

УДК 550.4

НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЗДНЕДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА, СОПОСТАВЛЕНИЕ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И ИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ

© 2015 г. Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

E-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 11.01.2015 г.

Исследован изотопный состав углерода индивидуальных *n*-алканов ряда образцов нефти из позднедевонского комплекса Тимано-Печорского бассейна, а также битумоидов пород, достигших главной фазы нефтеобразования. Изучен изотопный состав углерода индивидуальных алканов термобитума, полученного при автоклавировании пород доманика невысокой степени зрелости. Показано соответствие между изотопным составом углерода индивидуальных алканов битумоида пород и ряда образцов нефти, что свидетельствует о сингенетичном характере залежей исследованных нефтей позднего девона. Корреляция состава нефти и битумоида также подтверждается сопоставлением состава ациклических углеводородов и полициклических биомаркеров нефтей и изученных битумоидов. Для органического вещества доманика выявлена зависимость изотопного состава углерода *n*-алканов от температуры искусственного созревания органического вещества породы, что потенциально повышает достоверность корреляции между нефтью и органическим веществом нефтематеринской породы по изотопным данным.

Ключевые слова: изотопный состав углерода *n*-алканов, биомаркеры, катагенез, нефть, битумоид, Тимано-Печорский бассейн.

DOI: 10.7868/S0028242115050032

Молекулярная геохимия нефтей и органического вещества позднего девона Тимано-Печорского бассейна была ориентирована на исследование состава ациклических и полициклических биомаркеров [1–4], моделировании катагенеза органического вещества [5] и изменений в структуре керогена по данным спектроскопии ЯМР ¹³C в твердом теле при искусственном созревании [6]. По наличию в битумоиде производных изорениератена [7], а позже и по изотопному составу их углерода [8] было продемонстрировано, что накопление органического вещества доманика происходило в обстановках сероводородного заражения фотического слоя вод палеобассейна.

Изучение изотопного состава углерода индивидуальных соединений в последние десятилетия широко используется в геохимических исследованиях [9–12], в том числе для проведения палеорекострукций и исследований глобальных циклов [13, 14], изучения состава региональных нефтей [15, 16], однако высказываются и определенные сомнения в эффективности таких исследований [17].

Цели данной работы – изучение изотопного состава углерода *n*-алканов генетически родственных нефтей и органического вещества позднедевонских отложений Печорского бассейна и

сопоставление изотопного состава углерода *n*-алканов, образующихся из органического вещества доманиковых пород при естественном и искусственном катагенезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракционирование нефтей. Фракция, содержащая насыщенные углеводороды (алифатическая), выделялась из деасфальтенезированных нефти и битумоида методом колоночной хроматографии на силикагеле при элюировании *n*-гексаном. Выделение фракции парафинов осуществляли их осаждением 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 °С. Через 12 ч супернатант удаляли, а кристаллы мочевины трижды промывали охлажденным (–18 °С) этанолом (10 мл). Мочевину растворяли в дистиллированной воде (50 мл) и трижды экстрагировали *n*-гексаном по 20 мл, затем концентрировали отгонкой до объема 0.7–1.2 мл, разбавляли *n*-гексаном до 1.5 мл и анализировали методами газохро-

Таблица 1. Характеристика органического вещества пород доманика

Образец	Глубина	Литология	$C_{\text{орг}}$, %	Хлороформенный битумоид А, %	T_{max} , °С	НІ*	ОІ**
Чуть-Устье, непрогретый	Обнажение	Горючий сланец	19.5	2.16	413	641	3
Чуть-устье, 300°С	Обнажение	Горючий сланец	13.8	9.18	421	535	5
Чуть-устье, 325°С	Обнажение	Горючий сланец	10.4	13.37	427	448	7
Чуть-устье, 350°С	Обнажение	Горючий сланец	7.91	9.87	439	242	1
Шарью-38-39, исходный	Обнажение	Горючий сланец	32.8	2.17	420	547	15
Шарью-38-39, 325°С	Обнажение	Горючий сланец	21.4	20.35	432	385	2
Шарью-38-39, 350°С	Обнажение	Горючий сланец	20.5	17.84	436	310	1
1-Ижма, d-59/2	2245.32252.3 м	Битуминозный мергель	8.94	2.43	445	304	7
1-Ижма, d-61/1	2265.92272.6 м	Битуминозный мергель	4.96	1.34	444	291	12
Восточный Возей 250-5	3553 м	Известняк глинистый, черный	5.99	0.59	444	377	5
Помолесь-Шор 41/7	3733 м	Известняк глинистый, черно-коричневый	9.43	2.63	441	365	5
Колва 4/6	3585 м	Известняк глинистый, черно-коричневый	6.93	0.90	435	521	10

