

УДК 552.578.2(53+571.5+551.72)

## СТЕРАНЫ В НЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ НЕФТЯХ НЕПСКО-БОТУОБИНСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ И ЮЖНО-ОМАНСКОГО СОЛЕНОСНОГО БАСЕЙНА АРАВИЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

© 2015 г. В. А. Каширцев, А. Э. Конторович, Н. С. Ким, О. Н. Чалая<sup>1</sup>, И. Н. Зуева<sup>1</sup>

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН*

<sup>1</sup>*Институт проблем нефти и газа СО РАН*

*E-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2014 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии в нефтях Непско-Ботуобинской антеклизы (НБА) Сибирской платформы и Южно-Оманского соленосного бассейна (ЮОСБ) Аравийской платформы (нефти семейства Hugf) установлен ряд редко встречающихся стерановых углеводородов, не типичных для более молодых фанерозойских нефтяных систем. Среди регулярных стеранов идентифицирован непрерывный ряд углеводородов от C<sub>21</sub> до C<sub>30</sub>, включая ранее неизвестные изомеры углеводородов C<sub>23</sub>–C<sub>25</sub>. Отмечено, что короткоцепочечные стераны C<sub>21</sub> и C<sub>22</sub> представлены наиболее термостабильными разностями прегнанов – дигинаном и метилдигинаном. Другой ряд стероидов представлен деметилированными у С-10 структурами – А-норстеранами (основной фрагментный ион в масс-спектрах *m/z* 203). Идентифицированные по *m/z* 219 трициклические углеводороды C<sub>26</sub>–C<sub>29</sub> отнесены к гомологическому ряду 8–14-секостеранов. Эти хемофоссилии имеют широкий стратиграфический диапазон распространения и, возможно, как и современные минорные секостерины, связаны с липидами мембран губок и их бактериальными синбиотами.

**Ключевые слова:** Сибирская платформа, Аравийская платформа, нефть, стераны.

**DOI:** 10.7868/S0028242115020136

Осадочные бассейны с доказанной нефтегазонасыщенностью в отложениях позднего докембрия известны на всех древних платформах. Однако промышленная нефтеносность резервуаров этого возраста связана главным образом с Сибирской и Аравийской платформами, в значительно меньшей мере древние нефти и нефтепроявления известны на Восточно-Европейской, Индостанской и Австралийской платформах [1].

Исследования химии и геохимии докембрийских нефтей представляют собой серьезный научный и практический интерес, позволяя ответить на вопрос, какой механизм синтеза вторичных метаболитов (по терминологии Семенова и Карцева [2]) и преобразование их в углеводороды (УВ) играл существенную роль, а также наметить возможные направления эволюции хемофоссилий (молекул-биомаркеров) и связь их с определенными типами организмов на ранних этапах существования Земли. Геологическому строению, нефтегазонасыщенности и геохимии органического вещества (ОВ) и нефтей рассматриваемых регионов посвящены многочисленные публикации. Приведенный в конце статьи список литературы не претендует на исчерпывающий перечень работ, тем более, что в последние годы опубликова-

на целая серия статей, посвященных генезису нефтей, реконструкции типов исходного ОВ и экологических условиях его захоронения для Сибирской, Аравийской и Индостанской и других древних платформ [3–8].

Настоящая работа является продолжением обширного комплекса исследований, проводимых в ИНГГ СО РАН по проблеме нефтегазонасыщенности докембрия под руководством А.Э. Конторовича. В статье рассматривается сравнительная геохимия стерановых биомаркеров нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы (НБА) Сибирской платформы и Южно-Оманского соленосного бассейна (ЮОСБ) Аравийской платформы.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.

Основные залежи нефтей, газа и конденсатов для НБА и ЮОСБ сосредоточены в терригенно-карбонатных отложениях рифея-венда и галогенно-карбонатных комплексах нижнего кембрия. Большинство неопротерозойских нефтей рассматриваемых регионов объединяется в самостоятельные семейства, которые обладают сравнительно легким изотопным составом углерода, значения  $\delta^{13}\text{C}$  в них обычно лежат в интервале от -33‰ до –

## Физико-химические свойства, групповой и углеводородный состав нефтей НБА и ЮОСБ

| Площадь  | Скважина | Интервал испытаний, м | Серия, горизонт | Плотность, при 20°С кг/м <sup>3</sup> | Изотопный состав углерода, δ <sup>13</sup> С, ‰ | Групповой состав, % на нефть |                 |       |       |            |
|--|----------|-----------------------|-----------------|---------------------------------------|---|------------------------------|-----------------|-------|-------|------------|
|  |          |                       |                 |                                       |   | Углеводороды                 |                 |       | смолы | асфальтены |
|  |          |                       |                 |                                       |   | на-сыщен-ные                 | арома-тиче-ские | сумма |       |            |
| <b>Южный Соленосный Бассейн Аравийской платформы (ЮОСБ)</b>    |          |                       |                 |                                       |   |                              |                 |       |       |            |
| Рима   | 18       | 954–1000              | Хакф            | 861.0                                 | –34.86  | 53.84                        | 29.33           | 83.17 | 16.65 | 0.18       |
| Дхулайма   | 7        | 1248–1268             | Хакф            | 803.6                                 | –32.58  | 84.89                        | 10.50           | 95.39 | 4.57  | 0.04       |
| Эль-Бурдж  | 1        | 1599–1631             | Хакф            | 906.1                                 | –35.04  | 39.77                        | 29.39           | 69.16 | 29.01 | 1.83       |
| <b>Непско-Ботуобинская антеклизы Сибирской платформы (НБА)</b> |          |                       |                 |                                       |   |                              |                 |       |       |            |
| Среднеботуобинское   | 70       | 1964–1967             | Ботуобинский    | 879.4                                 | –35.82  | 44.09                        | 25.26           | 69.35 | 23.52 | 7.13       |
| Иреляхское   | 15519    | 2140–2148             | Улаханский      | 860.5                                 | –34.26  | 62.15                        | 24.68           | 86.83 | 8.93  | 4.24       |
| Талаканское  | 17986    | 1238–1319             | Осинский        | 829.2                                 | –35.22  | 52.25                        | 24.95           | 77.2  | 19.72 | 3.11       |

