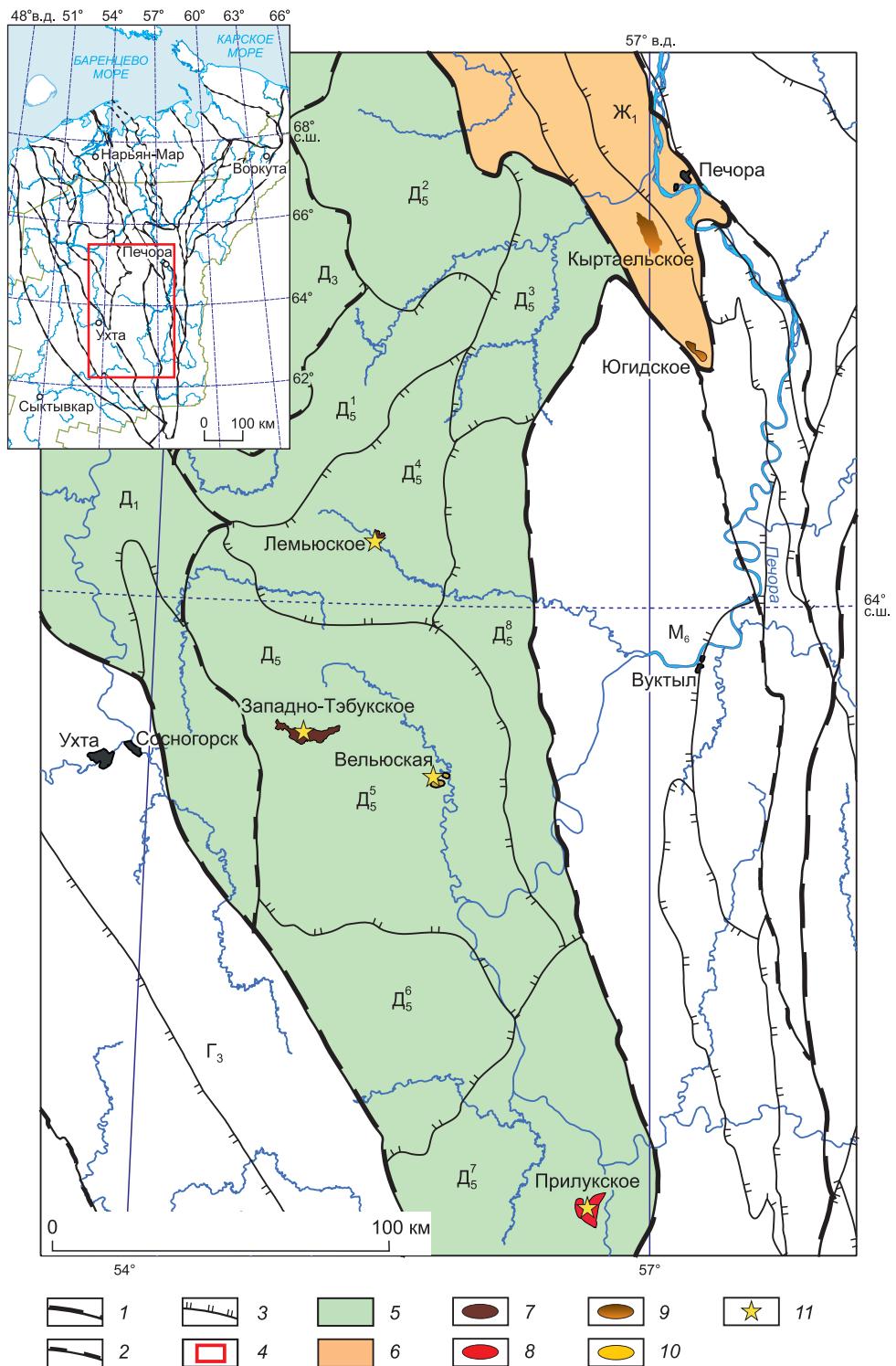


Рис. 1. Обзорная карта структурно-тектонического районирования ТПП.

1 — границы надпорядковых тектонических элементов; 2 — границы тектонических элементов I порядка; 3 — границы тектонических элементов II порядка; 4 — район работ; 5, 6 — рассматриваемые территории Ижма-Печорской синеклизы и Печоро-Кожвинского мегавала соответственно; 7 — нефтяные месторождения; 8 — газовые месторождения; 9 — нефтегазоконденсатные месторождения; 10 — выявленные структуры; 11 — исследуемые скважины. Тектонические структуры I порядка: Γ_3 — Восточно-Тиманский мегавал, D_1 — Нерицкая ступень, D_3 — Ижмская ступень, D_5 — Омра-Лыжская седловина, Ж_1 — Печоро-Кожвинский мегавал, M_6 — Верхнепечорская впадина; тектонические структуры II порядка: D_5^1 — Сотчемью-Аресский уступ, D_5^2 — Лузская ступень, D_5^3 — Ронаельская ступень, D_5^4 — Лемьюская ступень, D_5^5 — Тэбукская ступень, D_5^6 — Омра-Сойвинская ступень, D_5^7 — Джебольская ступень, D_5^8 — Мичаю-Пашнинский вал.

Хлороформенный битумоид А (ХБА) разделяли без предварительного осаждения асфальтенов. Битумоид растворяли в растворителе и переносили на колонку, заполненную оксидом алюминия (Fluka). В качестве элюентов для последовательного получения аполярной фракции (углеводороды) использовали 20 %-й раствор дихлорметана в *н*-гексане, для получения полярных компонентов (смолы) — раствор дихлорметана в этиловом спирте (в соотношении 1:1). Дальнейшее разделение аполярной фракции проводили на колонке, заполненной силикагелем (Fluka), нижний слой которой заполняли силикагелем, импрегнированным 10 %-м нитратом серебра. Алифатическую фракцию получали при элюировании *н*-гексаном, ароматическую — при элюировании бензолом. Алифатическую фракцию анализировали методами газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), ароматическую — методом ХМС.

Газохроматографический анализ выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка SPB-1, 30 м × × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура колонки программировалась от 110 до 300 °C, со скоростью 5 °C/мин. Температура инжектора и детектора 300 °C.

Хромато-масс-спектральный анализ осуществлялся на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °C, со скоростью 5 °C/мин. Температура инжектора 300 °C, интерфейса 250 °C, ионного источника 200 °C.

ХМС анализ алифатической фракции показал, что для битумоидов Омра-Лыжской седловины характерны низкие концентрации полициклических УВ, что затрудняет интерпретацию получаемых данных. С целью повышения чувствительности ХМС анализа проводили удаление *н*-алканов из фракции насыщенных УВ с использованием карбамида [Бушнев, Бурдельная, 2015]. Суть метода заключается в образовании клатратов, связывающих линейные структуры *н*-алканов с мочевиной в виде игольчатых кристаллов. При этом УВ с разветвленным и циклическим строением остаются в растворе незатронутыми. Далее спиртовой супернатант отделяют, высушивают, реэкстрагируют *н*-гексаном и анализируют методом ХМС.

Исследования изотопного состава углерода фракций битумоидов и нефлей производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15 %. Для изучения ИСУ индивидуальных *н*-алканов применялся тот же масс-спектрометр, сопряженный посредством системы GC Isolink (Thermo) с хроматографом Trace GC Ultra (Thermo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав битумоидов. Результаты битуминологического исследования показали, что для пород Омра-Лыжской седловины характерен низкий выход битумоида (до 0.2 %). Значения битумоидного

Таблица 1.