* Водородный индекс по методу Rock-Eval, мг углеводороды/г $C_{\text{орг}}$.

** Кислородный индекс по методу Rock-Eval, мг CO_2 /г $C_{\text{орг}}$.

матографического анализа масс-спектрометрии изотопных отношений.

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

Хроматомасс-спектрометрию выполняли на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка НР-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программирования от 110 до 300°С, со скоростью 5°С/мин. Температура инжектора 300°С, детектора 250°С.

Газовую хроматографию – масс-спектрометрию изотопных отношений выполняли с помощью изотопного масс-спектрометра DeltaV Advantage (ThermoFisher), сопряженного с газовым хроматографом Trace GC Ultra через окислительный реактор и систему переключения потоков GC IsoLink. Для хроматографического разделения использовали колонку DB-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, температуру изменяли от 100°С до 300°С со скоростью 5°С/мин. Выдержка при на-

чальной и конечной температуре составляла 1 и 19 мин. Давление газа носителя – 120 кПа. Измерения изотопного состава углерода алканов проводились относительно углерода CO_2 (лабораторный стандарт). Для контроля правильности изотопных измерений проводили анализ 3-метил-6,6-дидейтериотрикозана (лабораторный стандарт). Стандартное отклонение $\delta^{13}\text{C}$ для углерода лабораторного стандарта (СКО) не превышало 0.3‰, а для углерода индивидуальных алканов в парафиновой фракции нефти и битумоида в основном не превышало 0.7‰. При этом вариации разностей $\delta^{13}\text{C}$ между любой парой индивидуальных *n*-алканов соответствуют существенно меньшей величине СКО (рис. 3–5). Приходится констатировать, что в литературе отсутствует детальный анализ погрешностей измерения $\delta^{13}\text{C}$, несмотря на явную значимость и сложность вопроса.

Моделирование катагенеза. Для проведения водного пиролиза были использованы автоклавы объемом 78 мл. Загруженные дебитуминизированной породой и водой автоклавы помещали в печь и выдерживали при заданной температуре 24 ч. Температура измерялась электронным термоконтро-

лером, встроенным в печь и дополнительно контролировалась хромель-алюмелевой термопарой (тип К). Растертую породу экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета.

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo.

Органическое вещество пород. Для исследования были отобраны образцы керн скважин и естественных обнажений. Возраст всех пород D_3dm (D_3f_2). Исследования по методу Rock-Eval свидетельствуют о высоком нефтематеринском потенциале органического вещества пород (табл. 1). Зрелость органического вещества исследованных пород колеблется от невысокой (Чуть-Устье, [5]), через стадию начала нефтяного окна (Шарью-38-39) и до середины нефтяного окна (1-Ижма). Искусственное повышение зрелости органического вещества доманика [5] при нагреве в автоклаве в присутствии воды при 225–325°C позволило смоделировать термическое созревание, отвечающее интервалу температур, соответствующих максимальному выходу генерируемых при пиролизе Rock-Eval углеводородных компонентов (T_{max}), от 413°C до 427°C. В данной работе мы дополнительно провели гидротермальный эксперимент с образцом Чуть-Устье при 350°C и два эксперимента с образцом Шарью-38-39 при 325°C и 350°C.