37‰, содержат метилалканы с разветвлением в середине цепи (12 и 13–метилалканы или X–метилалканы) и демонстрируют существенное преобладание этилхолестанов (C<sub>29</sub>) над всеми другими стеранами [9–11].

Для детальных исследований распределения стероидных углеводородов были отобраны нефти из НБА (второе семейство) [12–16] и нефти семейства Хакф (Huqf) из ЮОСБ [17–19]. Наименование месторождений, групповой и углеводородный состав изученных нефтей приведены в таблице. Отбензиненные нефти после осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира разделяли методом колоночной хроматографии (на силикагеле АСК и оксиде алюминия) на смолы, метано-нафтеновые и нафтено-ароматические углеводороды (УВ).

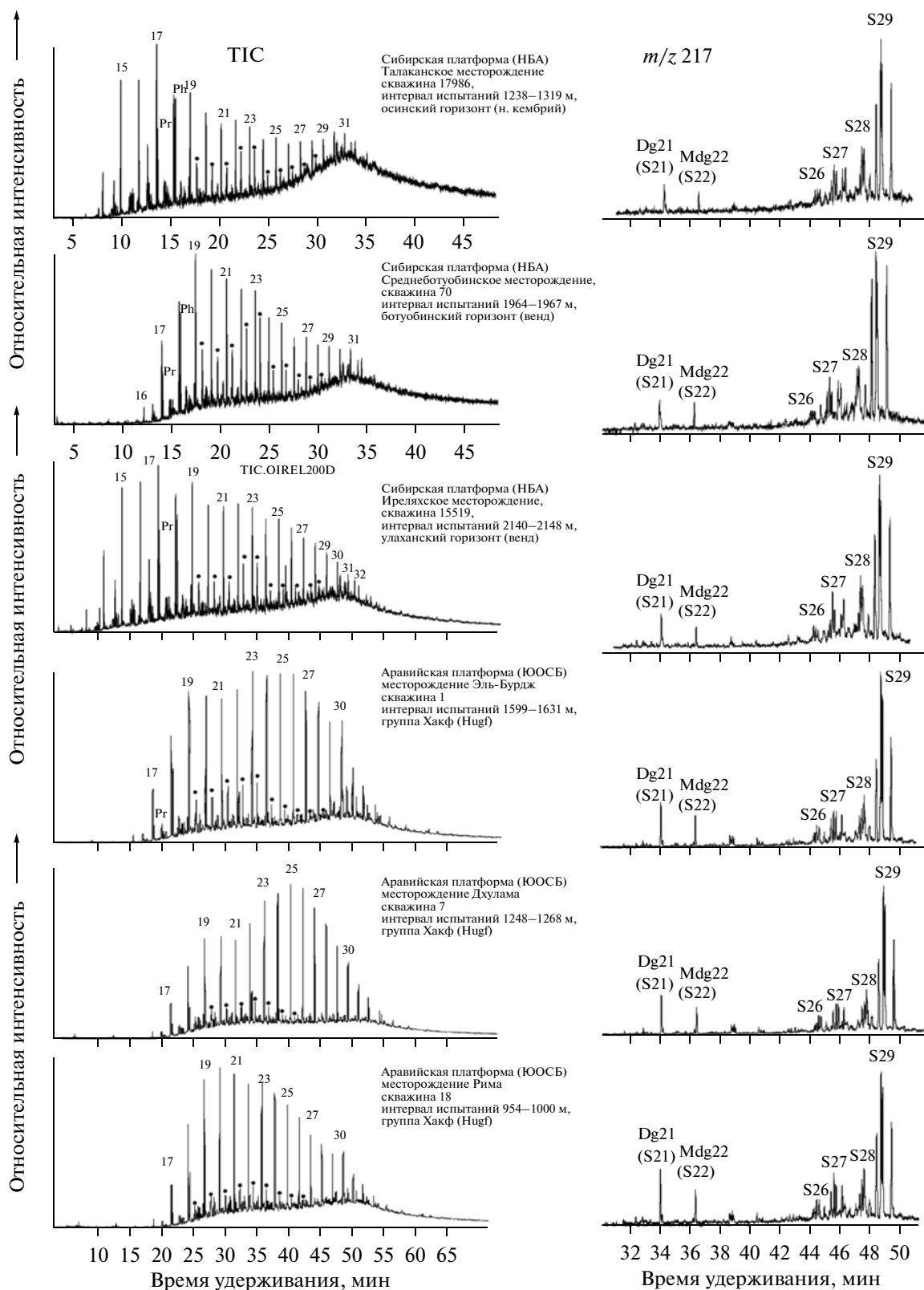
Хромато-масс-спектрометрические исследования насыщенных и ароматических УВ проводили на системе, включающей газовый хроматограф 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. Газ-носитель – гелий, скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 320°С; программирование подъема температуры – от 100 до 300°С со скоростью 4°С/мин с последующей изотермой в течение 30 мин. Ионизирующее напряжение источника 70 эВ, температура источника 220°С. Масс-хроматограммы УВ получены по общему ионному току (ТIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию индивидуальных УВ проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе [20, 21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Среди алифатических УВ во фракциях, выкипающих выше 200°С, алканы нормального строения составляют до 85%. В НБА преобладают относительно низкомолекулярные гомологи. Для ряда нефтей ЮОСБ максимумы распределения смещаются на *n*-C<sub>23</sub>, *n*-C<sub>25</sub> (рис. 1). Коэффициенты нечетности распределения нормальных алканов (СРI) близки к единице. На долю изопреноидных УВ приходится до 15% от суммы идентифицированных алканов. Фитан, как правило, преобладает над пристаном. Среди алканов изостроения в отбензиненных нефтях присутствуют УВ ряда 2- и 3-метилалканов C<sub>14</sub>–C<sub>22</sub>. Особое место занимает гомологический ряд алканов с разветвлением в середине цепи (12- и 13-метилалканы). Высокие концентрации, а также гомологичность этих соединений, не оставляют сомнений в их реликтовой природе [18, 20, 22].