Геохимическая характеристика исследуемых образцов

№ п/п	Название скважи- ны/образец	Сква- жина	Воз- раст	Глубина, м	Литология	C _{орг}	ХБА	β _{ХБ}	Угле- водо- роды	Смолы	Алифа- тическая фракция	Арома- тическая фракция
%												
1	Прилукское/обр. 1	2	D ₃ dзr	1999.0—2005.0		2.02	0.09	4.46	82	18	57	17
2	Тэбукское/обр. 1	71	»	1901.3—1905.3		1.12	0.19	16.96	82	18	65	9
3	Тэбукское/обр. 2	71	»	1910.0—1913.7		0.45	0.03	6.67	72	28	58	16
4	Вельюское/обр. 1	4	»	1987.7—1992.3		0.97	0.10	10.31	82	18	67	8
5	Вельюское/обр. 2	4	»	1987.7—1992.3		2.94	0.17	5.78	80	20	61	17
6	Вельюское/обр. 3	4	D ₃ jг	1992.3—1997.3		0.79	0.08	10.13	78	22	69	9
7	Вельюское/обр. 4	4	»	1992.3—1997.3		1.17	0.09	7.69	80	20	63	12
8	Вельюское/обр. 5	4	»	2001.8—2007.7	Аргиллит темно- серый	0.48	0.03	6.25	71	29	57	12
9	Вельюское/обр. 6	4	»	2007.7—2013.4		0.58	0.04	6.90	74	26	57	13
10	Вельюское/обр. 7	4	D ₂ om	2013.4—2015.9		0.87	0.07	8.05	73	27	51	15
11	Вельюское/обр. 1	1	»	2118.4—2121.1		0.50	0.03	6.00	74	26	60	12
12	Вельюское/обр. 2	1	»	2125.4—2132.6		0.44	0.02	4.55	68	32	47	16
13	Лемьюское/обр. 1	51	D ₂ kd	2559.0—2562.0		1.12	0.05	4.46	72	28	47	20
14	Лемьюское/обр. 2	51	»	2559.0—2562.0		1.35	0.06	4.44	70	30	44	21
15	Лемьюское/обр. 3	51	»	2559.0—2562.0		0.42	0.04	9.52	69	31	52	17
16	Лемьюское/обр. 4	51	»	2573.0—2576.0		0.65	0.05	7.69	70	30	48	15

Примечание. D₂ — средний отдел девонской системы; горизонты: D₂kd — кедровский, D₂om — омринский, D₂kl — колвинский, D₃ — верхний отдел девонской системы, горизонты: D₃dзr — джерьский, D₃jг — яранский.

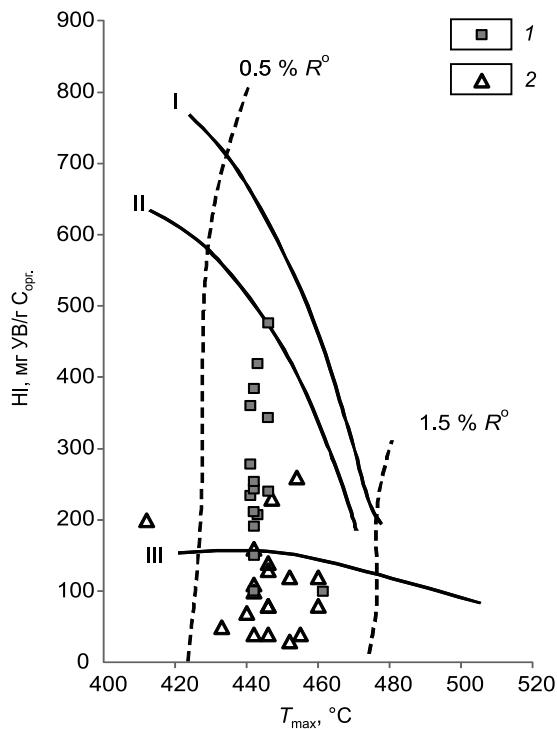


Рис. 2. Диаграмма зависимости водородного индекса НИ от температуры максимального выхода УВ в пике S_2 .

1 — в отложениях Омра-Лыжской седловины; 2 — в отложениях Печоро-Кожвинского мегавала, по данным [Данилов и др., 2016]. Линии отвечают изменению соответствующих типов (I—III) керогена. Штриховые линии соответствуют границам градации катагенеза по отражательной способности витринита (R^o).

коэффициента β_{X_B} лежат в диапазоне от 4.44 до 16.96 % (табл. 1). Содержание органического углерода в породе изменяется от 0.42 до 2.94 %. Групповой состав представлен маслами (68—82 %) и смолами (18—32 %). Выход алифатической фракции варьирует от 44 до 69 %, ароматической — от 8 до 21 % (см. табл. 1).

Пиролиз Rock-Eval. Анализ графика в координатах НИ от T_{max} позволил выявить присутствие в исследуемой коллекции породы, содержащие кероген II и III типов (рис. 2). Помимо новых данных, полученных при исследовании пород Омра-Лыжской седловины (табл. 2), на график также нанесены значения, заимствованные из работы В.Н. Данилова с соавторами [2016] по изучению рассеянного ОВ южной части Печоро-Кожвинского мегавала.

Зрелость ОВ основной части пород выборки соответствует главной фазе нефтеобразования (ГФН), $T_{max} = 441$ —461 °C. В разрезе скв. Прилукская-2 главная фаза нефтеобразования, вероятно, завершена ($T_{max} > 460$ °C). Кероген II типа встречен в отложениях джерьского и яранского ярусов верхнего девона в разрезе скв. Вельюская-4. Тем не менее для отложений среднего девона более характерно наличие керогена III и II—III типов. Генерационный потенциал ОВ достигает в единичных пробах значений 5—11 мг УВ/г породы, а для основной части выборки он ниже — 1—3 мг УВ/г породы (см. табл. 2).

Согласно данным, приведенным в работе В.Н. Данилова и соавторов [2016], зрелость ОВ одновозрастных пород южной части Печоро-Кожвинского мегавала выше, чем в исследованных нами пробах. Здесь значения водородного индекса ($HI = 100$ —477 мг УВ/г C_{opr}) и генерационного потенциала ниже, что в совокупности свидетельствует о протекании процессов нефтегазогенерации и эмиграции углеводородных флюидов на территории распространения залежей парафинистых нефей. Процесс образова-

Таблица 2. Результаты пиролитического исследования пород Омра-Лыжской седловины

№ п/п	Название скважины/ образец	Скважина	Свободные и сорбированые УВ S_1 , мг УВ/г породы	Генерационный по- тенциал ОВ S_2 , мг УВ/г породы	T_{max} , °C	Водородный индекс НИ, мг УВ/г C_{opr}	Кислородный индекс ОИ, мг CO_2 /г C_{opr}
1	Прилукское/обр. 1	2	0.52	2.08	461	102	7
2	Тэбукское/обр. 1	71	0.56	3.37	441	279	60
3	Тэбукское/обр. 2	71	0.05	0.72	442	212	53
4	Вельюское/обр. 1	4	0.32	2.67	441	361	34
5	Вельюское/обр. 2	4	0.55	11.59	446	477	14
6	Вельюское/обр. 3	4	0.33	3.43	442	385	39
7	Вельюское/обр. 4	4	0.43	5.12	443	420	25
8	Вельюское/обр. 5	4	0.09	1.41	441	235	27
9	Вельюское/обр. 6	4	0.07	1.10	442	244	36
10	Вельюское/обр. 7	4	0.19	2.36	442	254	20
11	Вельюское/обр. 1	1	0.03	0.21	442	100	276
12	Вельюское/обр. 2	1	0.06	0.58	442	153	82
13	Лемьюское/обр. 1	51	0.13	2.68	446	241	36
14	Лемьюское/обр. 2	51	0.17	3.59	446	345	10
15	Лемьюское/обр. 3	51	0.10	1.00	443	208	25
16	Лемьюское/обр. 4	51	0.14	0.75	442	192	28

