

Геохимия органического вещества природных битумов в разрезе р. Кожвы (Тимано-Печорская провинция)

О. В. Валяева, Н. Н. Рябинкина

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
valyaeva@geo.komisc.ru, ryabinkina@geo.komisc.ru

Приведены результаты детальных геохимических исследований природных битумов в разрезе р. Кожвы Тимано-Печорской провинции, локализованных в доломитах каменной свиты верхнего фамена. В групповом составе битумов преобладают смолисто-асфальтеновые компоненты. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии доказано, что битумы претерпели интенсивную бактериальную деградацию, что привело к потере *n*-алканов и изопреноидов, стеранов и частично гопанов. Изотопный состав углерода отдельных фракций характерен для сапропелевого органического вещества, а состав битумоидов сопоставим с нефтями доманикового типа Тимано-Печорской провинции.

Ключевые слова: природные битумы, углеводороды-биомаркеры, биодеградация, Тимано-Печорская провинция, отложения верхнего фамена, изотопия углерода.

Geochemistry of organic matter of natural bitumen in the section of the Kozhva river (Timan-Pechora province)

O. V. Valyaeva, N. N. Ryabinkina

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of detailed geochemical studies of natural bitumen in the section of the Kozhva River of the Timan-Pechora province, localized in the dolomites of the Kamensk formation of the Upper Famenian, are presented. It is established that bitumen is allochthonous. This is quite understandable from a geological point of view: the formation of bitumen manifestations is associated with the vertical migration of hydrocarbons (HC) in the zone of the Pripechorsky deep fault, resinous-asphaltene components predominate in the bitumen group composition. Gas chromatography and gas-chromatography-mass spectrometry proved that bitumen underwent intensive bacterial degradation, which led to the loss of *n*-alkanes and isoprenoids, steranes and partially hopanes. Tricyclanes of composition C₁₉-C₂₅, tetracyclane C₂₄ and «geohopanes» with configuration 17 α (H)21 β (H) of composition C₂₇ (Ts, Tm) and C₂₉ were identified on mass chromatograms of *m/z* 191. It was found that tricyclanes predominate. On chromatograms according to *m/z* 177, 25-norhopane of the composition C₂₈ was identified. Series 25-norhopane series was observed. The isotopic composition of carbon of individual fractions is characteristic of sapropel OM and is similar to the ICC of the previously studied bitumen of the Voya deposit.

Keywords: natural bitumen, biomarker hydrocarbons, biodegradation, Timan-Pechora province, Upper Famenian deposits, carbon isotopy.

Введение

Как показали современные геолого-геофизические исследования, большинство месторождений и залежей нефти и газа, а также битумопроявлений пространственно совпадают с зонами разломов различного ранга и кинематического типа, которые могли служить зонами транзита (глубинного подтока) углеводородов (УВ) из нижележащих отложений в ловушки более молодых НГК вплоть до настоящего времени. Следы вертикальной миграции УВ, фиксирующие процессы формирования, переформирования и разрушения залежей, прослеживаются и в зоне Припечорского глубинного разлома Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПП) на Каменной и Войской структурах в верхнедевонских и нижнекаменноугольных породах соответственно, где образовались месторождения битума, а на Югидской структуре — тяжелой нефти.

Природные битумы — это естественные производные нефти, образующиеся при нарушении консерва-

ции её залежей в результате химического и биохимического окисления или тектонических процессов. Кроме углеводородов природные битумы нередко содержат нафтеновые кислоты, сульфокислоты, простые и сложные эфиры, серу, редкие цветные металлы (ванадий, никель, рений) в кондиционных концентрациях. В связи с этим вопрос изучения природных битумов остается весьма актуальным.

Одним из наиболее полных и доступных для изучения верхнефаменского интервала разрезов в мелководных фациях на востоке Печорской плиты является разрез в обнажениях по берегам р. Кожвы (Журавлев и др., 2020) (рис. 1). Фаменские отложения вскрываются в ядре антиклинальной складки Кожва-Каменной структуры Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорской провинции в обнажениях KV1, KV2. С юго-запада антиклинальная структура ограничена древним Припечорским разломом, который оказал значительное влияние на формирование геофлюидальных

Для цитирования: Валяева О. В., Рябинкина Н. Н. Геохимия органического вещества природных битумов в разрезе р. Кожвы (Тимано-Печорская провинция) // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 56–62. DOI: 10.19110/geov.2023.9.5

For citation: Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N. Geochemistry of organic matter of natural bitumen in the section of the Kozhva river (Timan-Pechora province). Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 56–62, doi: 10.19110/geov.2023.9.5