Подобные УВ характерны не только для нефтей НБА и ЮОСБ. На Сибирской платформе они отмечены в нефтях Байкитской антеклизы и Катангской седловины [3, 13, 16]. На Аравийской платформе, наряду с нефтями Huqf, метилалканы с разветвлением в середине цепи идентифицированы в нефтях “Q”, генезис которых связывают с раннекембрийскими отложениями. Основным отличием последних является более тяжелый изотопный состав углерода и преобладание холестанов C<sub>27</sub> [7, 17–19].

Современные предшественники алканов с разветвлением в середине цепи не известны. С определенной долей условности в этом плане можно рассматривать липиды некоторых бактерий, в которых обнаружены 9,10-метилгексадекановая и 9,10-метилноктадекановая кислоты, а также 11,12-метилноктадекановая (лактобацилловая) кислота [23].



**Рис. 1.** Масс-хроматограммы фракций (>200°C) насыщенных углеводородов нефтей НБА и ЮОСБ по общему ионному току (ТІС) и по фрагментному иону  $m/z$  217. Точками обозначены пики 12- и 13-монометилалканов. Dg – дигинан, Mdg – метилдигинан, S26-S29 – стераны.

Особенностью состава ароматических УВ древних нефтей является присутствие монозамещенных алкилбензолов с преобладанием молекул с нечетными числами атомов углерода в ряду  $C_{17}-C_{23}$ , а также относительно низкие содержания полициклических аренов: фенантронов, хризенов, пиренов, антраценов и почти полное отсутствие периленовых структур [25].

Среди насыщенных углеводородов соотношение стеранов и гопанов традиционно рассматривается как доля участия в процессе нефтеобразования организмов эукариотов (гл. обр. водорослей и некоторых *Metazoa*) и прокариотов (бактерий, в том числе цианобактерий и архей). Отмечается, что это соотношение для нефтей НБА и ЮОСБ несколько выше, нежели для древних нефтей других семейств. Соотношение 24-изопропилхолестанов и *n*-пропилхолестанов используется в качестве свидетельства участия липидов губок *Demospongiae* в нефтематеринских породах [6].

**Регулярные стераны.** Масс-спектральные хроматограммы распределения регулярных стеранов (по фрагментному иону  $m/z$  217), вместе с масс-хроматограммами по общему ионному току (ГИС) приведены на рис. 1. Более детальная спектральная характеристика распределения стеранов на примере нефтей месторождений Эль-Бурдж и Иреляхское отражена на рис. 2–5. Отличительная черта рассматриваемых нефтей, как уже отмечалось во многих работах, является существенное преобладание этилхолестанов (пики S29, на рис. 1, 2) в общем балансе стерановых УВ [17, 19]. Диастераны практически отсутствуют, на их месте элюируется часть регулярных стеранов с 26 атомами углерода, которые нередко принимались за диастераны.

В нефтях НБА и ЮОСБ, по-видимому, впервые идентифицированы стераны с 23, 24 и 25 атомами углерода (рис. 2), которые, по существу, занимают промежуточное положение для всего полного ряда регулярных стеранов. Начиная с  $C_{23}$ -стерана у атома С-20 появляется хиральный центр, эимеризация которого обуславливает наличие четырех основных изомеров ( $\alpha\alpha\alpha 20S$ ,  $\alpha\beta\beta 20R$ ,  $\alpha\beta\beta 20S$ ,  $\alpha\alpha\alpha 20R$ ) у всех последующих регулярных стеранов. Необходимо отметить, что среди этилхолестанов появляются два дополнительных стерана  $C_{29}$  (пики S29) с меньшими временами удерживания и ионом  $m/z$  218, преобладающим над  $m/z$  217. Эти УВ обозначены нами как неизвестные, хотя молекулярно-массовые ионы  $m/z$  400 и фрагментные  $m/z$  218 > 217 в обоих случаях свидетельствуют об этилхолестановых  $\beta(?)$ -структурах (рис. 2).

Среди короткоцепочечных стеранов  $C_{21}$  и  $C_{22}$  по преобладанию  $m/z$  218 над  $m/z$  217 идентифицированы дигинан и метилдигинан (рис. 1, 2, пики Dg21(S21) и Mdg22(S22)), которые являются наиболее термостабильными разновидностями прегнана и гомопрегнана [8]. Стереохимические особенности этих углеводородов, наряду с традицион-

ными индикаторами зрелости нефтей ( $Ts/Tm$ -гопаны; стерановые коэффициенты  $K^1$  и  $K^2$  и др.), могут служить в качестве показателей интенсивности катагенетической преобразованности.