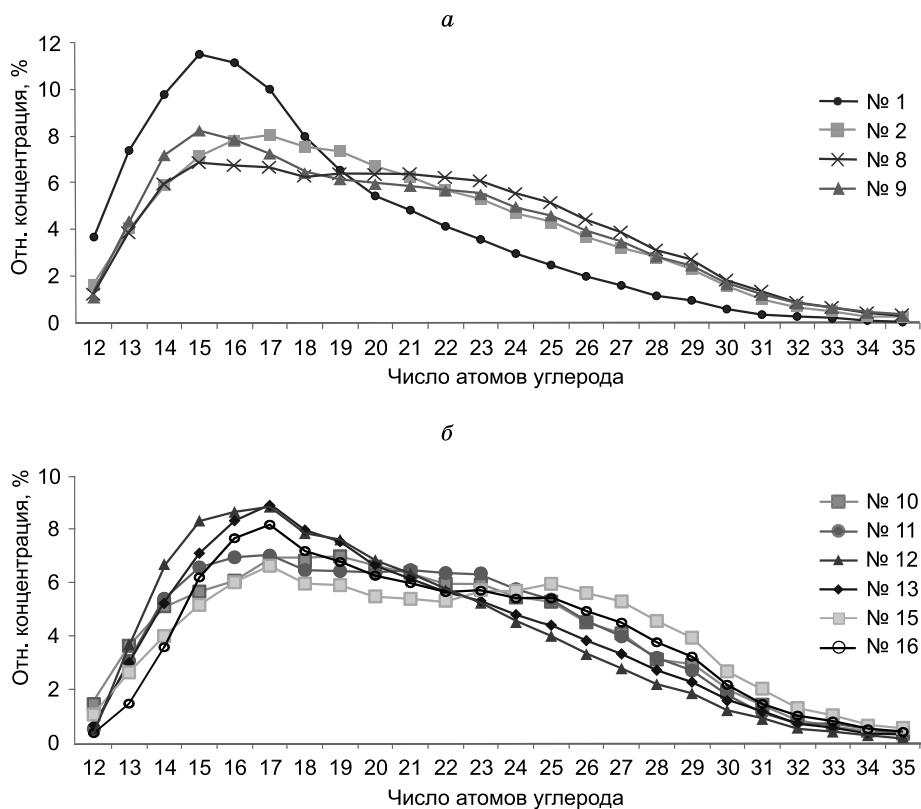


Рис. 3. Гистограммы распределения *n*-алканов в алифатической фракции битумоидов Омра-Лыжской седловины:

а — в образцах верхнего девона (D_3); б — в образцах среднего девона (D_2). Номер ряда соответствует номеру образца в таблицах.

ния и эмиграции углеводородов, судя по графику (см. рис. 2), характерен и для пород, содержащих кероген II и III типов.

Углеводороды-биомаркеры. Нормальные и изопреноидные алканы. Согласно данным ГХ анализа, в алифатической фракции битумоидов преобладают *n*-алканы состава C_{12} — C_{35} . Алкановый профиль, отражающий распределение *n*-алканов в битумоидах из отложений нижнего франа (D_3) и верхнеэйфельских отложений (D_2), представлен в виде гистограмм на рис. 3, а и 3, б соответственно. Как видно из гистограмм, для подавляющей части исследуемых битумоидов соответствует смешанному типу ОВ, т. е. наблюдаются повышенные концентрации в области *n*-алканов состава C_{13} — C_{19} , типичного для вклада водорослевого материала и в области высокомолекулярных *n*-алканов (C_{25} — C_{29}), отвечающей континентальному типу ОВ. В более зрелом битумоиде из отложений скв. Прилукская-2 наблюдается смещение максимума в сторону низкомолекулярных *n*-алканов, вероятно, за счет деструкции высокомолекулярных УВ, что подтверждается результатами Rock-Eval пиролиза (рис. 3).

Значения показателя CPI (Carbon Preferences Index), приведенные в табл. 3, близки к единице и изменяются в узком интервале значений (1.05—1.11), что свойственно зрелому ОВ [Тиссо, Вельте, 1981; Peters et al., 2005]. Значения коэффициентов нечетности $K_{\text{нн}}C_{17}$ (1.02—1.11) и $K_{\text{нн}}C_{29}$ (1.05—1.16) для ОВ Омра-Лыжской седловины не имеют выраженного доминирования «нечетных» или «четных» гомологов. Характерной чертой битумоидов из отложений Омра-Лыжской седловины служат низкие концентрации изопреноидных алканов (рис. 4). В парафинистых нефтях среднего девона Печоро-Кожвинского мегавала также зафиксированы очень низкие содержания изо-алканов [Бушнев и др., 2022]. Отношение Pr/Ph изменяется в диапазоне 1.41—2.46, что может указывать на слабоокислительные обстановки в диагенезе. Ввиду малых количеств изо-алканов расчет параметров на основе этих УВ в ряде случаев был невозможен.

Полициклические биомаркеры. Битумоиды Омра-Лыжской седловины характеризуются близким соотношением $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ стеранов (см. табл. 3). Графически это отображено на треугольной диаграмме распределения $\alpha\beta\beta$ стеранов, указывающей на вклад ОВ различных генетических типов (рис. 5). Точки, соответствующие битумоидам Омра-Лыжской седловины, концентрируются в небольшой обла-

Таблица 3. Основные геохимические параметры, полученные по данным УВ-биомаркеров битумоидов из отложений Омра-Лыжской седловины

№ п/п	Название скважи- ны/образец	Сква- жина	Pr/Ph	(Pr + Ph)/ (C ₁₇ + C ₁₈)	K _{нн} C ₁₇	K _{нн} C ₂₉	CPI	αββ сте- раны C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	αββ/(αββ+ +ααα) C ₂₉	20S/ (20S + R) ααα C ₂₉	Ts/ Tm	22S/ (22S+22R) C ₃₁ гопан	Стера- ны/го- паны	Три-/ пента- цикли- ческие
1	Прилукское/обр. 1	2	—	—	1.05	1.10	1.07	33:27:40	0.55	0.48	0.67	0.56	0.36	0.11
2	Тэбукское/обр. 1	71	—	—	—	—	—	34:34:32	0.51	0.45	0.76	0.62	0.12	0.18
3	Тэбукское/обр. 2	71	1.54	0.02	1.05	1.05	1.05	34:33:33	0.48	0.35	0.46	0.59	0.13	0.32
4	Вельюское/обр. 1	4	—	—	—	—	—	36:29:35	0.51	0.25	0.90	0.60	0.16	0.24
5	Вельюское/обр. 2	4	—	—	—	—	—	29:33:38	0.54	0.29	0.67	0.60	0.12	0.26
6	Вельюское/обр. 3	4	—	—	—	—	—	32:29:39	0.63	0.19	0.90	0.57	0.12	0.20
7	Вельюское/обр. 4	4	—	—	—	—	—	31:23:46	0.57	0.35	0.69	0.58	0.11	0.18
8	Вельюское/обр. 5	4	1.84	0.03	1.02	1.09	1.07	34:29:37	0.53	0.44	0.46	0.53	0.18	0.26
9	Вельюское/обр. 6	4	2.02	0.03	1.02	1.10	1.08	35:30:36	0.55	0.35	0.45	0.59	0.20	0.24
10	Вельюское/обр. 7	4	2.46	0.06	1.05	1.16	1.11	34:30:36	0.50	0.37	0.87	0.59	0.09	0.26
11	Вельюское/обр. 1	1	1.73	0.03	1.05	1.09	1.07	30:26:44	0.55	0.38	0.52	0.56	0.21	0.21
12	Вельюское/обр. 2	1	1.41	0.04	1.07	1.08	1.07	31:25:44	0.60	0.44	0.67	0.54	0.25	0.36
13	Лемьюское/обр. 1	51	1.64	0.02	1.09	1.06	1.06	34:29:36	0.54	0.42	0.61	0.61	0.15	0.40
14	Лемьюское/обр. 2	51	—	—	—	—	—	31:30:39	0.55	0.39	0.41	0.61	0.12	0.15
15	Лемьюское/обр. 3	51	1.94	0.06	1.11	1.09	1.07	34:28:38	0.56	0.41	0.62	0.58	0.13	0.23
16	Лемьюское/обр. 4	51	2.17	0.06	1.10	1.09	1.06	33:26:41	0.60	0.32	0.56	0.59	0.09	0.20

Примечание. Pr — пристан; Ph — фитан; K_{нн} C₁₇ = 2C₁₇/(C₁₆ + C₁₈); K_{нн} C₂₉ = 2C₂₉/(C₂₈ + C₃₀); CPI = 0.5 [(ΣC_{25,27,29,31,33})/(ΣC_{24,26,28,30,32}) + (ΣC_{25,27,29,31,33})/(ΣC_{26,28,30,32,34})]; Ts — 18α(H)-22,29,30-триснорметилгопан; Tm — 17α(H)-22,29,30-триснорметилгопан.