Для исследования происхождения и катагенеза органического вещества пород и нефтей широко используются биомаркеры полициклического и каркасного строения [18]. Битумоид сланца из разреза Чуть-Устье (T_{max} 413°C) содержит биомаркеры, распределение которых указывает на незрелое органическое вещество [5]. Здесь практически отсутствуют $\alpha\beta$ стераны. Отношения $22S/S + R$ гомоганов и $20S/20S + R$ регулярных стеранов далеки от равновесных [19, 20]. Содержание моретанов $\approx 20\%$ от $\alpha\beta$ гопанов. То есть результаты оценки зрелости органического вещества по пиролизу Rock-Eval и биомаркерным коэффициентам совпадают. Нами было показано, что прогрев доманикового сланца в автоклаве при температурах до 325°C не позволяет достичь значительных изменений в составе полициклических биомаркеров [5]. Повышение температуры автоклавирования до 350°C дало возможность зафиксировать образование существенных количеств $\alpha\beta$ стеранов и приближение к равновесному величина отношения $22S/S + R$ гомоганов (табл. 2). Битумоид сланца из разреза реки Шарью (T_{max} 420°C) содержит биомаркеры типичные для органического вещества начальной стадии “нефтяного окна”. Стераны битумоида р. Шарью представлены $\alpha\alpha$ и $\alpha\beta$ диастереомерами, а отношения $\beta\alpha/\alpha\beta + \beta\alpha$ и $22S/S + R$ гопановых углеводородов достигли равновесной величины. Породы доманика из скважин 1-Ижма, 250-Восточный Возей, 41-Помолесь-Шор, 4-Колва содержат органическое вещество с

T_{max} 435–445°C. Проведенные ранее исследования состава углеводородов биомаркеров убедительно свидетельствуют о возможной корреляции органического вещества доманика из скважины 1-Ижма и ряда нефтей позднего девона Ижемской впадины [20]. Углеводородный потенциал пород здесь уже в некоторой мере израсходован на формирование эмигрировавшего битумоида. Распределение полициклических биомаркеров соответствует зрелому органическому веществу (табл. 2). Наиболее серьезно образцы битумоида из керн доманика отличаются по величине отношения T_s/T_m .

Состав углеводородов биомаркеров нефтей

Известно, что позднедевонские отложения Тимано-Печорского бассейна содержат нефти нескольких генотипов, которые отличаются друг от друга составом полициклических биомаркеров и ациклических углеводородов [3]. Для проведения настоящего исследования нами выбраны нефти, состав биомаркеров которых наиболее близок составу биомаркеров органического вещества доманика (табл. 2). Отношение Pr/Ph в исследованных нефтях выше единицы (1.14–1.68), а распределение нормальных алканов не имеет выраженных локальных максимумов. В частности, значения коэффициента нечетности $2 \cdot C_{17}/C_{16} + C_{18}$ близки к 1. Для исследованных нефтей характерно значительное содержание изопреноидных алканов по отношению к углеводородам нормального строения. Величина отношения $Pr + Ph/C_{17} + C_{18}$ лежит в интервале 0.7–1.73. Картина распределения ациклических углеводородов в исследованных образцах нефтей, битумоидов и термобитумов в целом аналогична (рис. 1).

Одним из наиболее значимых показателей, позволяющим устанавливать генетическое родство нефтей между собой, нефтей и рассеянного органического вещества пород, является распределение стерановых углеводородов состава $C_{27}-C_{29}$ [19]. И в нефтях исследованных месторождений и в битумоидах пород доманика наблюдается униформное распределение этих соединений, примерно соответствующее соотношению 35 : 18 : 47 (табл. 2). Все исследованные нефти и битумоиды пород характеризуются средней величиной отношения суммы стерановых к сумме гопановых углеводородов (0.08–0.33 для нефтей и 0.08–0.48 для битумоидов), что свидетельствует о незначительной или умеренной бактериальной переработке исходного органического вещества в раннем диагенезе. Содержание трицикланов в исследованных пробах меньше чем пентациклических терпанов, но заметно больше минимально фиксируемых в некоторых нефтях из северных месторождений Тимано-Печорской провинции [3]. Отношение гопана C_{35} к C_{34} всегда меньше единицы, что согласно классиче-