Предшественниками регулярных стеранов являются различного вида стеролы, стерены и стерины, причем известно, что современные (и фанерозойские) морские организмы синтезируют преимущественно стероиды  $C_{27}$ , тогда как высшие растения –  $C_{29}$ . Те и другие в процессе постседиментационных преобразований захороненного ОВ трансформируются в соответствующие стераны [23, 24]. Это правило, если и находит свое подтверждение в раннекембрийских нефтях семейства “Q”, то не распространяется на морские липиды и, соответственно, на продуцируемые ими стерановые углеводороды позднепротерозойских отложений Сибирской и Аравийской платформ.

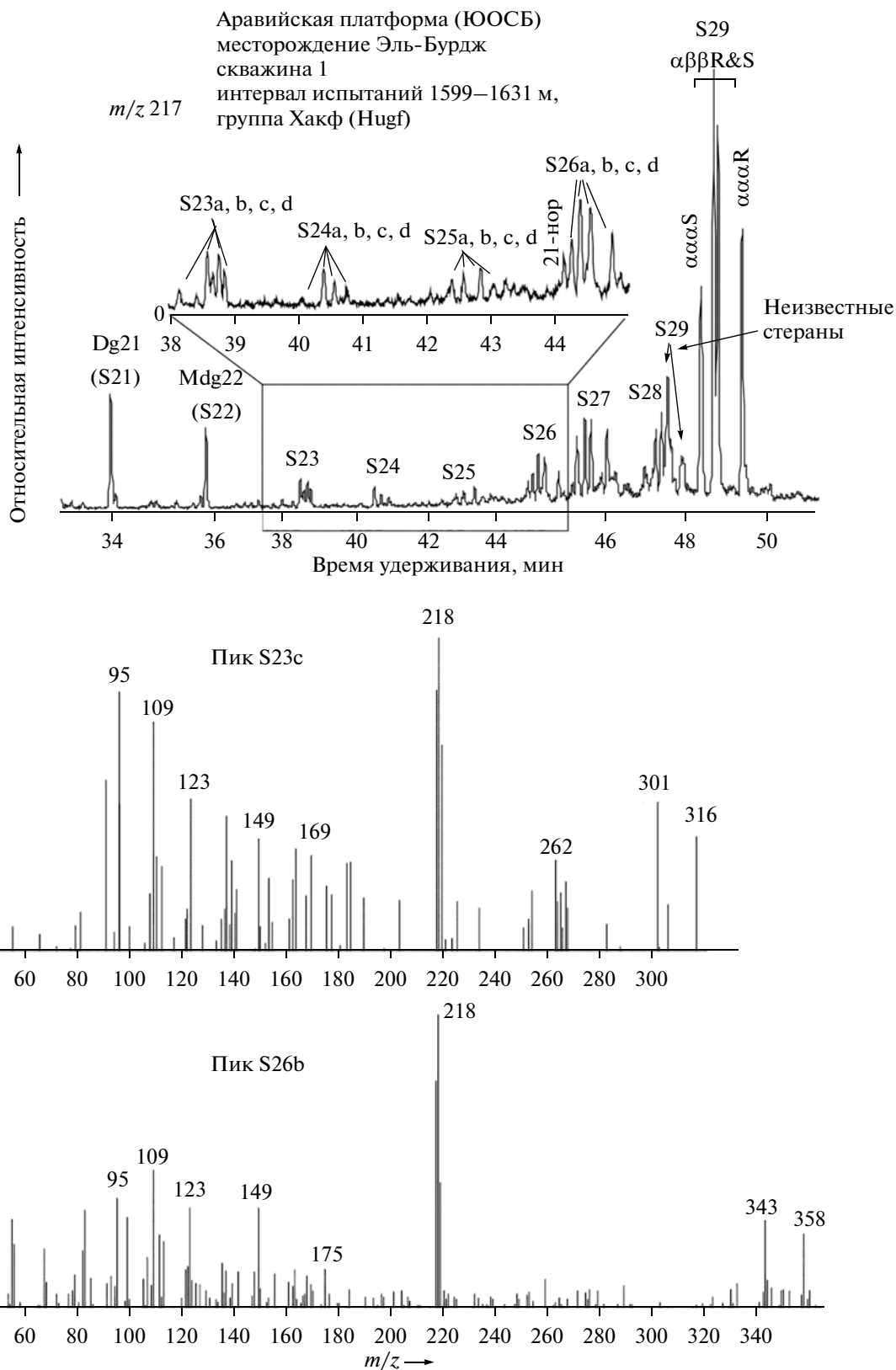
Происхождение короткоцепочечных стеранов  $C_{23}-C_{25}$  может быть связано с бактериальным окислением алкильной цепи, поскольку не известно стеролов, которые могли бы быть непосредственными предшественниками этих структур [24].

**A-норстераны.** Серия стероидных структур без метильного заместителя у кольца А в нефтях НБА и ЮОСБ идентифицирована по фрагментному иону  $m/z$  203 (пики AnS19 и AnS23, рис. 3). Можно, конечно, предполагать, что метильная группа отсутствует у 13-го атома углерода, но в этом случае не будет интенсивного фрагментного иона  $m/z$  203, поскольку наиболее лабильная связь С–С перемещается к четвертичному атому углерода С-10 и третичному С-9.