сти в центральной части диаграммы. Диаграмма также содержит данные по αββ стеранам в парафинистых нефтях южной части Печоро-Кожвинского мегавала [Бушнев и др., 2022]. И для битумоидов, и для нефтей распределение стеранов соответствует области формирования ОВ морского генезиса. По сравнению с битумоидами в нефтях концентрация этилхолестана (C₂₉) выше (см. рис. 5). На основании только этих сведений заключить, что парафинистые нефти генетически связаны с ОВ среднедевонско-нижнефранских отложений, невозможно.

Для диагностики термической зрелости использовались параметры αββ/αββ + ααα и 20S/20S + R, определяемые по этилхолестану (C₂₉). Значения данных параметров изменяются в широком интервале 0.48—0.63 и 0.19—0.48 соответственно (см. табл. 3). Стехиометрия соединений ряда гопана также является показателем уровня зрелости ОВ. Значения Ts/Tm изменяются в пределах 0.41—0.90, а коэффициент αβ C₃₁ 22S/22S + 22R составляет 0.53—0.62. Несмотря на результаты Rock-Eval пиролиза, где средняя T_{max} превышает 440 °C и характеризует ОВ битумоидов Омра-Лыжской седловины как достигшее ГФН, среди биомаркерных коэффициентов наблюдается сильный разброс значений. Соотношение трициклических терпанов к пентациклическим варьирует в пределах 0.11—0.40. Отношение стераны/гопаны невысокое (0.09—0.36), что указывает на существенную бактериальную переработку исходного ОВ.

Состав пентациклических терпанов битумоидов пород рассматриваемого комплекса не совсем обычен для изученных разрезов ТПП (рис. 6). Их особенностью является то, что гопановые углеводороды представлены не только регулярными гопанами (см. рис. 6, C₂₉ H и C₃₀ H), но и диагопанами (C₂₉ D—C₃₂ D), а также так называемыми рано элюирующими перегруппированными гопанами (C₃₀ E). Структура данных гопанов представлена на рис. 7. Идентификация гопановых углеводородов, относящихся к перегруппированному сериям, выполнена на основании сопоставления их масс-спектров и порядка элюирования с опубликованными данными [Philp, Gilbert, 1968; Moldowan et al., 1991; Telnaes et al., 1992; Farrimond, Telnaes, 1996; Li et al., 2015; Xiao et al., 2019a; Lu et al., 2021]. Наибольшая термодинамическая стабильность, судя по расчетным значениям энергии Гиббса, характерна для C₃₀ D, менее стабилен регулярный гопан C₃₀ H, наименее устойчив изомер C₃₀ E [Xiao et al., 2019a].

В нижнеюрских нефтематеринских породах континентального озерного генезиса Сычуаньского бассейна наибольшие концентрации C₃₀ D и C₃₀ E перегруппированных гопанов по отношению к гопану C₃₀ H наблюдаются в интервале значений отношения Pr/Ph от 1.0 до 2.1, что указывает на слабоокислительную или субвосстановительную среду как на наиболее благоприятную для их образования [Lu et al., 2021]. Кроме того, авторы [Lu et al., 2021] указывают на засоление и кислотный катализ как на факторы, благоприятные для появления высоких концентраций перегруппированных гопанов.

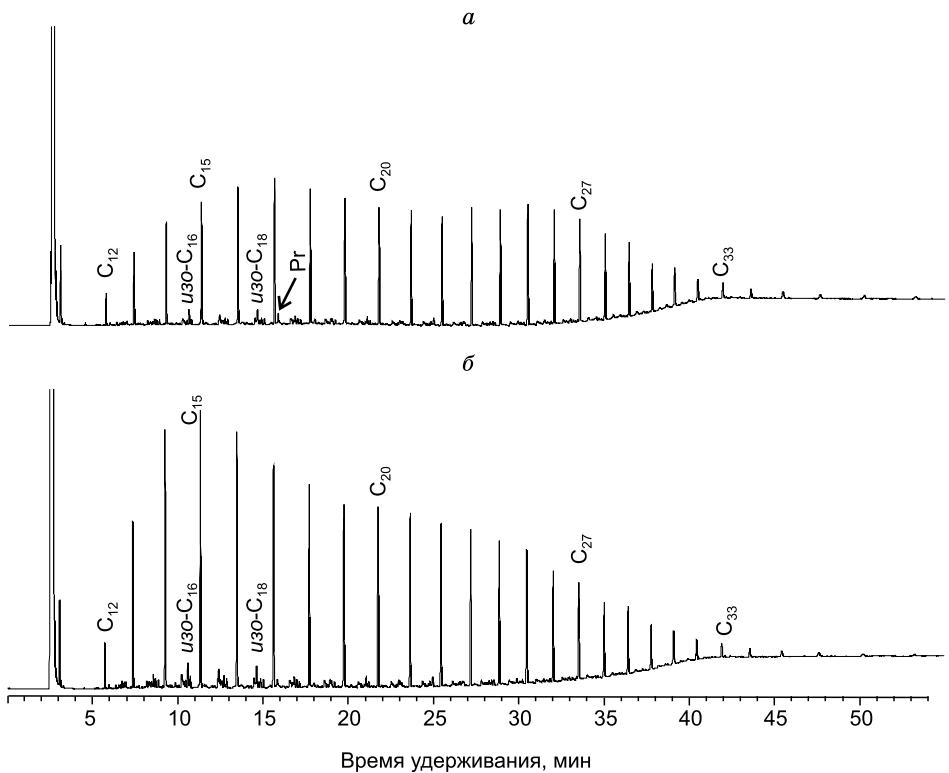


Рис. 4. Распределение нормальных и изопреноидных алканов алифатической фракции битумоидов из отложений среднедевонско-нижнефранского комплекса Омра-Лыжской седловины:

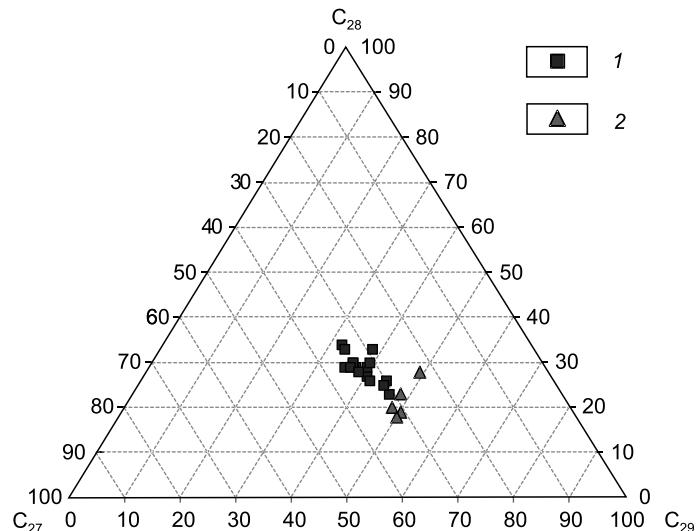
а — Лемьюское месторождение (обр. № 15); *б* — Вельюское месторождение (обр. № 8). $C_{(число)}$ — *н*-алканы соответствующего состава; *изо*- $C_{(число)}$ — *изо*-алканы соответствующего состава; *Pr* — пристан.