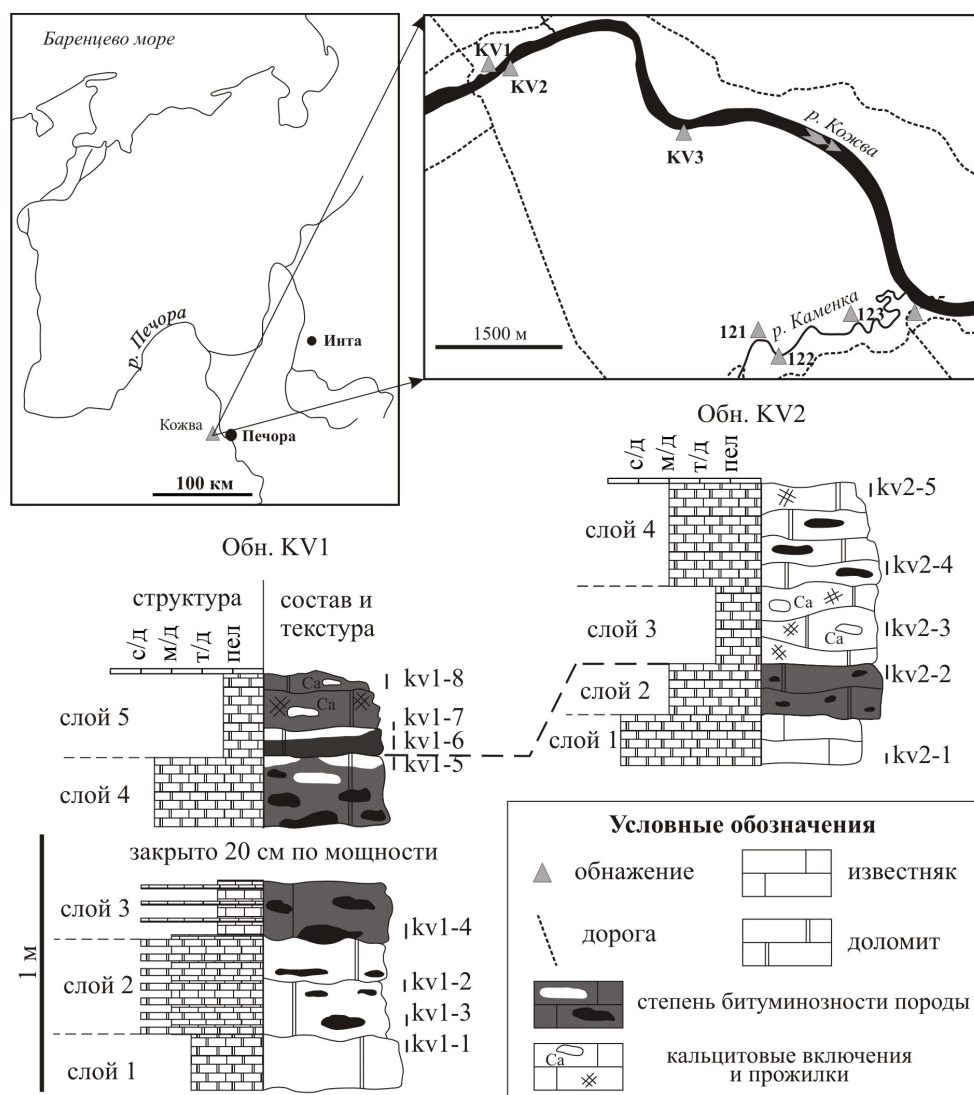


Рис. 1. Схема расположения изученных обнажений и литологические колонки обнажений KV1 и KV2 (Рябинкина и др., 2019)

Fig. 1. Layout of the studied outcrops and lithological columns of KV1 and KV2 outcrops (Ryabinkina et al., 2019)

систем зон нефтегазонакопления ТПП (Рябинкина, 2018; Рябинкина и др., 2019). В зоне Припечорского глубинного разлома за счет вертикальной миграции на близрасположенных Кожвинской, Каменской и Войской структурах выявлены проявления и месторождения битума. В связи с тем, что данные битумы выведены на поверхность, встает вопрос об уточнении их происхождения и степени преобразования ОБ на стадии гипергенеза.

Образцы пород были отобраны во время полевых сезонов Н. Н. Рябинкиной в 2009 г. и А. Н. Плотичным в 2018 г. для исследований геохимии органического вещества (ОВ) пород.

Литологически породы в обнажении по р. Кожве в разрезах KV1 и KV2 характеризуются в различной степени перекристаллизованными (от микро- до мелкокристаллических) вторичными доломитами с тонким и мелким детритом (иногда до среднего). Текстура пород массивная или неочетливо волнисто-слоистая, волнисто-линзовидно-слоистая. Редкие недомитизированные участки представлены микротелами биолитокластовыми и литокластовыми известняками.

Размерность кластической части колеблется от тонкой до крупной. Битуминозность пород возрастает вверх по разрезу. В нижней части разреза битум развит по трещинам и выщелоченному детриту, в верхней — пропитывает всю породу, занимая мелкие поры и межкристаллическое пространство. Видимая мощность — около 2 м (Рябинкина и др., 2019). Детальное литологическое описание разреза представлено в работе Журавлева и др. (2020). По данным А. В. Журавлева с соавторами, накопление осадков происходило в мелководно-морских условиях от открытого мелководья до полуизолированных участков с развитием микробально-водорослевых матов (тихое мелководье). Стратиграфически исследованные комплексы отложений можно сопоставить с ьджидкаменской свитой, коррелирующей с верхней частью фаменского яруса (Геологическое наследие..., 2008). Результаты исследований последних лет (Журавлев и др., 2020; Журавлев, 2023) показали, что данные отложения выделяются в объеме каменской свиты (D₃km) и согласно перекрываются еджидской свитой. По индексам окраски конодонтов температура прогрева

рассматриваемых отложений составляет 50–70 °С, что соответствует стадии протокатагенеза (ПК) (Журавлев и др., 2020). Детальных геохимических исследований на данной территории не проводилось. В данной работе представлены результаты изучения органического вещества из наиболее битуминозных пород нижних слоев обнажения KV1.