ской трактовке не позволяет диагностировать резко-восстановительную среду раннего диагенеза, что коррелирует с наблюдаемыми значениями отношения Pr/Ph [19]. Рассмотренная совокупность данных о распределении ациклических и полициклических биомаркеров позволяет утверждать, что нефти из исследуемых залежей позднего девона имеют генетическое родство с органическим веществом доманиковых фаций. При этом анализ биомаркерных коэффициентов зрелости указывает на генерацию нефтей доманика на ранних этапах главной фазы нефтеобразования. В пользу этого вывода свидетельствуют величины отношений Ts/Tm, 22S/22S + R C31 гомогпанов, 20S/20S + R C29 $\alpha\beta\beta$ стеранов, а также соотношение C29 стеранов $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$ в нефтях. Отношение 22S/22S + R C31 гомогпанов, с учетом возможной погрешности измерения, достигло равновесной величины, которая указывает на начало нефтяного окна. Величины же отношений 20S/20S + R C29 $\alpha\beta\beta$ стеранов, а также соотношение C29 стеранов $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$ не достигли равновесных значений, которые характерны для нефтей середины главной фазы нефтеобразования. Тем более далека от равновесия величина отношения Ts/Tm, так как исчерпание Tm характерно для конца главной фазы нефтеобразования [19].

Результаты искусственного созревания органического вещества пород

Искусственное моделирование катагенеза в условиях гидротермального эксперимента чрезвычайно важно. Моделирование катагенеза в условиях лаборатории дает возможность уточнить генерационные возможности органического вещества пород, также исследование состава углеводородов, входящих в состав термобитума имеет важное корреляционное значение, так как термобитум, в отличие от свободного битума породы, гарантировано сингенетичен нерастворимому органическому веществу. Рассмотрим данные, полученные нами ранее [5]. Из рис. 2 следует, что повышение температуры гидротермального воздействия на породу ведет к повышению T_{\max} и снижению величины остаточного органического углерода. Данные по керну скважины 1-Изма отлично ложатся на данные по искусственному катагенезу. Можно представить, что масштаб генерации нефти даже для пород, T_{\max} которых, как и в случае скважины 1-Изма, не превышает 440°C, был весьма значителен: не менее 10% от массы исходной породы на стадию катагенеза, соответствующую 413–417°C. Естественно, это касается в основном сланцевых прослоев, впрочем, их доля в разрезе весьма значительна.

Изотопный состав углерода индивидуальных алканов битумоида пород, термобитума и нефтей

n-Алканы составляют собственно “тело” нефти, поэтому их распределение и изотопный состав углерода могут быть более важными генетическими критериями по сравнению с полициклическими биомаркерами. Изотопный состав углерода индивидуальных алканов всех изученных нами проб (битум породы, термобитум, образованный при обработке породы в автоклаве) лежит в довольно узком интервале $-29...-32\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$. При этом наблюдаются некоторые закономерности в распределении изотопов углерода *n*-алканов термобитума. *n*-Алканы термобитума, полученного при 350°C, состоят из несколько более тяжелого углерода, чем *n*-алканы термобитума полученного при 325°C (рис. 3). При разнице порядка 0.5‰ для образца Чуть-Устье и 1.5‰ для образца Шарью-38-39. Прогрев образца Шарью-38-39 до температуры 350°C привел к образованию *n*-алканов с углеродом изотопно более тяжелым, чем у образца Чуть-Устье. В целом наши данные соответствуют классической тенденции [10]. Тренд к утяжелению изотопного состава углерода индивидуальных алканов нефтей в пределах 23‰ $\delta^{13}\text{C}$ фиксировался на материале Китайского бассейна Тарим, что объяснялось кинетическим фактором изотопного фракционирования углерода [22].