Перегруппированные гопаны различных серий в высоких концентрациях обнаружены в нефтях бассейна Муглад (Судан, Южный Судан), связанными с ОВ терригенных пород, формировавшихся в озерных условиях [Xiao et al., 2019a]. Не подвергшиеся биодеградации нефти данного бассейна известны как высокопарафинистые [Xiao et al., 2019b]. В целом представляется вполне устоявшимся суждение о том, что перегруппированные гопаны, и особенно рано элюирирующаяся серия C_{30} E, образуются за счет кислого катализа на глинистых минералах и не характерны для пород, содержащих аквагенное ОВ морских осадков и соответствующих ему нефтям.

Подобные диагопаны были также обнаружены в составе ОВ пород малгинской свиты мезопротерозоя юго-восточной части Сибирской платформы [Дахнова и др., 2014; Суслова и др., 2017] в составе ОВ юрско-меловых аргиллитов Енисей-Хатаганского регионального прогиба Западной Сибири [Ким, Родченко, 2016]. На основе обнаруженных закономерностей в изменении диагопанов и гопанов в составе ОВ отложений Енисей-Хатаганского регионального прогиба авторами работы введены новые биомаркерные параметры, позволяющие повысить достоверность определения

Рис. 5. Треугольная диаграмма распределения стерановых углеводородов $\alpha\beta\beta$:

1 — битумоиды среднедевонско-нижнефранского комплекса Омра-Лыжской седловины; 2 — парафинистые нефти из среднедевонских коллекторов южной части Печоро-Кожвинского мегавала [Бушнев и др., 2022].



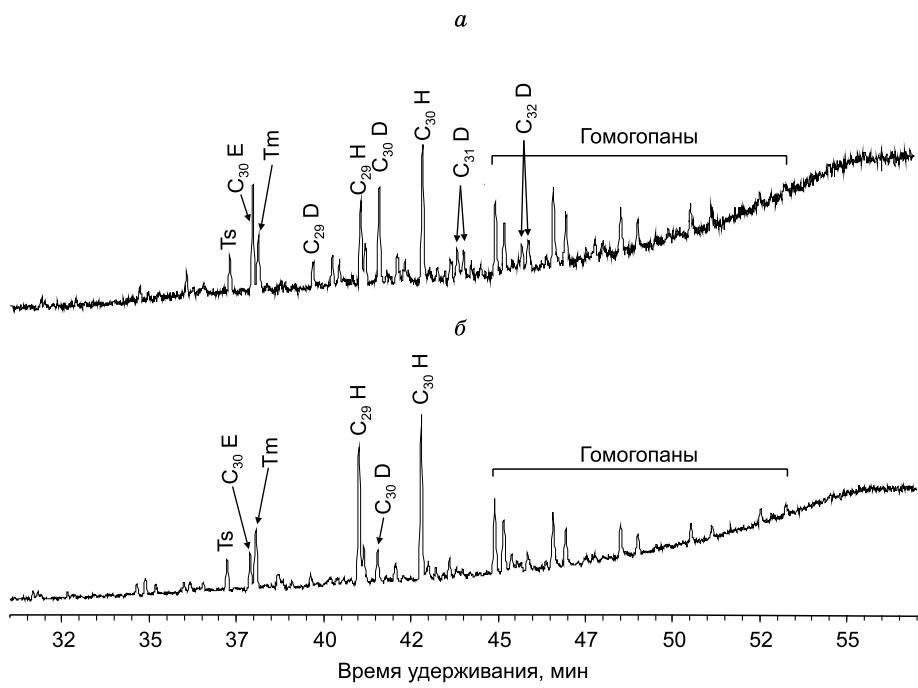


Рис. 6. Хроматограммы терпановых УВ (m/z 191) битумоидов Омра-Лыжской седловины:

а — Лемьюское месторождение (образец № 15); б — Вельюское месторождение (образец № 4). Н — регулярный гопан; Д — перегруппированный гопан; Е — гопан рано элюирующейся серии; Ts — $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорметилгопан; Tm — $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорметилгопан.

условий осадконакопления содержащегося в породах органического вещества и степени его термической преобразованности [Ким, Родченко, 2016].

Данные о составе углеводородов-биомаркеров ряда парафинистых нефтий южной части Печоро-Кожвинского мегавала были представлены в работе Д.А. Бушнева и соавторов [2022], где объясняется разброс значений генетических показателей, таких как распределение $\alpha\beta\beta$ стеранов состава C_{27} — C_{29} , стераны/гопаны, три-/пентациклические, за счет смешения нескольких типов УВ. Высказывалось предположение, что в ряде случаев значения биомаркерных коэффициентов среднедевонско-нижнефранских высокопарафинистых нефтий могут определяться незначительным поступлением в резервуар нефти иного генотипа, содержащего высокие концентрации биомаркеров — «доманиковой» нефти верхнего девона.

В ряде парафинистых нефтий Печоро-Кожвинского мегавала идентифицированы перегруппированные гопаны рано элюирующейся серии. Их концентрация в нефтях среднедевонского комплекса ниже, чем в битумоидах Омра-Лыжской седловины (рис. 8). Тем не менее присутствие рано элюирующейся серии гопанов может являться признаком, подтверждающим генетическое родство нефти и ОВ вмещающего комплекса пород.

Изотопные профили углерода n -алканов нефтий различных генотипов ТПП. Изотопные значения, полученные при исследовании углерода индивидуальных n -алканов анализируемых нефтий, при-

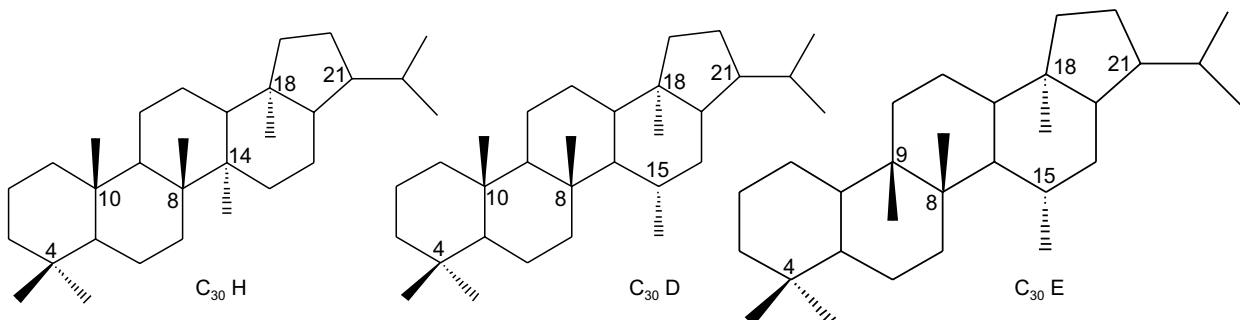


Рис. 7. Химические структуры H-, D-, E-гопанов [Lu et al., 2021].

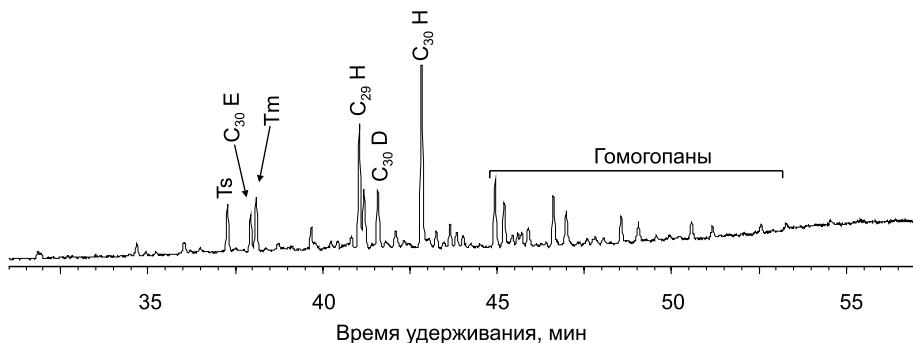


Рис. 8. Хроматограмма (m/z 191) терпановых УВ нефти Кыртаельского месторождения [Бушнев и др., 2022].

