

УСЛОВИЯ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД НИЖНЕЙ ЮРЫ – ПАЛЕОЗОЯ АРЧИНСКОЙ ПЛОЩАДИ (ЮГО-ВОСТОК ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)

По составу биомаркеров (алканов, стеранов, терпанов и алкилбензолов) охарактеризована зона контакта нижней юры и палеозоя в разрезе скважины Арчинской 54. Показано, что накопление органического вещества (ОВ) палеозоя протекало в морской среде с невысокой соленостью вод бассейна седиментации. Палеообстановки в тогурское время характеризуются нестабильностью. Зафиксированы арилизопреноиды, которые были впервые обнаружены на арчинской площади. Рассчитан арилизопреноидный индекс, охарактеризовавший изменение стабильности зоны сероводородного заражения при осадконакоплении.

Ключевые слова: тогурская свита; палеозой; нефтематеринские отложения; ароматические биомаркеры; арилизопреноиды.

В анализе рассеянного ОВ пород традиционно используется набор биомаркеров, среди которого крайне редко встречаются ароматические соединения. Количество биомаркеров, которые могут быть информативны при характеристике условий седиментации, постоянно возрастает [1, 2], что выводит геохимический анализ на более высокий качественный уровень. Внимание многих исследователей в последнее время обращено на триметилалкилбензолы как показатели условий осадконакопления [3–8].

Изучение нефтегазоносности недр на территории Томской области, начатое еще в 1954 г. после получения первого непромышленного притока нефти из базальных отложений на Колпашевской площади, и ранее представляло значительный интерес [9–11]. Многочисленные дискуссии вызывал вопрос о происхождении нефти в палеозое и коре выветривания, ответ на который может способствовать более точной оценке этих отложений на перспективу нефтегазоносности [12].

Для реконструкции условий накопления органического вещества пород зоны контакта нижней юры и палеозоя и выявления потенциально нефтематеринских отложений нами охарактеризован состав максимально возможных групп биомаркеров.

Материалы и методы исследования

Арчинское газонефтяное месторождение приурочено к юго-западному склону Нюрольской впадины в зоне сочленения ее с Лавровским валом [13]. Промышленная нефтегазоносность месторождения связана с отложениями трех стратиграфических комплексов – среднего девона, нижней-средней и верхней юры (рис. 1). В разрезе первого промышленно нефтегазоносным признан пласт М – кора выветривания палеозойских отложений, в разрезе второго – пласты Ю₁₅, Ю₁₄, в разрезе третьего – пласт Ю₁¹. Основные запасы (81%) приурочены к пласту М.

Объектом исследования послужили 8 образцов пород тогурской свиты (tg) нижней юры и палеозоя (Pz), отобранных из интервала глубин 3 118–3 248 скв. 54 Арчинской площади (табл. 1). Все образцы представлены аргиллитами. Граница между нижней юрой и палеозоем находится на глубине 3132 м, забой сква-

жины – 3 252 м. Притока флюида в этой скважине не получено. Но в соседней с ней скв. 45, расположенной в пределах локального поднятия, нефтеносны песчаные пропластки нижней юры и карбонатные коллекторы палеозоя (рис. 1).

Выделение битуминозных компонентов из пород осуществляли 7%-ным раствором метанола в хлороформе при помощи Tecator Soxtec HT-системы. Концентраты углеводородов (УВ) и металлопорфиринов получали методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан, ССl₄, бензол и смесь бензола с хлороформом.

Детальный анализ компонентного состава гексановой фракции, содержащей УВ, осуществляли с помощью магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы ThermoScientific (Германия). Газовый хроматограф с кварцевой капиллярной колонкой фирмы ThermoScientific внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, толщиной фазы 0,25 мкм, неподвижной фазой – TR-5MS, газом-носителем – гелием. Температура испарителя – 250°C, температура интерфейса – 250°C. Программа нагрева термостата хроматографа: $t_{\text{нач}} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 град/мин до $t_{\text{макс}} = 300^\circ\text{C}$. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Газовые хроматограммы получены по общему ионному току (TIC) 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. Содержание отдельных групп УВ рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: для молекулярных ионов би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220), тетра- (m/z 202, 216, 230) и пентациклических (m/z 252, 266) ароматических УВ, для фрагментных ионов три-, тетра- и пентациклических терпанов (m/z 191), бициклических тер-

панов и секогпанов (m/z 123), алканов (m/z 57), алкилциклогексанов (m/z 83 и 97), стеранов (m/z 217 и

218), n -алкилбензолов и арилизопреноидов (m/z 92 и 133 соответственно).

Таблица 1

Характеристика исследованных пород скв. 54 Арчинской площади

Глубина, м	3 118	3 128	3 131	3 153	3 155	3 189	3 197	3 248
Свита, возраст	tg	tg	tg	Pz	Pz	Pz	Pz	Pz
Содержание битумоида, %	0,03	0,31	0,40	0,29	0,21	0,15	0,14	0,09

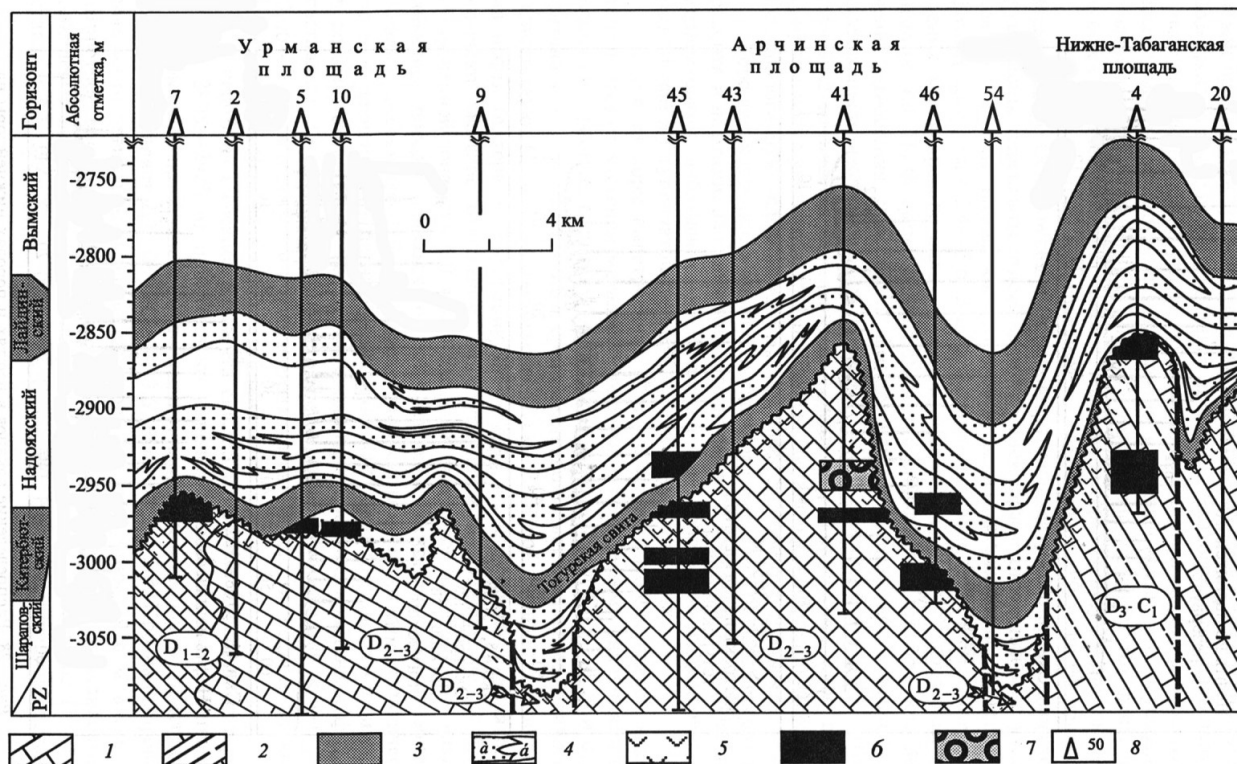


Рис. 1. Геологический разрез нижней юры и приконтактной зоны фундамента по линии площадей