Изотопные профили *n*-алканов исследованных нефтей характеризуются незначительным разбросом значений $\delta^{13}\text{C}$ индивидуальных соединений в различных нефтях. Разница между минимальными и максимальными значениями обычно не превышает 2‰ (рис. 4). Усреднение изотопных данных для индивидуальных *n*-алканов исследованных нефтей и битумоидов доманиковых отложений позволило получить схожие профили ИСУ *n*-алканов (рис. 5). Углерод *n*-алканов исследуемой выборки нефтей несколько легче углерода *n*-алканов битумоида. Наибольшая разница наблюдается для *n*-алканов C₂₇C₂₉. Важно отметить, что измерения изотопного состава углерода в этой молекулярной области характеризуются и наибольшими погрешностями, более того, содержание парафинов высоких молекулярных масс в доманиковых нефтях и битумоидах обычно невелико. Для основной части диапазона масс *n*-алканов различия в изотопном составе углерода для нефти и битумоида не превышают погрешности измерений. В свете полученных нами данных о катагенетической зависимости изотопного состава углерода можно предположить, что более легкий углерод нефтей определяется уровнем термической зрелости органического вещества на фактический этап нефтегенерации.

Таким образом, данные о составе ациклических и полициклических биомаркеров, изотопном составе углерода нормальных алканов нефтей поздне-

Таблица 2. Состав углеводородов биомаркеров нефтей, битумоида и термобитума пород позднего девона

№	Образец	Глубина, м	Возраст	R _T /R _n	C27 : C28 : C29 αββ стераны	Стере- ны/гопа- ны	Три-/Пента- цикланы	T _s /T _m	αββ/ααα + αββ C29 20R + S	20S/20S + R ααα C29	22S/22S + R αβ C31
Нефть											
1	Щельяюр-13	2134.5–2138.5	D ₃ f ₂₋₃	1.18	35 : 16 : 49	0.22	0.17	0.66	0.57	0.49	0.56
2	Нижняя Чуть-102	61.0–92.0	D ₃ f ₁	1.64	31 : 18 : 51	0.33	0.23	0.55	0.52	0.47	0.54
3	Северо-Израельская-50	17931–819	D ₃	1.67	35 : 18 : 47	0.08	0.07	0.58	0.48	0.39	0.59
4	Северо-Аресская-11	1819–1835	D ₃ f ₃	1.68	37 : 18 : 45	0.21	0.22	0.54	0.55	0.41	0.56
5	Макарельская-1	2282–2304	D ₃ f ₃	1.14	36 : 17 : 47	0.24	0.19	0.74	0.55	0.44	0.57
6	Верхне-Вольнинская-15		D ₃ dm	1.24	36 : 17 : 47	0.21	0.20	0.70	0.61	0.46	0.58
Битумоид и термобитум											
7	Чуть-Устье, исходный	Обнажение	D ₃ dm	1.28	32 : 22 : 46	0.13	0.06	0.04	0.27	0.21	0.41
8	Чуть-Устье – 350°C	Обнажение	D ₃ dm	1.70	35 : 29 : 36	0.03	0.20	–	0.44	0.35	0.54
9	Шарью-38-39, исходный	Обнажение	D ₃ dm	0.87	33 : 18 : 49	0.08	0.09	0.12	0.51	0.49	0.56
10	Шарью-38-39, 325°C	Обнажение	D ₃ dm	1.64	35 : 21 : 44	0.10	0.25	–	0.56	0.46	0.55
11	Шарью-38-39, 350°C	Обнажение	D ₃ dm	1.58	35 : 23 : 42	0.09	0.30	–	0.59	0.43	0.55
12	1-Ижма, d-59/2	2245.3–2252.3	D ₃ dm	2.00	34 : 19 : 48	0.26	0.24	3.33	0.61	0.47	0.55
13	1-Ижма, d-61/1	2265.9–2272.6	D ₃ dm	1.67	36 : 18 : 46	0.48	0.42	4.03	0.59	0.48	0.50
14	Восточный Возей 250-5	3553	D ₃ dm	1.62	31 : 19 : 50	0.29	0.36	1.97	0.55	0.41	0.58
15	Помолесь-Шор 41/7	3733	D ₃ dm	1.02	33 : 17 : 50	0.15	0.15	0.42	0.51	0.38	0.58
16	Колва 4/6	3585	D ₃ dm	2.76	35 : 15 : 50	0.30	0.16	0.72	0.56	0.42	0.57