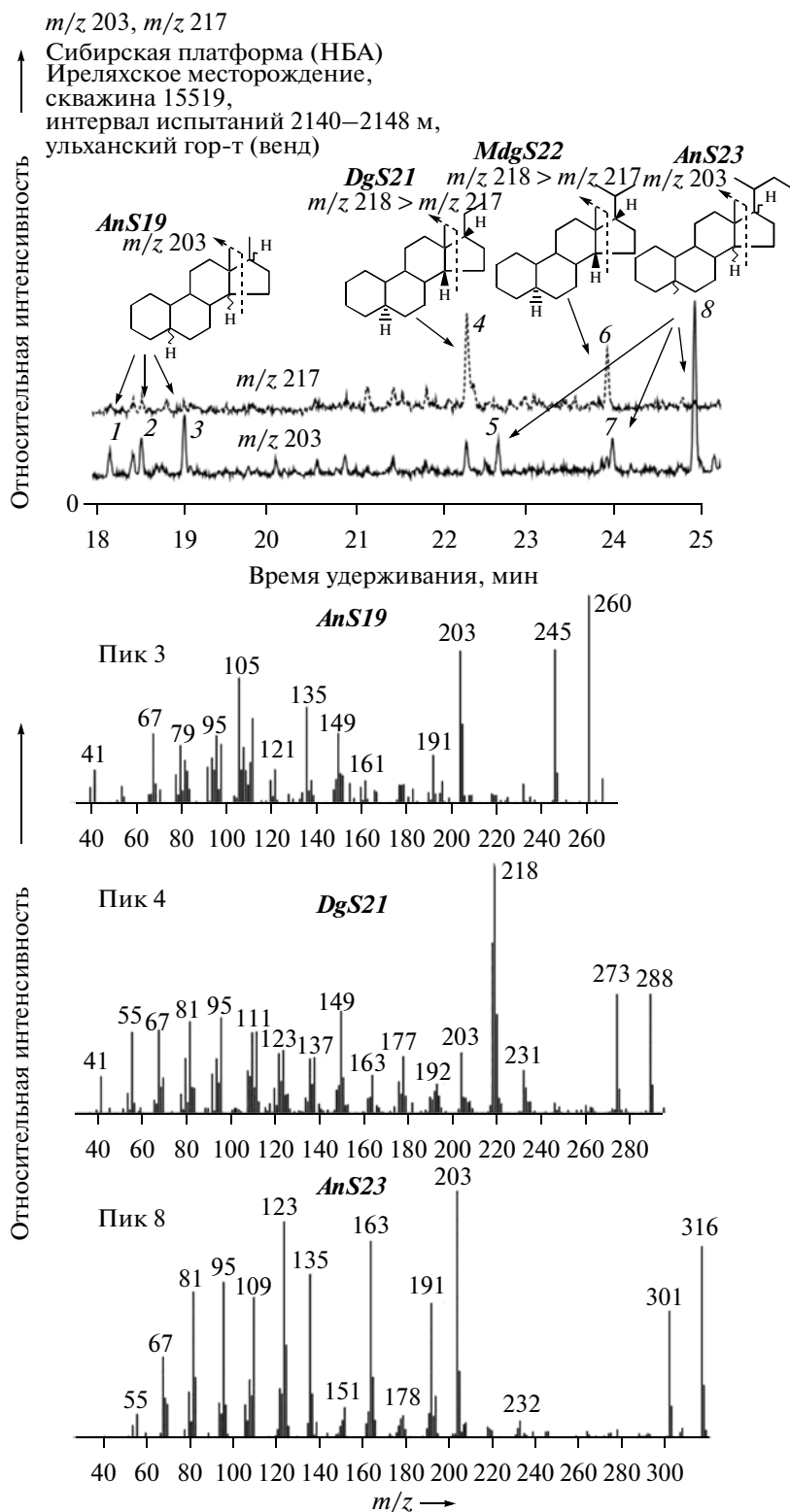
В результате электронного удара здесь должен сформироваться основной фрагментный ион с  $m/z$  95. Поскольку этого не наблюдается, ион  $m/z$  203 однозначно свидетельствует о потере метильной группы у кольца А. В нефтях Омана из семейств Хакф и “Q” установлены три изомера A-норстеранов  $C_{19}$  [5, 7]. Подобные A-норстераны идентифицированы в неопротерозойских нефтях Индостана [8]. В сибирских нефтях дополнительно определены три изомера  $C_{23}$  (рис. 3).

Стереохимия изомеров деметилированных у кольца А стероидных структур пока не ясна [26]. Можно лишь предполагать, что в отличие от регулярных дигинанов, имеющих  $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -( $\beta$ -структуры), норстераны с деметилированным кольцом А будут иметь преимущественно конфигурацию  $\alpha$ -структур (если рассматривать фрагментный ион  $m/z$  203 как аналог  $m/z$  217-14).

**8-14(?) -Секостераны.** Гомологический ряд трициклических стероидных УВ во всех проанализированных нефтях установлен по интенсивному (100%) фрагментному иону  $m/z$  219 (рис. 4). Молекулярно-массовые ионы  $m/z$  360, 374, 388 и 402 позволяют предложить трициклическую структуру гомологического ряда секостеранов  $C_{26}-C_{29}$ . Появление двух до-



**Рис. 2.** Масс-хроматограмма распределения стеранов (с детализацией интервала  $C_{23}$ – $C_{26}$ ) и масс-спектры  $\beta$ -стеранов  $C_{23}$  и  $C_{26}$ . Нефть месторождения Эль-Бурдж.