Урманская – Арчинская – Нижне-Табаганская [10, 14]: 1 – известняки органогенные, доломиты, известковые алевролиты и аргилиты, сланцы, эффузивы основного и среднего состава, туфы; 2 – известняки органогенные, прослои измененных эффузивов основного состава, углисто-глинистые сланцы, метаморфизованные песчаники, алевролиты, аргиллиты; 3 – глинистые горизонты; 4 – песчаные горизонты; а – песчаные плиты, б – глинисто-алеритовые прослои; 5 – кора выветривания; 6, 7 – залежи: 6 – нефти, 7 – газа; 8 – скважина и ее номер

Съемку электронных спектров более полярных фракций, содержащих металлопорфирины, проводили в видимой области в режиме поглощения на спектрофотометре СФ-56 с автоматической регистрацией спектра. Концентрацию ванадиловых и никелевых комплексов порфиринов определяли по величине оптической плотности, используя в расчетах коэффициенты экстинкции $2,9 \times 10^4$ и $2,7 \times 10^4$ л/моль·см соответственно [15].

Результаты и обсуждение

В ОВ изученных пород обнаружены никелевые (Ni) и ванадиловые (VO) комплексы порфиринов. Отношение их содержания (VO/VO+Ni) снижается вверх по разрезу нижней юры от 1 до 0, а для палеозоя – от 1 до 0,2 (рис. 2). Уменьшение этого отношения показывает увеличение аэрации в ходе накопления ОВ в морском бассейне при отсутствии сероводородного заражения [2, 16] и может свидетельствовать о постепенном уменьшении глубины бассейна седиментации

по мере накопления осадков как для палеозоя, так и для нижней юры. Это согласуется с данными по уровню моря в тогурское время, эвстатическими кривыми и периодами трансгрессии и регрессии морского бассейна на исследованной территории [17, 18].

Алканы. Среди алифатических УВ исследованных разностей ОВ преобладают алканы нормального строения (см. табл. 2). Образцы тогурской свиты характеризуются более высоким относительным содержанием n -алканов 53,4–76,0% отн. по сравнению с палеозойскими (29,7–45,0% отн.). Молекулярно-массовое распределение n -алканов в осадках палеозоя характеризуется преобладанием C_{14} – C_{16} гомологов, что говорит о преимущественном вкладе фитопланктона в состав ОВ (рис. 3). В нижней юре на глубине 3 128–3 131 м отмечен более широкий максимум, C_{15} – C_{25} , свидетельствующий об участии макрофитов в формировании состава ОВ. В кровле тогурской свиты отмечено бимодальное распределение n -алканов с основным максимумом в области C_{15} – C_{18} и дополнительным в C_{29} – C_{31} , что может быть следствием присутствия в ОВ высших растений.

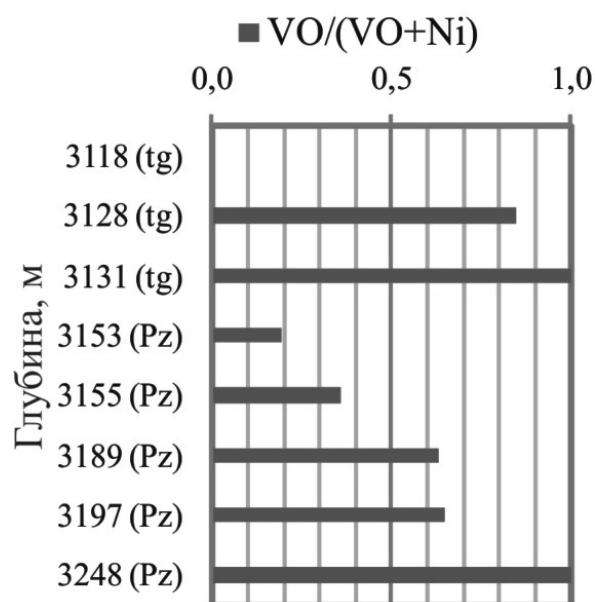


Рис. 2. Изменение содержания металлопорфиринов по разрезу юра – палеозой

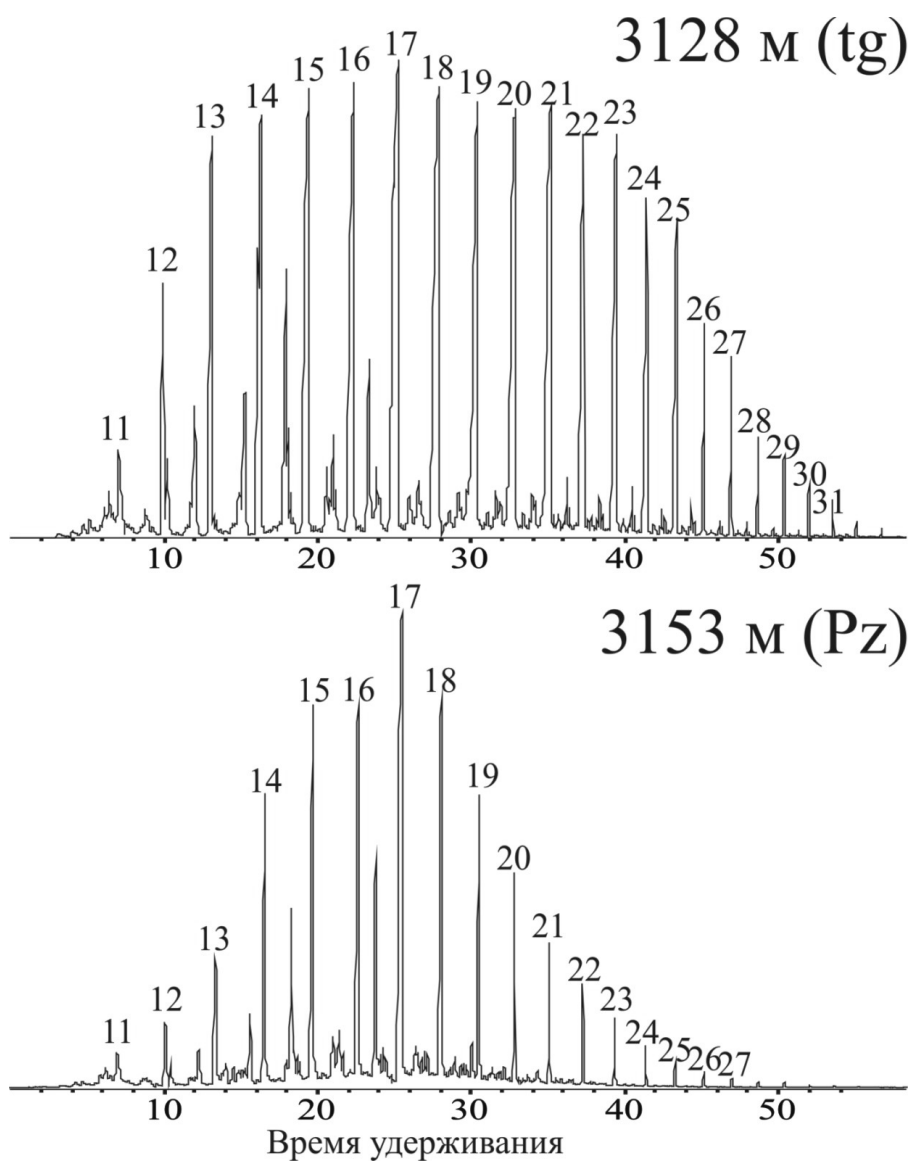


Рис. 3. Молекулярно-массовые распределения n-алканов, типичные для тогурских и палеозойских отложений