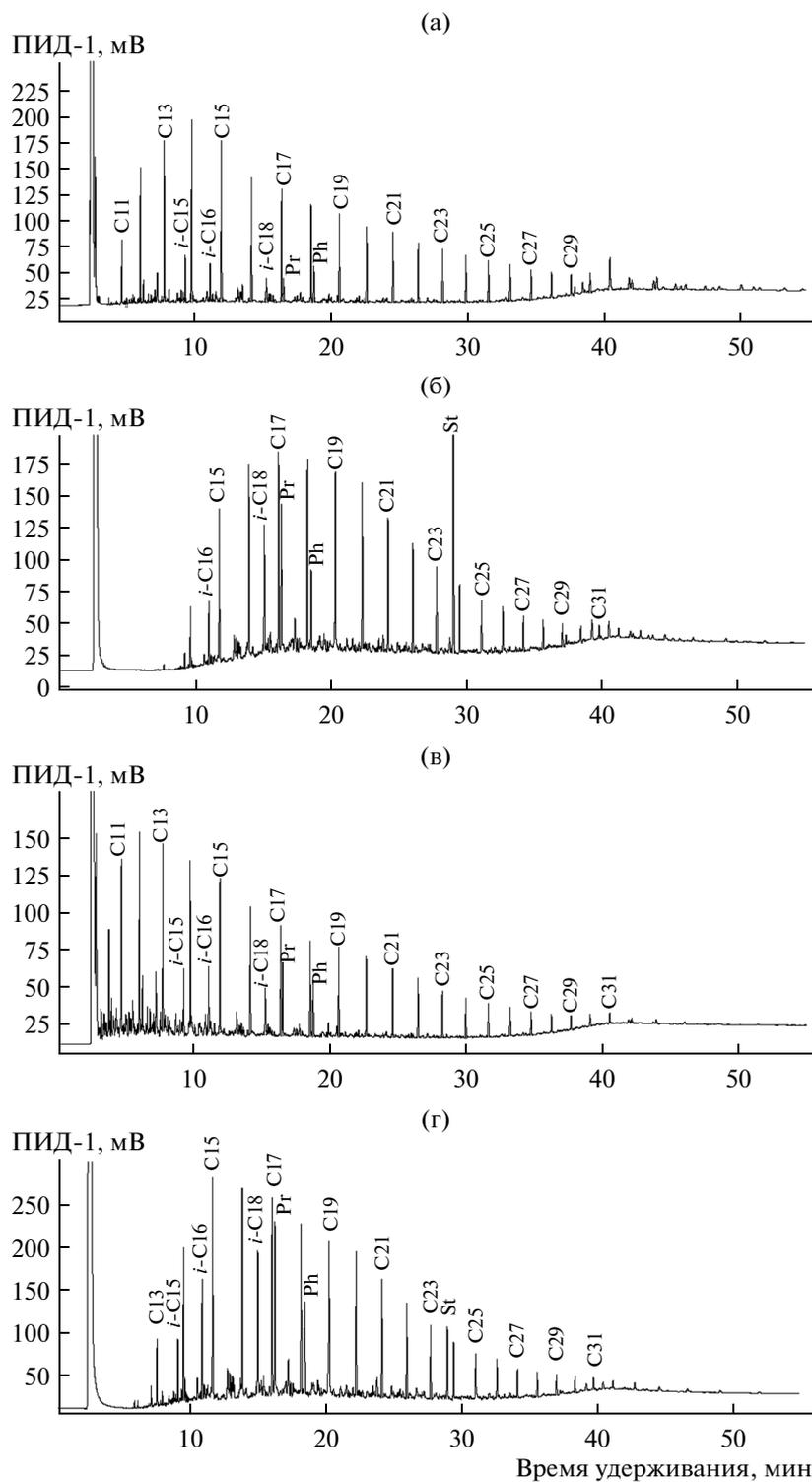


Рис. 1. Хроматограммы углеводородных фракций, выделенных из нефтей и термобитумов: а – нефть Верхне-Колвинского месторождения; б – обнажение по р. Шарью Шарью-38-39 после прогрева при 325°C; в нефть Шельяюр-13; г – обнажение по р. Чуть (устье) Чуть-устье после прогрева при 350°C.