**Рис. 3.** Масс-хроматограммы (*m/z* 203, 217) дигинана  $C_{21}$  (пик 4), метилдигинана  $C_{22}$  (пик 6) и А-норстеранов  $C_{19}$  (пики 1, 2 и 3) и  $C_{23}$  (пики 5, 7 и 8) и их масс-спектры.

полнительных атомов водорода в масс-спектре (*m/z* 219 вместо *m/z* 217) связано с разрывом цепи одного из колец стеранового скелета.

два трициклических углеводорода были найдены в свое время в биodeградированной нефти месторождения Келамай (Kelamayi) в Китае [27]. Этим УВ

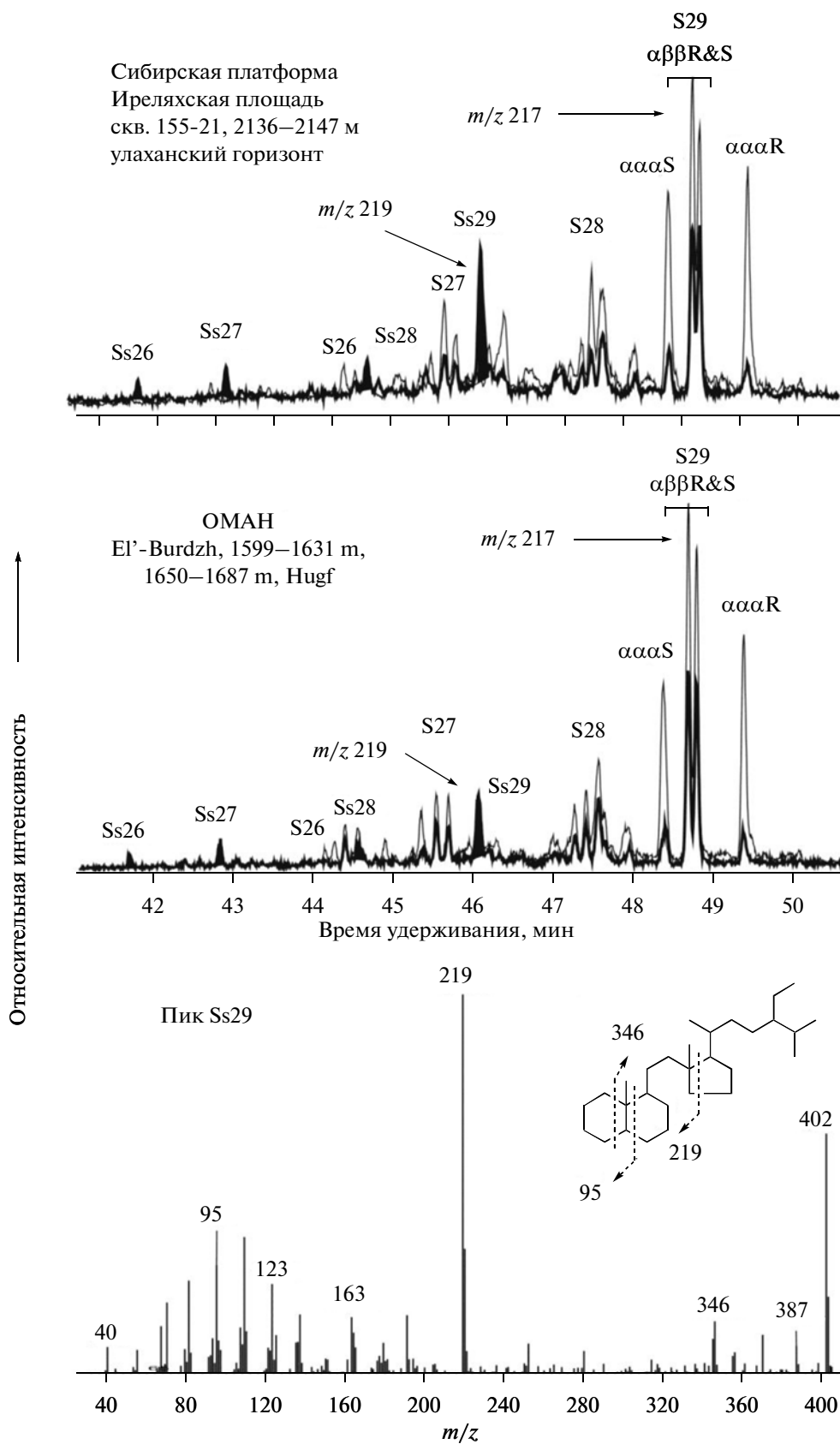


Рис. 4. Масс-хроматограммы ( $m/z$  217 и  $m/z$  219) секостеранов  $C_{26}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  и  $C_{29}$ . Внизу – масс-спектр секостерана  $C_{29}$ .