Существенный вклад морских водорослей в формирование исходного ОВ подтверждается отношением C_{17}/C_{27} [19], которое во всех исследованных образцах больше единицы. Для палеозоя значение данного параметра изменяется в пределах от 3,7 до 10,4, а для тогурской свиты – от 0,8 до 2,6 и не выходит за пределы значений, отмеченных в породах этой свиты на других площадях Нюрольской впадины [20]. По близким единице значениям индекса СРІ (отношение гомологов *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к четным) ОВ палеозойских пород термически зрелое. Для тогурской свиты индекс СРІ выше (1,2–1,4), что указывает на меньшую термическую преобразованность ОВ этих пород [21]. Отношение пристана к фитану (Pr/Ph) для нижней юры изменяется в диапазоне 1,5–2,4, для палеозоя – 2,0–3,2. Такие величины обычно связывают [18, 22] со слабоокислительными и окислительными условиями накопления ОВ, в нашем случае, нижней юры и окислительными – палеозоя. Повышенные значения отношения Pr/Ph для палеозоя могут быть следствием большей термической преобразованности, разных источников или условий накопления ОВ [1] в юре и палеозое.

Так, для палеозойских отложений отмечена пониженная доля *n*-алканов (до 45%) в сумме идентифицированных УВ, максимум их распределения в низкомолекулярной C_{14} – C_{16} области, значения индекса СРІ, близкие к 1, отношения Pr/Ph от 2,0 до 3,2. Для тогурской свиты характерны повышенное содержание и широкий максимум молекулярно-массового распределения *n*-алканов, повышенное значение индекса СРІ, пониженное значение отношения пристана к фитану.

Данные о составе алканов свидетельствуют о морском генезисе ОВ, накоплении осадков в окислительных и слабоокислительных условиях, большей термической преобразованности ОВ палеозоя по сравнению с нижней юрой.

ческой преобразованности ОВ палеозоя по сравнению с нижней юрой.

Нафтеновые УВ. Содержания алкилциклогексанов (АЦ) и метилалкилциклогексанов (МАЦ) соизмеримы. В разрезе скважины просматривается увеличение в смеси УВ относительного содержания циклогексанов вниз по разрезу. Наибольший градиент прослеживается для АЦ, содержание которых увеличивается от 2,2 до 6,9% (табл. 2).

Суммарное относительное содержание терпанов, представленных би- (сесквитерпаны), три-, тетра- и пентациклическими структурами, в смеси идентифицированных УВ изменяется в пределах 0,8–3,5% (см. табл. 2). Сесквитерпаны включают изомеры нордримана, дримана и гомодримана, большинство образцов характеризуется преобладанием гомодриманов. Вклад бициклических структур в содержание терпанов достигает 92,0% в кровле тогурской пачки и снижается к подошве до 82,2% отн. В разрезе палеозоя содержание сесквитерпанов изменяется от 71,3 до 82,8% отн., снижаясь в кровле палеозоя.

Относительное содержание трициклических терпанов от общего количества терпанов для тогурской свиты в среднем составляет 0,8%, тогда как для палеозоя – 1,6% отн., что может быть обусловлено большей термической преобразованностью ОВ палеозоя (табл. 2). Преобладание T_{23} – T_{26} гомологов свидетельствует о морских или озерных условиях накопления ОВ [1, 23, 24]. Показатель отношения трициклических терпанов C_{26}/C_{25} , возрастающий при увеличении вклада озерной органики [25], для ОВ пород палеозоя изменяется от 0,5 до 0,7. В отложениях тогурской свиты его значение существенно изменяется по разрезу (0,3–2,4), что может свидетельствовать о нестабильных условиях седиментации в рассматриваемое время.

Таблица 2

Состав предельных УВ

Глубина зале- гания, м (возраст)	Алканы		Циклогексаны		Терпаны					Сте- раны
	∑ н- алканов	∑ изо- алканов	∑ АЦ	∑ МАЦ	∑	Би*	Три*	Тетра*	Пента*	
Содержание в смеси УВ, % отн.										
3 118 (tg)	63,5	14,0	2,2	2,7	1,0	92,0	1,3	0,2	6,5	0,05
3 128 (tg)	76,0	8,0	3,4	2,9	3,5	86,5	0,5	0,2	12,8	0,11
3 131 (tg)	53,4	10,0	2,4	1,4	1,7	82,2	0,4	0,3	17,1	0,06
3 153 (Pz)	30,1	10,0	4,1	5,7	1,2	71,3	1,7	0,3	26,7	0,24
3 155 (Pz)	38,5	13,9	2,6	4,4	0,8	77,7	1,8	0,1	20,4	0,11
3 189 (Pz)	29,7	15,1	5,5	5,6	1,3	82,8	1,8	0,3	15,2	0,19
3 197 (Pz)	40,7	15,0	6,9	6,0	1,1	79,4	1,3	0,2	19,0	0,13
3 248 (Pz)	45,0	14,2	6,8	6,9	1,3	81,6	1,4	0,2	16,9	0,14

* Относительное содержание би-, три-, тетра- и пентациклических структур в составе терпанов.

Пентациклические терпаны представлены соединениями ряда гопана и гаммацераном. Вниз по разрезу тогурской свиты их доля от общего содержания терпанов возрастает от 6,5 до 17,1%, достигает максимума (26,8%) в верхней части исследованного разреза палеозоя, затем снижается до 15,2–19,0%. По соотношению S и R изомеров гопанов, которое используется для определения зрелости ОВ, меняющемуся от 0,52 до 0,59, органическое вещество нижней юры и палеозоя достигло главной зоны нефтеобразования [2].

Наличие гаммацерана во всех образцах указывает на бассейн седиментации с нормальной соленостью [1],

но величины отношения G/H30, не превышающие в ОВ палеозоя 0,02, а в ОВ нижней юры – 0,08, указывают на невысокую соленость вод бассейна седиментации.

В смеси идентифицированных УВ суммарное содержание стеранов составляет 0,05–0,24% (табл. 2). Максимальные значения отмечены в палеозойских отложениях. Доля диастеранов, указывающих на морские прибрежные или мелководные условия осадконакопления либо большую термическую преобразованность ОВ [2], повышена в юрских породах. Соотношение изомеров изостеранов C_{27} , C_{28} , C_{29} в ОВ пород разреза (рис. 4) свидетельствует об осадконакоп-

лении в нижнеюрское и палеозойское время в морских и прибрежно-морских условиях.

Так, по составу нефтяных УВ можно сказать, что как ОВ тогура, так и палеозоя накапливались в морских или озерных условиях (преобладание T_{23} – T_{26} гомологов), в бассейне с невысокой соленостью

(G/H30), в морских прибрежных или мелководных условиях осадконакопления (доля диастеранов и соотношение изомеров изостеранов C_{27} , C_{28} , C_{29}). Соотношение S и R изомеров гопанов указывает, что органическое вещество нижней юры и палеозоя достигло главной зоны нефтеобразования.