девонских резервуаров Тимано-Печорского бассейна свидетельствуют об их коррелируемости друг с другом. По крайней мере, ряд образцов нефти из

позднедевонских отложений демонстрируют близкий к битумоидам доманика состав алциклических углеводородов и полициклических биомаркеров.

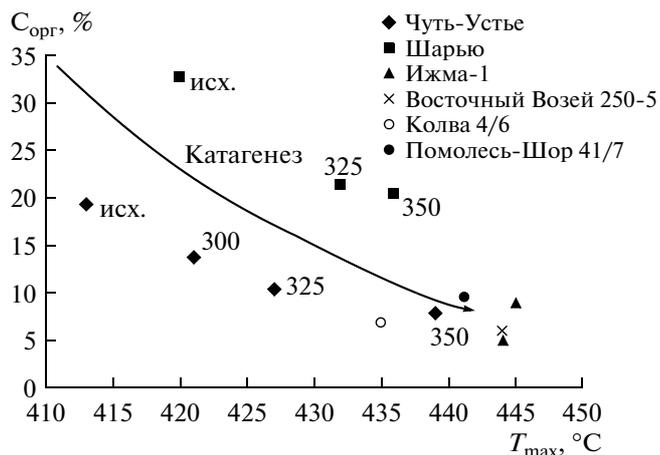


Рис. 2. Зависимость величины органического углерода ($C_{орг}$) (дебитуминизированная порода) от значения T_{max} , полученного при пиролизе Rock-Eval. исх. — исходная порода, цифрами даны значения температур гидротермальной обработки породы.

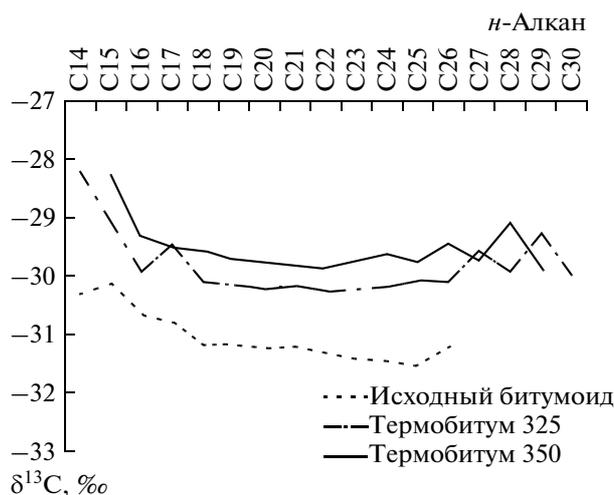


Рис. 3. Изотопные профили *n*-алканов битумоида и термобитума р. Шарью, образец Шарью-38-39.



Рис. 4. Изотопные профили *n*-алканов нефтей позднего девона.

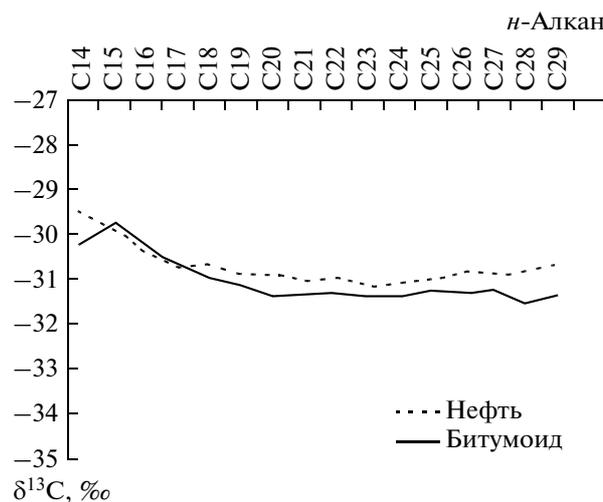


Рис. 5. Сравнение усредненных изотопных профилей *n*-алканов исследованных нефтей и битумоидов.