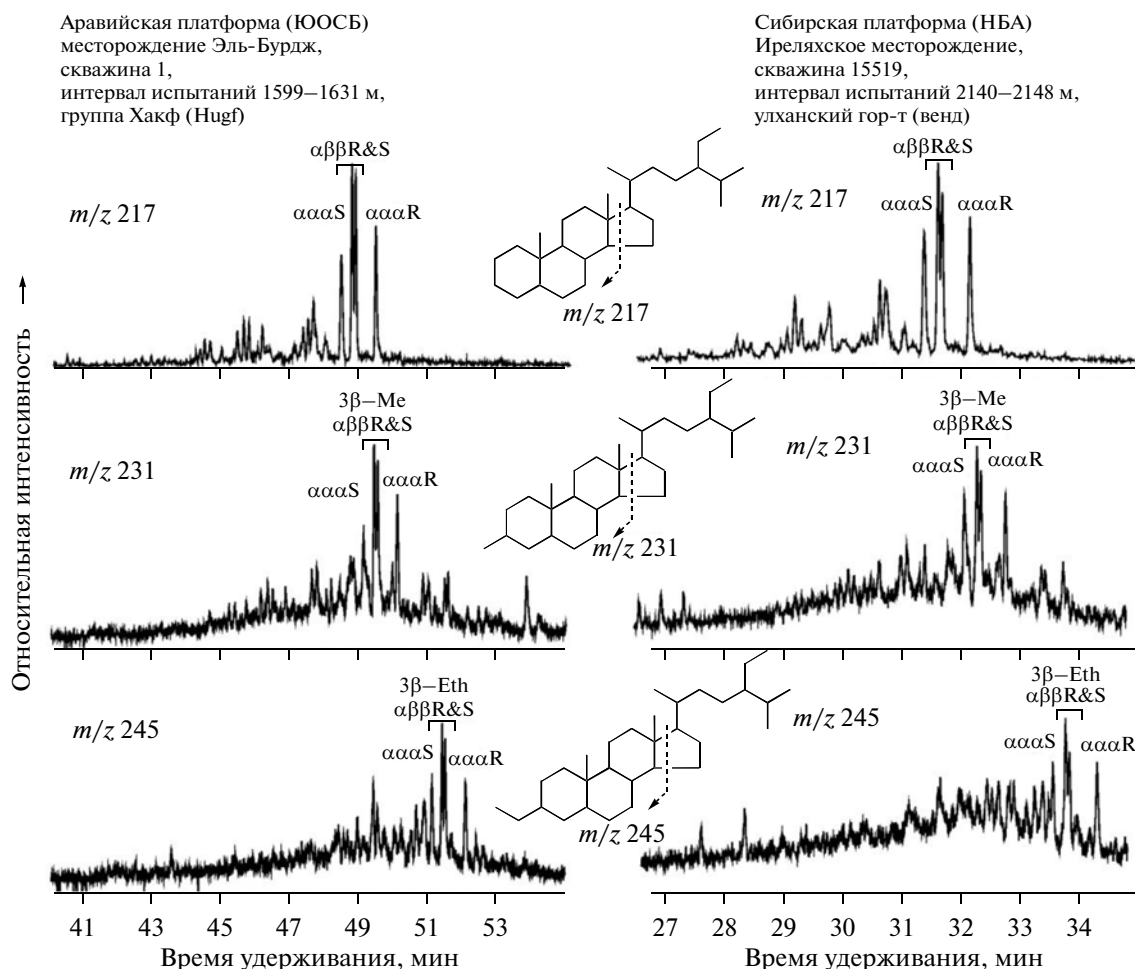


Рис. 5. Масс-хроматограммы распределения этилхолестанов, и 3β(?)–алкилстеранов в неопротерозойских нефтях месторождений Эль-Бурдж и Иреляхское.

приписывали трициклическую структуру с разрывом цепи между атомами C4 и C5 кольца A. В нашем случае подобная структура не подтверждается масс-спектральными данными. В случае разрыва цепи в кольце A (и появление двух дополнительных атомов водорода) при электронном ударе должен сформироваться достаточно интенсивный фрагментный ион с  $m/z$  97. Вместо этого во всех масс-спектрах наблюдается ион с  $m/z$  95, свидетельствующий о целостности кольца A. Альтернативой может явиться структура 8-14-секостерана, подобная секогопанам [28]. В экстрактах из современных губок известны так называемые минорные секостерины с разрывом связей у второго кольца B (хипостерин) и у четвертого кольца D–хербостерина [2].

Стратиграфический интервал распространения секостеранов, по-видимому, весьма значителен, поскольку наряду с неопротерозойскими и юрскими нефтями Китая, подобные биометки идентифицированы в пермских природных битумах Сибирской платформы. Концентрации этих биомаркеров в пермских битумах превышают в несколько раз со-

держания регулярных стеранов, что свидетельствуют об их чрезвычайной устойчивости к процессам биодegradации [29]. Можно предположить, что хемофоссилии секостеранов, как и 24-изопропилхолестанов, обязаны своим происхождением липидам мембран губок и, возможно, связанными с ними бактериальными симбионтами [30].

**3β(?)–Алкилстераны.** На традиционных для стеранов масс-фрагментограммах  $m/z$  217, 218 гомологический ряд обычно заканчивается на этилхолестанах  $C_{29}$ , значительно реже на пропилхолестанах и изопропилхолестанах. На примере нефти Среднеботубинского месторождения было показано, что при сканировании масс-хроматограмм по фрагментным (100%) ионам  $m/z$  231, 245 и 259 можно получить масс-спектральную характеристику алкилстеранов  $C_{30}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{32}$ , приращение молекулярных масс у которых не связано с основной алкильной цепью у C-17 [31]. Подобные алкилстераны идентифицированы в нефтях НБА и ЮОСБ (рис. 5).

Появление метильного, этильного и пропильного заместителей в данном случае естественно



связывать с кольцом А, где биологические стеролы имеют функциональную группу. К сожалению, одних масс-спектральных данных не достаточно для того, чтобы определить стереохимическое положение цепи у определенного атома углерода в кольце А. По аналогии с работами [32, 33] наиболее вероятное место замещения находится у третьего атома углерода (3-β?). Непосредственные биологические предшественники подобных алкилстеранов также не известны. Вполне возможно, что их появление связано с бактериальным метилированием стеренов [24].