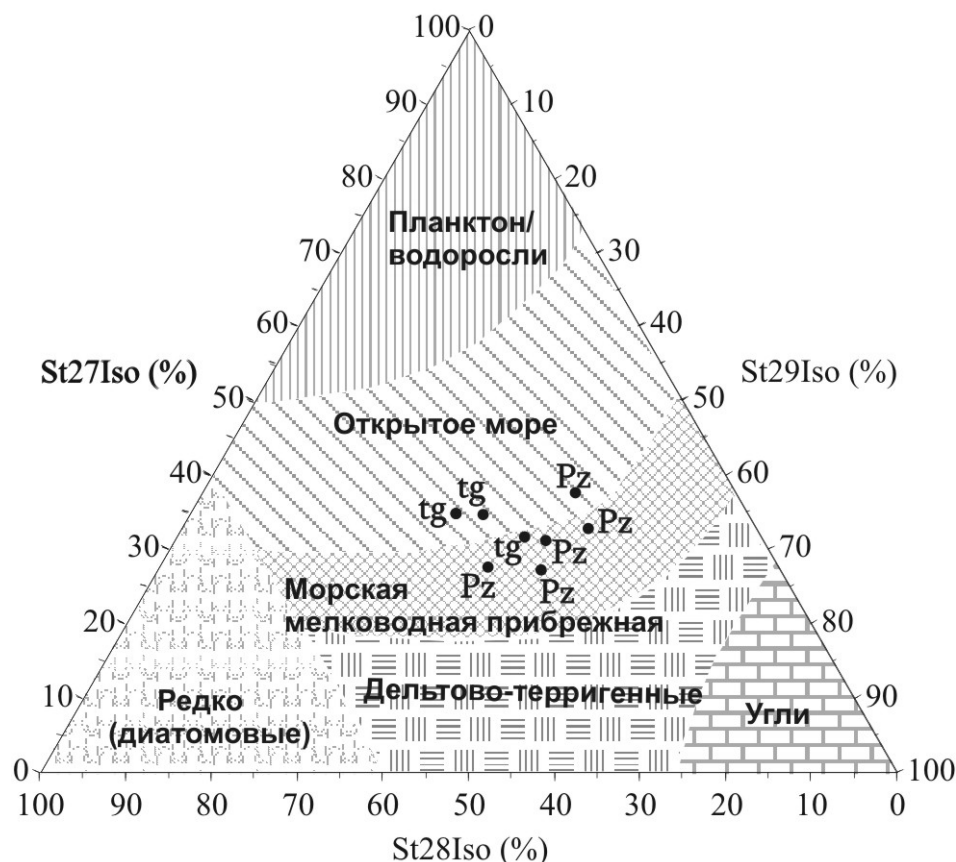


Рис. 4. Распределение изостеранов в исследованных РОВ (интерпретация в соответствии с Huang & Meinshein [26])

В то же время относительное содержание трициклических терпанов для палеозоя 1,6% отн. выше, чем для тогурской свиты, что может быть обусловлено большей термической преобразованностью ОВ палеозоя.

Ароматические УВ. Содержание среди УВ ароматических структур варьирует от 5,9 до 42,9% отн. Ими обогащено ОВ палеозоя, особенно его верхней части, в юре содержание аренов ниже (табл. 3). В составе аренов всех исследованных образцов пород присутствуют моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические структуры. В смеси преобладают бициклические УВ, представленные нафталином (C_0), его C_1 , C_2 , C_3 , C_4 замещенными гомологами и кадаленом, бифенилами (C_0 , C_1) и флуоренами (C_0 , C_1). Нафталины доминируют над остальными биароматическими соединениями, а в их составе преобладают метилзамещенные структуры (рис. 5).

Рассчитанные по распределению и составу фенантронов метилфенантеновый индекс $MPI = 1,5 (2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP)$ и отражательная способность витринита $Rc = 0,6 MPI + 0,4$ [27] соответствуют стадиям катагенеза МК₂.

Среди алкилбензолов (АБ) – моноциклических ароматических УВ – идентифицированы соединения с одним неразветвленным алкильным заместителем в

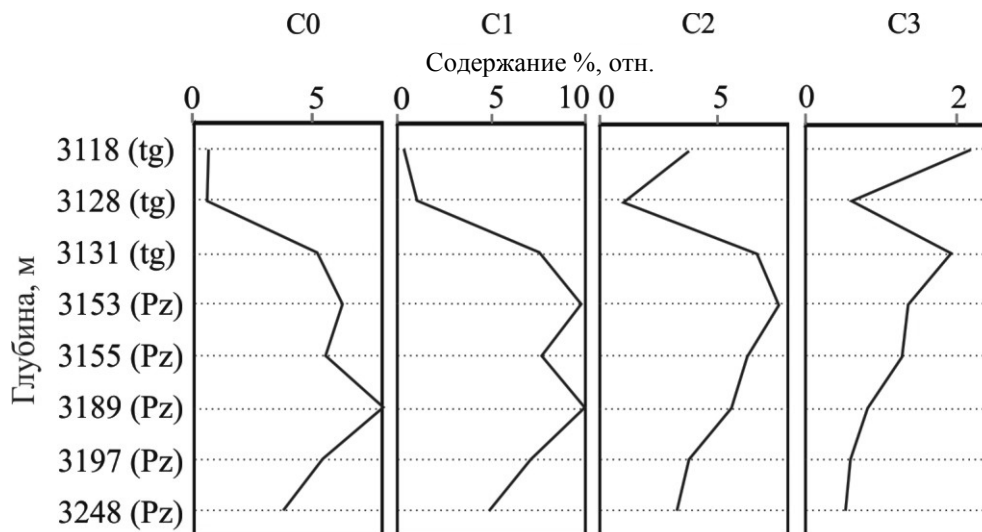
молекуле (н-АБ), с дополнительной метильной группой в мета-, орта- и параположении (МАБ) и триметилалкилбензолы (ТМАБ) с алкильным заместителем изопреноидного строения.

В составе трициклических ароматических УВ идентифицированы флуорен, ретен и фенантрены (C_0 , C_1 , C_2 , C_3) с преобладанием последних. Ретен зафиксирован только на глубине 3 131 м. Тетрациклические арены включают флуорантены, пирены, бензантрацены и хризены (C_0 , C_1 , C_2). Содержание пентациклических аренов, представленных бензпиреном, невелико. Вниз по разрезу палеозоя наблюдается снижение содержания всех групп ароматических УВ.

Содержание моноаренов относительно общего содержания ароматических УВ изменяется от 8,6 до 21,9%, максимумы отмечены в кровле тогурской свиты и в подошве палеозоя исследованного разреза (табл. 3). Относительное содержание н-АБ в смеси моноаренов в ОВ палеозойских пород (12,8–26,7% отн.) выше, чем в ОВ тогурской свиты (5,1–9,4% отн.) (табл. 4). Их молекулярно-массовое распределение имеет достаточно схожий вид с отчетливым максимумом в области C_{12} – C_{15} . Среди изомеров МАБ для всех образцов отмечено преобладание ортоформ.

Содержание ароматических структур в смеси УВ рассеянного ОВ пород

Образец (возраст)	Арены в смеси УВ, % отн.	Содержание групп ароматических УВ от общего содержания аренов, % отн.					Rc
		Моноарены	Биарены	Триарены	Тетраарены	Пентаарены	
3 118 (tg)	14,7	21,9	53,9	22,8	1,17	0,07	0,70
3 128 (tg)	5,9	21,8	58,5	18,5	1,10	0,02	0,73
3 131 (tg)	29,7	6,1	79,8	13,1	0,92	0,01	0,75
3 153 (Pz)	42,9	10,4	68,4	19,6	1,49	0,06	0,73
3 155 (Pz)	34,7	10,0	69,5	19,2	1,22	0,04	0,71
3 189 (Pz)	39,8	8,6	76,7	13,4	1,15	0,05	0,74
3 197 (Pz)	28,4	12,8	75,9	10,4	0,79	0,03	0,70
3 248 (Pz)	24,1	21,8	64,2	13,0	0,98	0,04	0,71

Рис. 5. Состав нафталинов (C₀) и его моно- (C₁), ди- (C₂), три- (C₃) замещенных структур

Содержание групп моноароматических УВ в смеси АБ (% отн.)