Нами получены экспериментальные свидетельства возможной зависимости изотопного состава углерода индивидуальных *n*-алканов от стадии катагенеза органического вещества доманика. Это повышает корректность сопоставления данных об изотопном составе углерода индивидуальных *n*-алканов нефтей позднедевонского комплекса и битумоида доманиковых отложений. Усреднение изотопных данных по индивидуальным *n*-алканам нефтей позднего девона с одной стороны и битумоидам доманиковых пород с другой стороны позволили получить практически совпадающие профили изотопного состава углерода. Таким образом, генерация нефтей органическим веществом

доманика получила новое подтверждение, теперь и на основании данных по изотопному составу алканов. Нами получены изотопные профили, отражающие типичную картину распределения изотопов углерода в *n*-алканах, образованных при трансформации органического вещества доманика в битумоид и нефть и характеризующие генетически обусловленное распределение изотопов.

Авторы благодарят д.г.-м.н. Т.К. Баженову за предоставленные образцы кернового материала (№ 14–16, табл. 2), а также д.г.-м.н. И.В. Гончарова за возможность проведения Rock-Eval пиролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников А.Ю., Матвеева И.А., Бекаури М.И., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 4. С. 452.
2. Кирюхина Т.А. // Вестник Московского университета. 1995. Сер. 4. Геология. № 2. С. 39.
3. Бушнев Д.А., Валяева О.В. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 5. С. 334. [Petrol. Chem. 2000. V. 40. № 5. P. 299].
4. 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.
5. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163. [Petrol. Chem. 2002. V. 53. № 3. P. 145].
6. Burdelnaya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. // Fuel. 2014. V. 118. P. 308.
7. Бушнев Д.А. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 325. [Petrol. Chem. 2002. V. 42. № 5. P. 291].
8. Кирюхина Т.А., Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информационные материалы 22-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт. 2013. С. 68.
9. Bjørøy M., Hall K., Gillyon P., Jumeau J. // Chem. Geol. 1991. V. 93. № 12. P. 13.
10. Bjørøy M., Hall P.B., Hustad E., Williams J.A. // Org. Geochem. 1992. V. 19. № 13. P. 89.
11. Clayton C.J. // Org. Geochem. 1991. V. 17. № 6. P. 887.
12. Clayton C.J., Bjørøy M. // Org. Geochem. 1994. V. 21. № 6/7. P. 737.
13. Logan G.A., Hayes J.M., Hleshima G.B., Summons R.E. // Nature. 1995. V. 376. № 6535. P. 53.
14. Sinninghè Damste J.S., Kuypers M.M.M., Pancost R.D., Schouten S. // Org. Geochem. 2008. V. 39. № 12. P. 1703.
15. Liu J., Geng A., Xiong Y. // J. Petrol. Sci. Engin. 2006. V. 54. № 12. P. 70.
16. Cortes J.E., Rincon J.M., Jaramillo J.M., Philp R.P., Allen J. // J. South Amer. Earth Sci. 2010. V. 29. № 2. P. 198.
17. Galimov E.M. // Org. Geochem. 2006. V. 37. № 12. P. 1200.
18. Каширицев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 4. С. 383.
19. Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey : Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993. 363 p.
20. Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologist a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology / American Association of Petroleum Geologists. Methods in Exploration Series. 1991. № 9. 91 p.
21. Чупров В.С., Бушнев Д.А. // Геология горючих ископаемых европейского севера России. Сыктывкар. (Тр. ин-та геологии Коми науч. Центра УрО РАН. Вып. 112). 2003. С. 74
22. Jia W., Wang Q., Peng P., Xiao Zh., Li B. // Org. Geochem. 2013. V. 57. P. 95.