Н — регулярный гопан; D — перегруппированный гопан; Е — гопан рано элюирующейся серии; Ts — $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорметилгопан; Tm — $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорметилгопан.

ведены на рис. 9, а. Эти данные были сопоставлены с ранее полученными результатами по нефтям из доманикового и ордовикско-нижнедевонского карбонатного комплексов ТПП [Бушнев, Бурдельная, 2015; Бушнев и др., 2019]. Отличие изотопного профиля n -алканов парафинистых нефтей от изученных ранее групп нефтей заключается в том, что углерод n -алканов нефтей, генетически связанных с ОВ ордовикского возраста, образованного остатками водоросли *Gloeocapsomorpha prisca* (*G. prisca*), имеет одинаковый ИСУ для n -алканов разного молекулярного веса. ИСУ n -алканов парафинистых нефтей совпадает с ним в области C_{15} — C_{17} , а для n -алканов большего молекулярного веса характерно меньшее содержание изотопа ^{13}C . В случае сопоставления ИСУ n -алканов нефтей доманикового генотипа [Бушнев и др., 2017] с парафинистыми нефтями ИСУ n -алканов совпадает только в области C_{23} — C_{25} . Углерод n -алканов большего молекулярного веса типично-доманиковых нефтей изотопно тяжелее, чем углерод парафинистых на 1.5—3.0 ‰ $\delta^{13}\text{C}$.

Такое сопоставление изотопного профиля углерода n -алканов парафинистых нефтей позволяет нам сформулировать их особенности, отличающие данные нефти от других нефтей ТПП. Углерод их n -алканов характеризуется пониженным содержанием изотопа ^{13}C , а с увеличением молекулярной массы углеводорода происходит снижение его содержания. Значение величины $\delta^{13}\text{C}$ уменьшается от -31.0 ‰ у углеводородов состава C_{15} — C_{16} до -34.0 ‰ у n -алканов состава C_{29} — C_{31} . Важно указать, что локальные изотопные максимумы либо минимумы на профиле n -алканов парафинистых нефтей не фиксируются.

Изотопные профили углерода n -алканов битумоидов Омра-Лыжской седловины. Изотопный состав углерода n -алканов битумоидов среднедевонско-нижнефранских пород изучался на материале керна скважин Вельюская-1, Вельюская-4, Лемьюская-51 (см. рис. 9, б). Породы отнесены к отложениям кедровского и омринского горизонтов среднего девона и яранского горизонта нижнего франа верхнего девона. Отметим в первую очередь, что для изученной коллекции битумоидов характерен значительный разброс значений $\delta^{13}\text{C}$. Разница изотопного состава углерода n -алканов составляет 4—6 ‰. При этом все изотопные профили субпараллельны (см. рис. 9, б). Для изотопных профилей n -алканов всех битумоидов наблюдается снижение величины $\delta^{13}\text{C}$ на 2—4 ‰ при переходе из области C_{14} — C_{16} к углеводородам состава C_{29} — C_{31} . Локальные изотопные аномалии для n -алканов изученных битумоидов не характерны. Ограниченный набор данных и довольно существенный разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ разных проб не позволяет осуществить корректное погоризонтное усреднение изотопных профилей, а средний изотопный профиль восьми исследованных битумоидов в сопоставлении с изотопным профилем парафинистых нефтей Югидского и Кыртаельского месторождений представлен на рис. 9, в. Из рисунка следует, что n -алканы изученных битумоидов обогащены легким изотопом углерода по сравнению с n -алканами парафинистых нефтей. Ранее уже отмечалось, что сопоставление изотопного профиля n -алканов битумоида нефтематеринской породы и нефти может быть более корректным при использовании композитного изотопного профиля для ряда нефтематеринских пород [Curiale, 2008]. Для сравнения можно упомянуть надежно коррелируемые между собой по ряду генетических признаков нефти из ордовикских отложений бассейнов Иллинойс (США), Каннинг и Голдвир (Австралия).

По данным исследования Американского бассейна, углерод n -алканов битумоида изотопно тяжелее нефти, а в Австралии ситуация противоположная [Guthrie, Pratt, 1995; Edwards et al., 2013; Spaak et al., 2017]. В нефтях китайского бассейна Турпан углерод n -алканов нефтей, связанных с ОВ углей юрского возраста, изотопно тяжелее, чем углерод соответствующих n -алканов битумоида, а углерод неф-

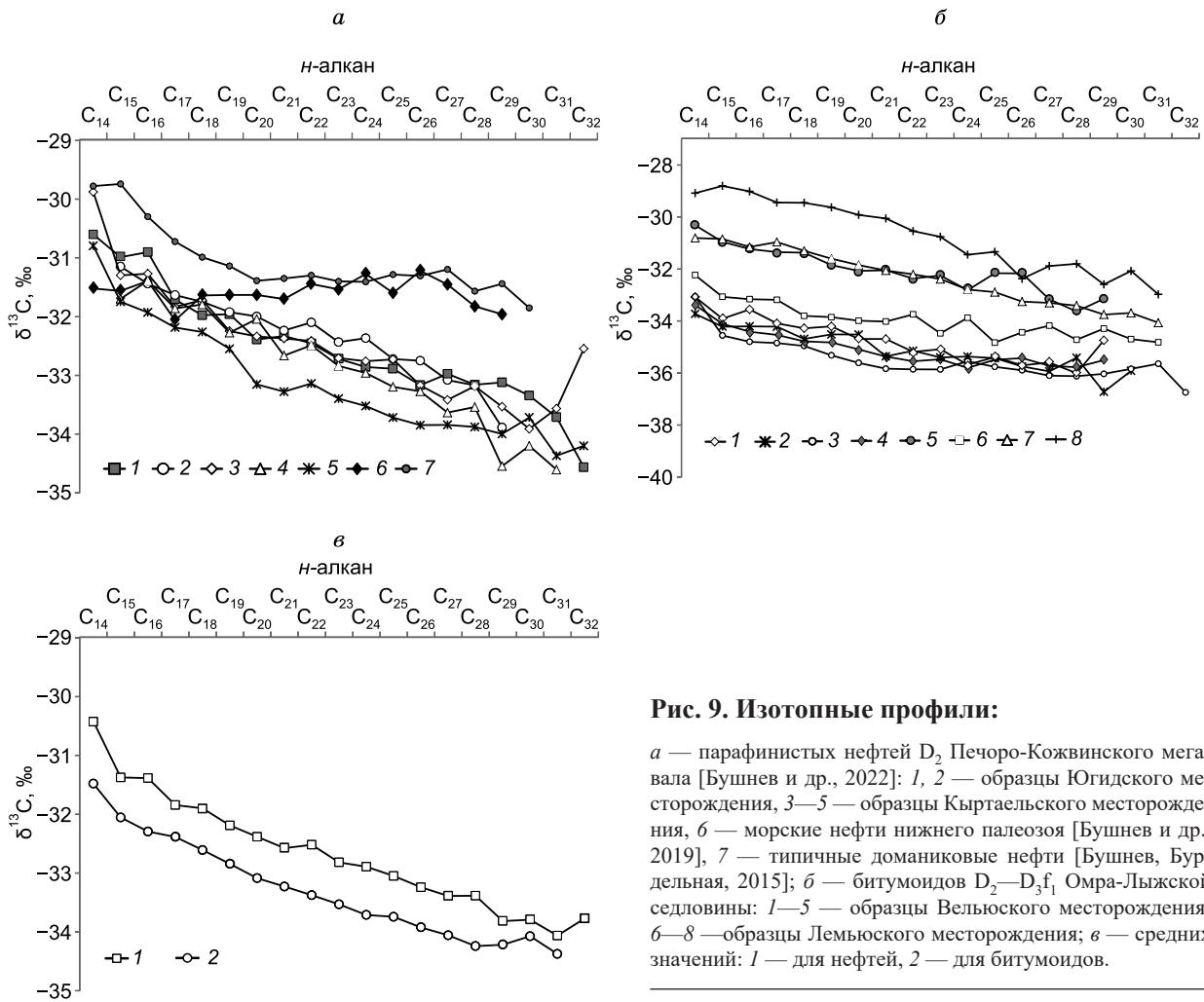


Рис. 9. Изотопные профили:

а — парафинистых нефти D₂ Печоро-Кожвинского мегавала [Бушнев и др., 2022]: 1, 2 — образцы Югидского месторождения, 3—5 — образцы Кыртаельского месторождения, 6 — морские нефти нижнего палеозоя [Бушнев и др., 2019], 7 — типичные доманиковые нефти [Бушнев, Бурдельная, 2015]; б — битумоидов D₂—D₃f₁ Омра-Лыжской седловины: 1—5 — образцы Вельюского месторождения; 6—8 — образцы Лем'юского месторождения; в — средних значений: 1 — для нефти, 2 — для битумоидов.