Глубина, м (возраст)	н-АБ	МАБ				ТМАБ
		Σ	мета	пара	орга	
3 118 (tg)	9,4	62,7	7,1	24,5	31,1	27,9
3 128 (tg)	5,1	19,0	5,4	4,5	9,1	75,9
3 131 (tg)	7,4	28,3	10,7	6,1	11,4	64,3
3 153 (Pz)	13,9	33,8	10,8	5,9	17,2	52,3
3 155 (Pz)	12,8	31,9	8,7	6,1	17,0	55,3
3 189 (Pz)	22,4	34,1	13,1	5,1	15,8	43,6
3 197 (Pz)	26,7	32,8	11,0	6,5	15,3	40,5
3 248 (Pz)	20,3	25,6	7,9	5,0	12,7	54,0

Наибольший вклад в содержание алкилбензолов вносят ТМАБ с длиной изопреноидной цепи от C₄ до C₁₂ (арилизопреноиды). Исключение составляют отложения кровли тогурской свиты, среди АБ которых преобладают МАБ. Для характеристики молекулярно-массового распределения изопреноидов с триметилзамещенным бензольным кольцом обычно используют масс-фрагментограммы по m/z 133 и 134 [28, 29]. Ранее такие соединения уже были зафиксированы на многих площадях в РОВ пород и нефтях: в нефтях силура [5, 30] и нижнего мела [4], в РОВ пород верхнего девона [31], пермо-триаса [32], тоара – возрастного аналога тогурской свиты [3, 33] и мела [6, 7]. Присутствие арилизопреноидов в РОВ пород Западной Сибири зафиксировано впервые.

В породах исследованного разреза среди ТМАБ в максимальном количестве присутствуют гомологи C₁₃–C₁₅, содержащие в алкильной цепи 4–6 атомов углерода (рис. 6).

Низкое содержание гомолога C₁₇ вытекает из строения изопреноидной боковой цепи биологических предшественников арил-изопреноидов – ароматических каротиноидов изорениератена и β-изорениератена. Эти изопреноиды присутствуют в фотосинтетических зеленых серных бактериях (Chlorobiaceae), которые существуют в строго анаэробной среде, и для их метаболизма требуются свет и H₂S [3]. Сам изорениератен был зафиксирован в ОВ пород тогурской свиты на глубине 3 128 м (рис. 7), отличающемся от других повышенным содержанием н-алканов (76%) (см. табл. 2) и низким (5,9% отн.) – ароматических УВ (табл. 3). Соединение имеет молекулярную массу 546 и основные фрагментные ионы 133 и 134, что согласуется с характеристиками масс-спектра β-изорениератена, приведенными в [29, 30, 34, 35].

Наличие арил-изопреноидов в породах тогурской свиты и палеозоя указывает на то, что накопление в них органического вещества протекало в фотической зоне экв-

синного бассейна. Оценить стабильность этой зоны можно используя арилизопреноидный индекс (AIR), который представляет собой отношение суммы арилизопреноидов C_{13-17} к арилизопреноидам C_{18-22} . Чем выше значение этого отношения, тем менее стабильна была фотическая зона

сероводородного заражения [3]. Наблюдаемое в нашем случае высокое значение AIR свидетельствует о перемешивании толщи воды и нестабильности фотической бескислородной зоны на территории Нюрольской впадины в палеозое и нижней юре (рис. 8).

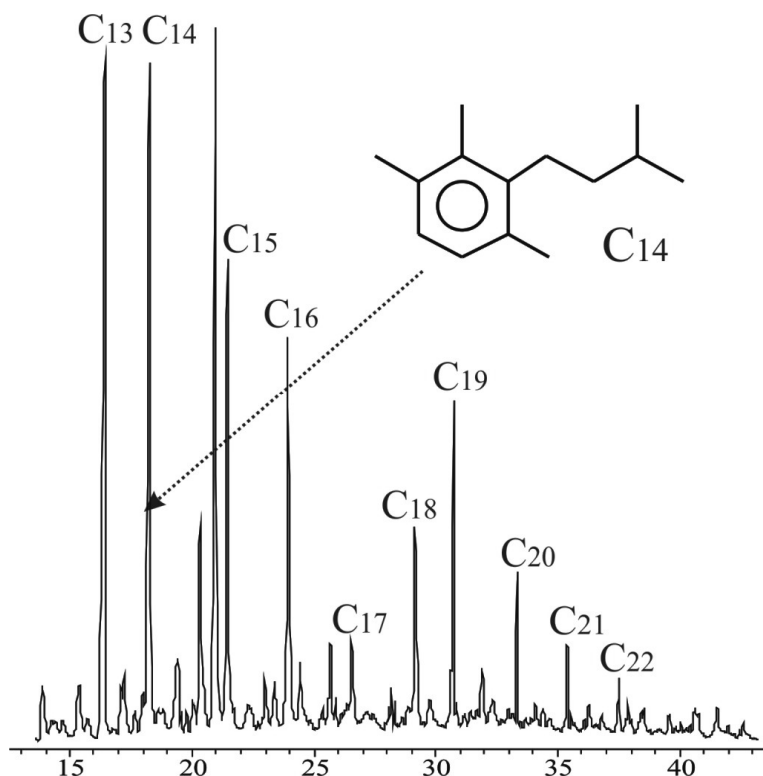


Рис. 6. Масс-фрагментограмма ОВ тогурской свиты (3 128 м) по m/z 133

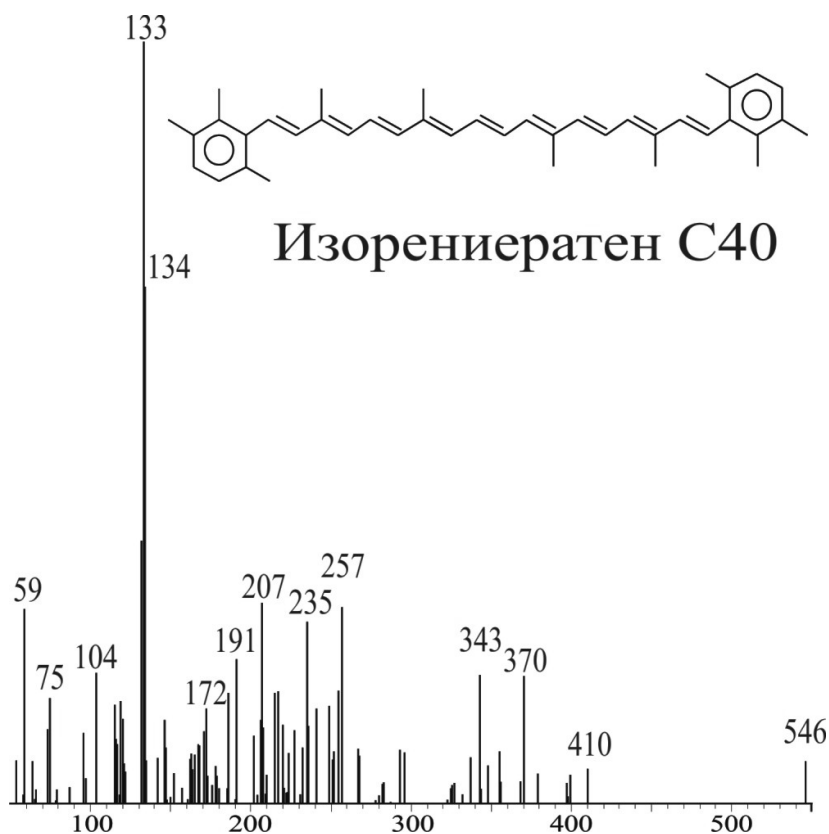


Рис. 7. Спектр соединения, зафиксированного в ОВ тогурской свиты на 90-й минуте (3 128 м)