Таким образом, органо-геохимические исследования неопротерозойско-раннекембрийских (по возрасту резервуара) нефтей Непско-Ботубинской антеклизы и Южно-Оманского соленосного бассейна позволили выявить в углеводородной их части чрезвычайно широкий спектр стероидных биометок, происхождение которых всего скорее связано с липидами эукариотов. Вместе с тем высокие концентрации стеранов C<sub>29</sub>, алканов с разветвлением в середине цепи, 3-β-алкилстеранов и другое указывает на процессы бактериального метилирования и, возможно, бактериального окисления (короткоцепочечные стераны), которые интенсивно протекали в осадках. Восстановительная среда в диagenезе при отсутствии сероводородного заражения и преимущественно карбонатный состав материнских отложений сформировал тот специфический набор стеранов без диастерановой составляющей. В этом существенное отличие исследованных нефтей от оманского раннекембрийского семейства "Q", исходное ОВ которых связано с глинистыми породами, накапливавшимися в бескислородных условиях интенсивно соленого бассейна [7].

Как видно из приведенных материалов, по многим геохимическим параметрам исследованные нефти подсолевых комплексов НБА и ЮОСБ практически не отличаются друг от друга, что свидетельствует об идентичности экологических обстановок формирования нефтематеринских отложений и сходности обитающих в них биот.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ по научной школе НШ-204298.2012.5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kontorovich A.E., Kashirtsev V.A., Timoshina I.D., Kim N.S.* // *Petrol. Frontiers*. 2005. V. 20. № 3. P. 11.
2. *Семенов А.А., Карцев В.Г.* Основы химии природных соединений / М.: Scientific Partnership Foundation, ICSPF. 2009. Т. 1. 624 с.
3. *Ким Н.С.* // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 7. С. 924.
4. *Kashirtsev V.A.* // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 1. P. 1.
5. *Grosjean E., Love G.D., Stalvies C., Fike D.A., Summons R.E.* // *Org. Geochemistry*. 2009. V. 40. P. 87.
6. *Kelly A.E., Love G.D., Zumberge J.E., Summons R.E.* // *Org. Geochemistry*. 2011. V. 42. P. 640.
7. *Grosjean E., Love G.D., Kelly A.E., Taylor P.N., Summons R.E.* // *Org. Geochemistry*. 2012. V. 45. P. 77.
8. *Dutta S., Bhattacharya S., Raju S.V.* // *Org. Geochemistry*. 2013. V. 56. P. 68.
9. *Grantham P.J., Lijmbach G.W.M., Posthuma J., Hughes Clarke M.W., Willink R.J.* // *J. of Petroleum Geology*. 1987. V. 11. P. 61.
10. *Конторович А.Э., Трофимук А.А., Башарин А.К., Беляев С.Ю., Фрадкин Г.С.* // *Геология и геофизика*. 1996. Т. 37. № 8. С. 6.
11. *Конторович А.Э.* // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 42. № 7. С. 784.
12. *Конторович А.Э., Бахтуров С.Ф., Башарин А.К., Беляев С.Ю., Буриштейн Л.М., Конторович А.А., Кринин В.А., Ларичев А.И., Ли Году, Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Фрадкин Г.С., Хоменко А.В.* // *Геология и геофизика*. 1999. Т. 40. № 11. С. 1676.
13. *Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Махнева Е.А.* // *ДАН*. 2000. Т. 370. № 1. С. 92.
14. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нефтяного востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.
15. *Каширцев В.А.* // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 7. С. 893.
16. *Тимошина И.Д.* // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 7. С. 899.
17. *Grantham P.J.* // *Org. Geochemistry*. 1986. V. 9. P. 1.
18. *Terken J.M.J., Frewin N.L., Indrelid S.L.* // *AAPG Bulletin*. 2001. V. 85. № 10. P. 1817.
19. *Terken J.M.J., Frewin N.L.* // *AAPG Bulletin*. 2000. V. 84. P. 523.
20. *Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В.* Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М: Недра, 1986. 312 с.
21. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии / БИНОМ. Лаборатория знаний. М. 2003. 493с.
22. *Арефьев О.А., Забродина М.Н., Макушина В.М., Петров Ал.А.* // *Изв. АН СССР (Сер. геол.)*. 1980. № 3. С. 135.
23. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
24. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The biomarkers guide. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press. 2005. V. 1, 2. 1155 p.
25. Геохимия нефтей востока Сибирской платформы. Под ред. Москвина В.И. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 2009. 180 с.
26. *Van Graas G., de Lange F., de Leeuw J.W., Schenck P.A.* // *Nature*. 1982. 296. P. 59.
27. *Jiang Zhusheng, Fowler M.G., Lewis C.A., Philp R.P.* // *Org. Geochemistry*, 1990. V. 15. P. 35.
28. *Rullkotter J., Wendisch D.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. P. 1545.
29. *Kashirtsev V.A., Hein F.J.* / Heavy-oil and oil-sand petroleum systems in Alberta and beyond / F.J. Hein, D. Leckie, S. Larter, J.R. Suter, eds., AAPG Studies in Geology 64. 2013. P. 509.
30. *Love G.D., Grosjean E., Stalvies C., Fike D.A., Grotzinger J.P., Bradley A.S., Kelly A.E., Bhatia M., Meredith W., Snape C.E., Bowring S.A., Condon D.J., Summons R.E.* // *Nature*. 2009. V. 457. P. 718.
31. *Каширцев В.А., Конторович А.Э.* // *Геология и геофизика*. 2006. Т. 47. № 6. С. 812.
32. *Summons R.E., Capon R.J.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 2733.
33. *Dahl J., Moldowan J.M., McCaffrey M.A., Lipton P.A.* // *Nature*. 1992. V. 355. P. 154.