тей, связанных с ОВ сланцев, — наоборот [Sun et al., 2000]. В любом случае наши данные по парафинистым нефтям и битумоидам среднедевонско-нижнефранского комплекса не свидетельствуют против возможной корреляции нефти и соответствующего ОВ.

Снижение содержания изотопа ¹³C в углероде *n*-алканов с ростом молекулярной массы, особенно выше C₂₁, является признаком, в основном связанным с составом исходного ОВ, а именно ОВ терригенных отложений, например, озерных либо речных осадков [Xu et al., 2020]. В частности, снижение величины $\delta^{13}\text{C}$ на 2—4 ‰ с ростом молекулярного веса *n*-алкана фиксируется в нефтях из отложений речных дельт или пресноводных зон транзита, эта зависимость была зафиксирована в нефтях, образованных ОВ терригенных отложений из дельты Нигера [Samuel et al., 2009]. Наличие более изотопно легкого углерода в *n*-алканах состава C₂₄ и выше фиксировалось в ОВ междуугольных сланцев в китайском бассейне Турпан [Sun et al., 2000].

Причины того, почему для *n*-алканов гумусового ОВ и генерированных им нефтьей снижение молекулярного веса *n*-алкана ведет к повышению содержания в нем изотопа ¹³C, могут быть следующие. Генетические, связанные с различным происхождением исходных *n*-алкильных структур ОВ пород. Растительная биомасса наземного происхождения характеризуется наибольшими концентрациями *n*-алканов состава C₂₇—C₃₅ с резким доминированием нечетных гомологов. Для неэмержентных макрофитов, напротив, характерны *n*-алканы с резким преобладанием гомологов состава C₂₁ и C₂₃ [Andrae et al., 2020]. Последние, согласно данным [Andrae et al., 2020], как раз и содержат углерод, относительно обогащенный изотопом ¹³C. Также изотопом ¹³C обогащен углерод *n*-алканов C₂₇, C₂₉, C₃₁ водной растительности [Liu et al., 2015].

Фактор термической зрелости влияет на изотопный состав углерода *n*-алканов. Впервые рост содержания изотопа ¹³C в *n*-алканах при повышении температуры термолиза керогена в автоклаве в присутствии воды зафиксирован в работе [Вюгюй et al., 1992], а эксперименты на материале доманиковых пород ТПП вполне подтверждают эту закономерность [Бушнев, Бурдельная, 2015]. Термолиз нефти также ведет к повышению величины $\delta^{13}\text{C}$ индивидуальных *n*-алканов до 4 %. При этом значительного

влияния на ход изотопного профиля *n*-алканов повышение температуры термолиза не имеет, т. е. понижение содержания изотопа ^{13}C с ростом молекулярной массы *n*-алкана не происходит.

Фактор первичной миграции, перемещенности битумоида и нефти. Исследования [Liao, Geng, 2009] показали, что первичная миграция, смоделированная ими в лабораторном эксперименте, не приводит к существенному искажению изотопного состава в случае низкой сорбционной емкости ОВ пород, а заметное изменение $\delta^{13}\text{C}$ фиксируется только при генерации УВ в витринитовых углях. $\delta^{13}\text{C}$ *n*-алканов, образованных при пиролизе витринитовых углей, снижается с ростом молекулярной массы *n*-алкана, как и в случае нашей коллекции [Liao, Geng, 2009]. Сорбционная емкость пород не оказывает при этом влияния на ход изотопного профиля *n*-алканов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных геохимических данных позволила заключить, что ОВ, участвовавшее в генерации нефтей южной части Печоро-Кожвинского мегавала, представлено всеми типами ОВ. Это подтверждается распределением *n*-алканов алифатической фракции образцов и изменением изотопного профиля *n*-алканов, характеризующимся снижением величины $\delta^{13}\text{C}$ с ростом молекулярного веса *n*-алкана, присущего смешанному ОВ. Данные Rock-Eval пиролиза свидетельствуют, что ОВ изученных пород из средневерхнедевонских терригенных отложений Омра-Лыжской седловины содержат кероген II, II-III и III типов.

Анализ состава углеводородов-биомаркеров, содержащихся в битумоидах пород из средневерхнедевонских терригенных отложений, позволил выявить их общие особенности. Первая особенность — это высокие концентрации *n*-алканов по отношению к изопренанам и полициклическим биомаркерам. Концентрации полициклических углеводородов настолько низки, что для их анализа методом хромато-масс-спектрометрии пришлось прибегнуть к дополнительной предварительной депарафинизации алифатической фракции. Данные по распределению стерановых углеводородов состава C_{27} — C_{29} битумоида и нефти не только не перекрываются своими полями на треугольной диаграмме, но и расходятся незначительно. Среди полициклических терпеноидов была обнаружена уникальная серия рано элюирующихся гопанов, ранее не фиксируемая в составе битумоидов ТПП.

Вторая особенность была выявлена при исследовании изотопного состава углерода индивидуальных парафинов среднедевонских нефтей юга Печоро-Кожвинского мегавала и парафинов, выделенных из битумоидов среднедевонско-нижнефранских отложений Омра-Лыжской седловины. Показано, что и для *n*-алканов нефтей, и для *n*-алканов битумоидов пород характерен тренд на снижение содержания изотопа ^{13}C с ростом числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана. Углерод парафинов битумоида при этом несколько обеднен изотопом ^{13}C по сравнению с углеродом парафина нефти при разнице менее 1 % $\delta^{13}\text{C}$.

Таким образом, полученный набор данных позволяет свидетельствовать, что вероятным источником изученных нефтей высокопарафинистого облика ТПП являются нефтематеринские породы комплекса. Материнское ОВ накапливалось в условиях терригенной седиментации и было представлено как остатками сносимой с суши высшей растительности, так и водной растительностью, а также планктоном.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Аналитические исследования выполнены в Центре коллективного пользования «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Анищенко Л.А., Валяева О.В., Процько О.С., Разманова О.Ф.** Тяжелые нефти Тимано-Печорской провинции // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014, № 9, с. 11—14.
- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиров А.И., Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И.** Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб, ВНИГРИ, 2008, 164 с.
- Будников В.И., Конторович А.Э.** Зависимость состава нефтей от степени постдиагенетического изменения пород и метаморфизма углей // Геология нефти и газа, 1965, № 8, с. 22—26.
- 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, doi: 10.7868/S0028242115050032.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А.** Геохимия нефтей позднедевона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (3—4), с. 410—422, doi: 10.15372/GiG20170306.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В., Бурдельная Н.С.** Изотопный состав углерода нефтей нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2019, № 7, с. 3—4, doi: 10.19110/2221-1381-2019-7-3-7.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Деревесникова А.А., Огданец Л.В. Геохимия нефтий среднедевонско-нижнефранского терригенного нефтегазоносного комплекса Тимано-Печорского бассейна // Геохимия, 2022, т. 67, № 4, с. 339—349, doi: 10.31857/S0016752522030025.