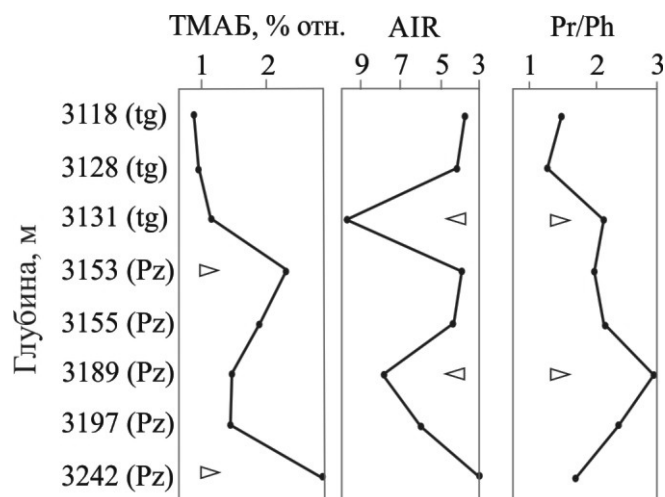


Рис. 8. Кривые распределения содержания ТМАБ, % отн., индекса AIR, отношения Pr/Ph по разрезу скважины Арчинская 54

Относительное содержание арилизопреноидов, которое снижается с увеличением AIR, и изменение отношения Pr/Ph (рис. 8) также подтверждают этот вывод, поскольку стабильная фотическая бескислородная зона позволяет образоваться большому количеству арилизопреноидов, и наоборот, аэрация, в свою очередь, приводит к увеличению Pr/Ph. О связи AIR и Pr/Ph сообщалось также в работах других исследователей [2, 4]. Нестабильность зоны осадконакопления подтверждается присутствием никелевых порфиринов (Ni-Ph), образование которых возможно только при отсутствии сероводородного заражения придонных вод [15].

Так, ОВ палеозойских отложений характеризуется большей долей ароматических УВ, чем нижнеюрские, что может быть свидетельством его большей термической зрелости. По данным о составе фенантронов РОВ пород достигло стадии катагеназа МК₂. Наличие арилизопреноидов и их распределения по разрезу свидетельствуют о стратификации толщи воды с присутствием фотической бескислородной зоны и сероводородного заражения, а индекс AIR говорит о периодическом перемешивании толщи воды и вымывании данной зоны. Присутствие никелевых порфиринов свидетельствует о периодах осадконакопления без сероводородного заражения.

Выводы

Анализ полученных результатов показывает, что накопление ОВ исследованного разреза палеозоя протекало в морской среде. Это подтверждается наличием ванадиловых комплексов порфиринов, преобладанием низкомолекулярных гомологов C₁₄–C₁₆ в распределении н-алканов, величиной отношения н-алканов C₁₇/C₂₇, преобладанием среди трициклических терпанов T₂₃–T₂₆ гомологов, соотношением изомеров изо-

стеранов C₂₇, C₂₈, C₂₉. Значения отношений гаммацетана к гопану (G/H₃₀) указывают на невысокую соленость вод бассейна седиментации. ОВ термически зрелое, что подтверждается такими показателями, как отношение гомоганов 22S/(22S+22R), отношение изомеров гопанов 27Ts/27Tm и расчетная отражательная способность витринита (Rc).

В ходе накопления ОВ была стратификация толщи воды с присутствием фотической бескислородной зоны и сероводородного заражения, что объясняется наличием арилизопреноидов в составе ОВ, которые были впервые обнаружены на арчинской площади. Индекс AIR говорит о периодическом перемешивании толщи воды и вымывании зоны сероводородного заражения, что позволило накопиться никелевым порфиринам.

ОВ тогурской свиты характеризуется неоднородным составом на территории Томской области, распределение н-алканов существенно изменяется от скважины к скважине [10, 21]. Нестабильность палеообстановки в тогурское время, по сравнению с палеозоем, характеризуется значительно более широким диапазоном изменения значений геохимических параметров. Так, T₂₆/T₂₅ меняется от 0,3 до 2,4 в тогуре и от 0,5 до 0,7 в палеозое, C₂₄/T₂₃ – в интервалах 0,3–1,4 и 0,1–0,4, Ts/Tm – 0,4–12,4 и 1,3–2,2, H₂₉/H₃₀ – от 0,4 до 1,1 и от 0,3 до 0,6, T/17α-hop – 0,04–0,32 и 0,1–0,2 соответственно. Кроме того, для ОВ нижней юры определены высокие значения индекса CPI (1,2–1,4), отношения diaSt₂₇ к St₂₉ (0,6–1,5), более низкие н-C₁₇/н-C₂₇ (0,8–2,6), St₂₉/H₃₀ (0,2–0,7). Значение отношения Pr/Ph тоже существенно ниже, чем в палеозойских РОВ (1,5–2,4).

Совокупность полученных данных свидетельствует о различных условиях формирования РОВ тогурских и палеозойских пород и позволяет считать их потенциально нефтематеринскими при большей термической зрелости палеозойских отложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History. Cambridge : University Press, 2005. V. 1. 492 p.
2. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge : University Press, 2007. V. 2. 1155 p.