Вассоевич Н.Б. Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба). Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 9—220. (Тр. ВНИГРИ, вып. 128).

Данилевский С.А., Склярова З.П., Трифачев Ю.М. Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции. Ухта, 2003, 298 с.

Данилов В.Н., Кочкина Ю.В. Геохимические и тектонические условия формирования ловушек и залежей углеводородов юга Печоро-Кожвинского мегавала // Геология нефти и газа, 2016, № 1, с. 79—87.

Данилов В.Н., Макарова И.Р., Кочкина Ю.В. Характеристика рассеянного органического вещества пород южной части Печоро-Кожвинского мегавала // Вести газовой науки, 2016, № 25, с. 176—189.

Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Можегова С.В. Генерационные характеристики ОВ и распределение биомаркеров в битумоидах нефтематеринских пород рифея, венда и кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 953—961.

Изосимова А.Н., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Уткина Н.А., Фролов В.И. Состав хлороформенных битумоидов гумусовых углей различных стадий метаморфизма // Химия твердого топлива, 1982, № 1, с. 3—8.

Казаринов В.В., Конторович А.Э., Рогозина Е.А., Стасова О.Ф., Фомичев А.С. Прогноз нефтегазоносности мезозойских отложений Сибири // Геохимия мезозойских отложений нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1971, с. 68—76. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 118).

Ким Н.С., Родченко А.П. Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (4), с. 758—770, doi: 10.15372/GiG20160408.

Конторович А.Э., Казаринов В.В., Рогозина Е.А., Фомичев А.С. Нефтегазопроизводящие толщи в мезозойских отложениях Сибири и связь с ними месторождений нефти и газа // Геохимия мезозойских отложений нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1971, с. 51—68. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 118).

Конторович А.Э., Бородская Л.И., Голышев С.И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седиментах // Геология и геофизика, 1985 (9), с. 34—42.

Конторович А.Э., Верховская Н.А., Тимошина И.Д., Фомичев А.С. Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти // Геология и геофизика, 1986 (5), с. 3—12.

Кочкина Ю.В. Перспективы нефтегазоносности южной части Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Вести газовой науки, 2017 (31), с. 133—140.

Кремс А.Я., Вассерман Б.Я., Матвиевская Н.Д. Условия формирования и закономерности размещения залежей нефти и газа. М., Недра, 1974, 336 с.

Склярова З.П. Геохимия трудноизвлекаемых углеводородных флюидов Тимано-Печорской провинции. Ухта, УГГУ, 2007, 68 с.

Суслова Е.А., Парфенова Т.М., Сараев С.В., Наговицин К.Е. Органическая геохимия пород малгинской свиты мезопротерозоя и обстановки их формирования (юго-восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (3—4), с. 628—642, doi: 10.15372/GiG20170324.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. М., Мир, 1981, 501 с.

Andrae J.W., McInerney F.A., Sniderman J.M.K. Carbon isotope systematics of leaf wax *n*-alkanes in a temperate lacustrine depositional environment // Org. Geochem., 2020, v. 150, 104121, doi: 10.1016/j.orggeochem.2020.104121.

Bjørø M., Hall P.B., Hustad E., Williams J.A. Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity // Org. Geochem., 1992, v. 19 (1—3), p. 89—105, doi: 10.1016/0146-6380(92)90029-W.

Curiale J.A. Oil-source rock correlations – Limitations and recommendations // Org. Geochem., 2008, v. 39, p. 1150—1161, doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.02.001.

Edwards D.S., Boreham C.J., Chen J., Grosjean E., Mory A.J., Sohn J., Zumberge J.E. Stable carbon and hydrogen isotopic compositions of Paleozoic marine crude oils from the Canning Basin: comparison with other west Australian crude oils // The sedimentary basins of West Australia IV. Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium / Eds. M. Keep, S. Moss. Perth, 2013, p. 1—13.

Farrimond P., Telnaes N. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy) // Org. Geochem., 1996, v. 25 (3—4), p. 165—177, doi: 10.1016/S0146-6380(96)00127-1.

Guthrie J.M., Pratt L.M. Geochemical character and origin of oils in Ordovician reservoir rock, Illinois and Indiana, USA // AAPG Bull., 1995, v. 79 (11), p. 1631—1649, doi: 10.1306/7834DE36-1721-11D7-8645000102C1865D.

Hedberg H.D. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum // AAPG Bull., 1968, v. 52, p. 736—750, doi: 10.1306/5D25C45B-16C1-11D7-8645000102C1865D.

Li H., Jiang L., Chen X., Zhang M. Identification of the four rearranged hopane series in geological bodies and their geochemical significances // Chin. J. Geochem., 2015, v. 34 (4), p. 550—557, doi: 10.1007/s11631-015-0065-3.

Liao Y., Geng A. Stable carbon isotopic fractionation of individual *n*-alkanes accompanying primary migration: Evidence from hydrocarbon generation-expulsion simulations of selected terrestrial source rocks // Appl. Geochem., 2009, v. 24 (11), p. 2123—2132, doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.09.002.

Liu W., Yang H., Wang H., An Z., Wang Z., Leng Q. Carbon isotope composition of long chain leaf wax *n*-alkanes in lake sediments: A dual indicator of paleoenvironment in the Qinghai-Tibet Plateau // Org. Geochem., 2015, v. 83—84, p. 190—201, doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.03.017.

Lu X., Li M., Wang X., Wei T., Tang Y., Hong H., Wu C., Yang X., Liu Y. Distribution and geochemical significance of rearranged hopanes in Jurassic source rocks and related oils in the center of the Sichuan Basin, China // ACS Omega, 2021, v. 6 (21), p. 13588—13600, doi: 10.1021/acsomega.1c00252.

Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Young D.C., Van Duyne G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C.T., Watt D.S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55 (11), p. 3333—3353, doi: 10.1016/0016-7037(91)90492-N.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2nd ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, v. 2, 1155 p.

Philp R.P., Gilbert T.D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material // Org. Geochem., 1986, v. 10, p. 73—84, doi: 10.1016/0146-6380(86)90010-0.

Samuel O.J., Cornford C., Jones M., Adekeye O.A., Akande S.O. Improved understanding of the petroleum systems of the Niger Delta Basin, Nigeria // Org. Geochem., 2009, v. 40 (4), p. 461—483, doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.01.009.

Spaak G., Edwards D.S., Foster C.B., Pagès A., Summons R.E., Sherwood N., Grice K. Environmental conditions and microbial community structure during the Great Ordovician Biodiversification Event; a multi-disciplinary study from the Canning Basin, Western Australia // Global Planet. Change, 2017, v. 159, p. 93—112, doi: 10.1016/j.gloplacha.2017.10.010.

Sun Y., Sheng G., Peng P., Fu J. Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan basin, north-western China // Org. Geochem., 2000, v. 31 (12), p. 1349—1362, doi: 10.1016/S0146-6380(00)00069-3.

Telnaes N., Isaksen G.H., Farrimond P. Unusual triterpane distributions in lacustrine oils // Org. Geochem., 1992, v. 18 (6), p. 785—789, doi: 10.1016/0146-6380(92)90047-2.

Xiao H., Li M., Wang W., You B., Liu X., Yang Z., Liu J., Chen Q., Uwiringiyimana M. Identification, distribution and geochemical significance of four rearranged hopane series in crude oil // Org. Geochem., 2019a, v. 138, 103929, doi: 10.1016/j.orggeochem.2019.103929.

Xiao H., Li M., Liu J., Mao F., Cheng D., Yang Z. Oil-oil and oil-source rock correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: New insights from molecular markers analyses // Mar. Pet. Geol., 2019b, v. 103, p. 351—365, doi: 10.1016/j.marpgeo.2019.03.004.

Xu H., George S.C., Hou D., Cao B., Chen X. Petroleum sources in the Xihu Depression, East China Sea: Evidence from stable carbon isotopic compositions of individual *n*-alkanes and isoprenoids // J. Pet. Sci. Eng., 2020, v. 190, 107073, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107073.