3. Schwark L., Frimmel A. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using arylisoprenoid distributions // *Chemical Geology*. 2004. V. 206. P. 231–248.
4. Gustavo R. Sousa Júnior, Antônio L.S. Santos, Sidney G. de Lima, José A.D. Lopes, Francisco A.M. Reis, Eugênio V. Santos Neto, Hung K. Chang. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil // *Organic Geochemistry*. 2013. V. 63. P. 94–104.
5. Roger E. Summons, Trevor G. Powell. Chlorobiaceae in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes, and geology // *Nature (London)*. 1986. V. 319. P. 763–765.
6. Leszek Marynowski, Sawomir Kurkiewicz, Michał Rakociński, Bernd R.T. Simoneit. Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale // *Chemical Geology*. 2011. V. 285. P. 144–156.
7. ZhiHui Feng, Wei Fang, ZhenGuang Li, Xue Wang, QiuLi Huo, ChunYan Huang, JuHe Zhang, HuaSen Zeng. Depositional environment of terrestrial petroleum source rocks and geochemical indicators in the Songliao Basin // *Science China Earth Sciences*. 2011. V. 54. P. 1304–1317.
8. Бушнев Д.А. Основы геохимической интерпретации данных по составу и распределению индивидуальных органических соединений в нефтях и осадочных породах. Сыктывкар : Геопринт, 1999. 48 с.
9. Вышемирский В.С., Запывалов Н.П., Бадаева Ж.О. и др. Органическая геохимия палеозойских отложений юга Западно-Сибирской плиты. Новосибирск : Наука, 1984. 191 с.
10. Сурков В.С., Серебrenникова О.В., Казаков А.М. и др. Седиментогенез и геохимия ниже-среднеюрских отложений юго-востока Западной Сибири. Новосибирск : Наука ; Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 213 с.
11. Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Krasnoyarova N.A. Integration between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oil-bearing strata in the southeast of West Siberia // *Petroleum Chemistry*. 2003. V. 43, № 3. P. 145–149.
12. Красноярова Н.А., Чиркова Д.Ю., Серебrenникова О.В., Кадычагов П.Б. Состав биомаркеров палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири // *Вестник Томского государственного университета*. 2014. № 382. С. 196–201.
13. Багринцева К., Дмитриевский А., Бочко Р. Атлас карбонатных коллекторов месторождений нефти и газа Восточно-Европейской и Сибирской платформ / под ред. К. Багринцевой. М., 2003. 264 с.
14. Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Devyatov V.P. The geochemical composition of oils from palaeozoic reservoirs in the SE West Siberian basin // *Journal of Petroleum Geology*. 2003. V. 26, № 4. P. 465–478.
15. Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Nikolaeva T.L., Min R.S., Mozhelina T.K. Composition of hydrocarbon, metalloporphyrins, and sulfur compounds in the oil from Lower Jurassic deposits of the southeastern part of West Siberia // *Petroleum Chemistry*. 1999. V. 39, № 1. P. 20–24.
16. Lewan M.D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48. P. 2231–2238.
17. Гурари Ф.Г., Деятов В.П., Демин В.И. и др. Геологическое строение и нефтегазоносность нижней-средней юры Западно-Сибирской провинции. Новосибирск : Наука, 2005. 156 с.
18. Серебrenникова О.В., Филлипова Т.Ю., Красноярова Н.А. Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока Западной Сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43, № 3. С. 163–167.
19. Ву ван Хай. Особенности состава углеводородов в связи с генезисом нефтей и битумов в кристаллических породах на шельфе Вьетнама и севере Хакасии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск : Том. политех. ун-т ИХН СО РАН, 2012. 24 с.
20. Красноярова Н.А. Геохимия органического вещества нижней юры Западной Сибири : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск : Ин-т химии нефти СО РАН, 2007. 17 с.
21. Туссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М. : Мир, 1981. 504 с.
22. Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I.P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. P. 3581–3598.
23. Volkman J.K., Jeffrey S.W., Nichols P.D., Rogers G.I., Garland C.D. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 1989. V. 128, is. 3. P. 219–240.
24. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири. Новосибирск : Гео, 2005. 183 с.
25. Борогуж Е.В. Генетические типы нефтей продуктивных отложений юго-восточной части Западной Сибири : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М. : Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2012. 26 с.
26. Huang W.Y., Meinschein W.G. Sterols as ecological indicators // *Geochimica et cosmochimica acta*. 1979. V. 43, № 5. P. 739–745.
27. Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils // *Marine Petroleum Geology*. 1988. V. 5. P. 224–236.
28. Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.M., Ling Y., Tiang-Min X., Primack J., de Leeuw J.W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids // *Organic Geochemistry*. 1993. V. 22. P. 703–725.
29. Brocks J.J., Schaeffer P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1, 640 Ma Barney Creek Formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. P. 1396–1414.
30. Summons R.E., Powell T.G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // *Geochimica et cosmochimica acta*. 1987. V. 51. P. 557–566.
31. Bushnev D.A. Organic Matter of the Ukhta Domanik // *Doklady Earth Sciences*. 2009. V. 426, № 4. P. 677–680.
32. Hongfu Yin, Qinglai Feng, Shucheng Xie, Jianxin Yu, Weihong He, Handong Liang, Xulong Lai, Xianyu Huang. Recent achievements on the research of the Paleozoic–Mesozoic transitional period in South China // *Journal: Frontiers of Earth Science in China*. 2007. V. 1, № 2. P. 129–141.
33. Yvonne van Breuge, Marianne Baas, Stefan Schouten, Emanuela Mattioli, and Jaap S. Sinninghe Damste. Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: Constraints on recycling of respired CO₂ as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event // *Paleoceanography*. 2006. V. 21. P. 1–8.
34. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Organic Matter and Deposition Conditions of the Kashpir Oil Shales // *Geochemistry International*. 2008. V. 46, № 10. P. 971–984.
35. Requejo A.G., Allan J., Creany S., Gray N.R., Cole K.S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins // *Organic Geochemistry*. 1992. V. 19. P. 245–264.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 15 сентября 2014 г.

DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND COMPOSITION OF DISPERSED ORGANIC MATTER OF THE LOWER JURASSIC-PALEOZOIC ROCKS IN THE ARCHINSKAYA FIELD (SOUTH-EAST OF WESTERN SIBERIA)

Tomsk State University Journal, 2014, 388, pp. 235–245. DOI: 10.17223/15617793/388/39

Krasnoyarova Nataliya A., Chirkova Diana Yu., Serebrennikova Olga V. Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Keywords: Togur formation; Paleozoic; source rock; aromatic biomarkers; aryl isoprenoids.

Numerous discussions raise the question about the origin of oil in the weathering crust during the Paleozoic era; the answer for this question may lead to a more accurate estimation of the oil and gas potential in these deposits. We characterized the composition of the maximum potential biomarker groups of eight rock samples from the contact zone of the Lower Jurassic and Paleozoic sediments from Archinskaya well 54, in order to reconstruct the paleo-conditions of organic matter accumulation and identify the oil-source potential. Extraction of bituminous components from rock samples was done using 7% methanol in chloroform. Concentrates of hydrocarbons (HC) and metalloporphyrins were obtained by adsorption chromatography at a column with alumina IV activity levels. Eluants were hexane, CCl₄, benzene, and benzene-chloroform mixture. Detailed analysis of the component composition of the hexane fraction containing HC was realized using magnetic chromatography-mass spectrometer DFS by "ThermoScientific" company (Germany). The analysis of the results demonstrates that the accumulation of organic matter (OM) in the investigated Paleozoic cross section occurred in the marine environment, which is evidenced by the presence of vanadil complexes of porphyrins, composition and distribution of n-alkanes, terpene composition and the ratio of isosterane isomers. Values of the ratio of gammacerane to hopane indicate low salinity of the sedimentary basin. OM is thermally mature, which is evidenced by the composition of hopanes, homohopanes, and the composition of phenanthrene isomers. The Togur suite OM is characterized by the heterogeneous composition in Tomsk Region, the distribution of n-alkanes varies considerably from well to well. The instability of paleoenvironments during the Togur time in comparison with the Paleozoic time is characterized by a wider range of values of geochemical parameters. Also values of geochemical parameters of Togur and Paleozoic OM associated with distribution of alkanes, steranes and hopanes are significantly different. Assemblage of the data indicates the variety of formation conditions of Togur and Paleozoic dispersed organic matter and makes them potential oil sources with higher thermal maturity of Paleozoic sediments. Aryl isoprenoids at the Archinskaya area were recorded for the first time. Aryl isoprenoid index (AIR), which reflects stability changes of hydrogen sulphide contamination zone during sedimentation, was calculated. Relative content of aryl isoprenoids, which decreases with the increasing AIR and the changing Pr/Ph ratio, also confirms this dependence, because stable photic anoxia zone allows to form big amount of aryl isoprenoids and vice versa, and aeration, in turn, leads to an increase of Pr/Ph ratio.

REFERENCES

1. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History*. Cambridge: University Press, 2005. Vol. 1. 492 p.
2. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge: University Press, 2007. Vol. 2. 1155 p.
3. Schwark L., Frimmel A. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using arylisoprenoid distributions. *Chemical Geology*, 2004, vol. 206, pp. 231-248.
4. Gustavo R. Sousa Júnior, Antônia L.S. Santos, Sidney G. de Lima, José A.D. Lopes, Francisco A.M. Reis, Eugênio V. Santos Neto, Hung K. Chang. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 2013, v. 63, pp. 94-104. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.07.009
5. Roger E. Summons, Trevor G. Powell. Chlorobiaceae in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes, and geology. *Nature (London)*, 1986, vol. 319, pp. 763-765.
6. Leszek Marynowski, Sawomir Kurkiewicz, Michał Rakociński, Bernd R.T. Simoneit. Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale. *Chemical Geology*, 2011, vol. 285, pp. 144-156. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.04.001
7. ZhiHui Feng, Wei Fang, ZhenGuang Li, Xue Wang, QiuLi Huo, ChunYan Huang, JuHe Zhang, HuaSen Zeng. Depositional environment of terrestrial petroleum source rocks and geochemical indicators in the Songliao Basin. *Science China Earth Sciences*, 2011, vol. 54, pp. 1304-1317. DOI: 10.1007/s11430-011-4268-0
8. Bushnev D.A. *Osnovy geokhimicheskoy interpretatsii dannykh po sostavu i raspredeleniyu individual'nykh organicheskikh soedineniy v neftyakh i osadochnykh porodakh* [Fundamentals of geochemical data interpretation on the composition and distribution of individual organic compounds in oils and sediments]. Syktyvkar: Geoprint Publ., 1999. 48 p.
9. Vyshemirskiy V.S., Zapivalov N.P., Badmaeva Zh.O. et al. *Organicheskaya geokhimiya paleozoyskikh otlozheniy yuga Zapadno-Sibirskoy plity* [Organic geochemistry of Paleozoic rocks of the south of the West Siberian plate]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1984. 191 p.
10. Surkov V.S., Serebrennikova O.V., Kazakov A.M. et al. *Sedimentogenez i geokhimiya nizhne-sredneyurskikh otlozheniy yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri* [Sedimentogenesis and geochemistry of Lower-Middle Jurassic deposits of southeastern West Siberia]. Novosibirsk: Nauka; Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN Publ., 1999. 213 p.
11. Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Krasnoyarova N.A. Integration between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oil-bearing strata in the southeast of West Siberia. *Petroleum Chemistry*, 2003, vol. 43, no. 3, pp. 145-149.
12. Krasnoyarova N.A., Chirkova D.Yu., Serebrennikova O.V., Kadychagov P.B. Biomarker composition of Paleozoic oils from the southeast of Western Siberia. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta – Tomsk State University Journal*, 2014, no. 382, pp. 196-201. (In Russian).
13. Bagrintseva K., Dmitrievskiy A., Bochko R. *Atlas karbonatnykh kolektorov mestorozhdeniy nefti i gaza Vostochno-Evropeyskoy i Sibirskoy platform* [Atlas of carbonate reservoirs of oil and gas of the East European and Siberian platforms]. Moscow, 2003 264 p.
14. Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Devyatov V.P. The geochemical composition of oils from palaeozoic reservoirs in the SE West Siberian basin. *Journal of Petroleum Geology*, 2003, vol. 26, no. 4, pp. 465-478. DOI: 10.1111/j.1747-5457.2003.tb00039.x
15. Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Nikolaeva T.L., Min R.S., Mozhelina T.K. Composition of hydrocarbon, metalloporphyrins, and sulfur compounds in the oil from Lower Jurassic deposits of the southeastern part of West Siberia. *Petroleum Chemistry*, 1999, vol. 39, no. 1, pp. 20-24.
16. Lewan M.D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 2231-2238.
17. Gurari F.G., Devyatov V.P., Demin V.I. et al. *Geologicheskoe stroenie i neftegazonosnost' nizhney-sredney yury Zapadno-Sibirskoy provintsii* [Geological structure and petroleum potential of the lower-middle Jurassic West Siberian province]. Novosibirsk: Nauka Publ., 2005. 156 p.
18. Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Krasnoyarova N.A. Interrelation between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oil-bearing strata in the Southeast of West Siberia. *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry*, 2003, vol. 43, no. 3, pp. 163-167. (In Russian).
19. Wu Wang Hai. *Osobennosti sostava uglevodorodov v svyazi s genezisom neftey i bitumov v kristallicheskikh porodakh na shel'fe V'etnama i severe Khakasii*. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Features of hydrocarbons due to the genesis of oil and bitumen in crystalline rocks at Vietnam shelf and in the north of Khakassia. Abstract of Chemistry Cand. Diss.]. Tomsk: Tom. politekh. un-t IKhN SO RAN Publ., 2012. 24 p.
20. Krasnoyarova N.A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva nizhney yury Zapadnoy Sibiri*. Avtoref. dis. kand. geol.-min. nauk [Geochemistry of organic matter of the Lower Jurassic of Western Siberia. Abstract of Geology and Mineralogy Cand. Diss.]. Tomsk: Institute of Petroleum Chemistry Publ., 2007. 17 p.

21. Tissot B., Welte D. *Obrazovanie i rasprostranenie nefti* [Formation and distribution of oil]. Moscow: Mir Publ., 1981. 504 p.
22. Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I.P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, pp. 3581-3598.
23. Volkman J.K., Jeffrey S.W., Nichols P.D., Rogers G.I., Garland C.D. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1989, vol. 128, issue 3, pp. 219-240.
24. Kostyreva E.A. *Geokhimiya i genezis paleozoyskikh neftey yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri* [Geochemistry and genesis of Paleozoic oils of the southeast of Western Siberia]. Novosibirsk: Geo Publ., 2005. 183 p.
25. Bordyug E.V. *Geneticheskie tipy neftey produktivnykh otlozheniy yugo-vostochnoy chasti Zapadnoy Sibiri*. Avtoref. dis. kand. geol.-min. nauk [Genetic types of oils productive deposits of the southeastern part of Western Siberia. Abstract of Geology and Mineralogy Cand. Diss.]. Moscow: MMSU Publ., 2012. 26 p.
26. Huang W.Y., Meinschein W.G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1979, vol. 43, no. 5, pp. 739-745.
27. Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine Petroleum Geology*, 1988, vol. 5, pp. 224-236.
28. Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.M., Ling Y., Tiang-Min X., Primack J., de Leeuw J.W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. *Organic Geochemistry*, 1993 vol. 22, pp. 703-725.
29. Brocks J.J., Schaeffer P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1, 640 Ma Barney Creek Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, vol. 72, pp. 1396-1414.
30. Summons R.E., Powell T.G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1987, vol. 51, pp. 557-566.
31. Bushnev D.A. Organic Matter of the Ukhta Domanik. *Doklady Earth Sciences*, 2009, vol. 426, no. 4, pp. 677-680.
32. Hongfu Yin, Qinglai Feng, Shucheng Xie, Jianxin Yu, Weihong He, Handong Liang, Xulong Lai, Xianyu Huang. Recent achievements on the research of the Paleozoic–Mesozoic transitional period in South China. *Frontiers of Earth Science in China*, 2007, vol. 1, no. 2, pp. 129-141.
33. Yvonne van Breuge, Marianne Baas, Stefan Schouten, Emanuela Mattioli, and Jaap S. Sinninghe Damste. Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: Constraints on recycling of respired CO₂ as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 2006, vol. 21, pp. 1-8.
34. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Organic Matter and Deposition Conditions of the Kashpir Oil Shales. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 10, pp. 971-984.
35. Requejo A.G., Allan J., Creany S., Gray N.R., Cole K.S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. *Organic Geochemistry*, 1992, vol. 19, pp. 245-264.

Received: 15 September 2014