Методы исследования

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определялось в остатке породы, нерастворимом в 10 % кислоте, путем сжигания навески нерастворимого остатка в токе кислорода. Полученные результаты пересчитаны на исходную породу. Содержание $C_{орг}$ определяли на анализаторе углерода и серы МЕТАВАК CS-30. Аналитик — В. А. Лобанов.

Выделение хлороформенного битумоида А (ХБА) проводилось методом горячей экстракции хлороформом растертой породы в аппарате Сокслета. Элементарная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди. Аналитик — Т. А. Зубова.

Фракционирование. Из навески битумоида методом осаждения 40-кратным объёмом *n*-гексана были выделены асфальтены, полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия на аполярную (масла, 50 мл 20 % р-ра дихлорметана в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 мл смеси 1:1 этанол-бензол). Аполярная фракция была разделена на колонке с силикагелем на фракции насыщенных углеводородов (элюент — *n*-гексан) и ароматическую (элюент — бензол).

Газохроматографический анализ (ГХ) выполнялся на приборе «Кристалл-2000М». Колонка DB-5, 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора и детектора 300 °С.

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

Изотопный состав углерода (ИСУ) отдельных фракций битума определялся на масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo), сопряжённом с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15 ‰. Значения $\delta^{13}C_{орг}$ даны в промилле от

носителем стандарта PDB при ошибке измерения ± 0.15 ‰. Аналитик — И. В. Смолева.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены данные по выходу $C_{орг}$, нерастворимого остатка породы (НОП), ХБА и битумоидного коэффициента (β^{XB}), рассчитанного по соотношению ХБА к $C_{орг}$. Содержание НОП составляет 2.6–15.3 %. Содержание $C_{орг}$ варьирует от 0.27 до 8.22 %, содержание битума в породе изменяется от 0.014 до 12.069 %. Значения β^{XB} показали, что в изученных образцах практически все битумоиды аллохтонные (за исключением образца kv1-1), что вполне закономерно, т. к. формирование проявлений битума связывается с вертикальной миграцией углеводородов в зоне Припечорского глубинного разлома (Рябинкина и др., 2019).

Для всех образцов были выделены насыщенная и ароматическая фракции, а для образцов kv1-3, kv1-4 и kv1-6 было проведено полное фракционирование. В групповом составе битумов преобладают смолы и асфальтены (табл. 2). На долю асфальтенов приходится от 36.7 до 56.8 %. Содержание смол варьирует от 28.54 до 30.6 %. Доля насыщенной фракции составляет 7–14.6 %, на ароматическую фракцию приходится от 7.6 до 18.3 %.

Анализ алифатической фракции битумоидов методом ГХ показал существенную степень биodeградации образцов: практически полностью отсутствуют *n*-алканы и изопреноиды — соединения, разрушающиеся в первую очередь в процессе биodeградации нефти; наблюдается значительный нафтеновый горб, в высокомолекулярной области присутствуют пики, характерные для полициклических углеводородов (рис. 2, а).

Исключение составляет лишь образец kv1-1, который находится на начальной стадии биологического окисления микроорганизмами. В его углеводородной фракции удалось идентифицировать *n*-алканы и изопреноиды (рис. 2, б). Учитывая характер распределения *n*-алканов и значение отношения Pr/Ph (1.01), можно предположить, что исходное ОВ — сапропелевого типа, накопление которого протекало в восстановительных условиях.

Полное отсутствие насыщенных УВ характерно и для изученных нами ранее битумов Войского месторождения ТПП (Валяева и др., 2018; Валяева и др., 2019), а также для битумов пермского возраста Оленекского

Таблица 1. Характеристика пород верхнего фамена из обнажения KV1

Table 1. Characteristics of Upper Famennian rocks from outcrop KV1

Образец Sample	Возраст Age	Литология / Lithology	НОП, % NRR, %	$C_{орг}$, % C_{org} , %	ХБА, % СВА, %	β^{XB} , % β^{CB} , %
kv1-1	D ₃ fm	доломит / dolomite	2.6	0.27	0.014	5.2
kv1-2	D ₃ fm	доломит нефтенасыщенный oil-saturated dolomite	5.1	0.60	0.538	89.7
kv1-3	D ₃ fm	«	4.6	2.67	1.712	64.1
kv1-4	D ₃ fm	известняк нефтенасыщенный oil-saturated limestone	3.2	1.24	1.839	148.3
kv1-5	D ₃ fm	доломит нефтенасыщенный oil-saturated dolomite	3.1	1.88	2.489	132.34
kv1-6	D ₃ fm	«	15.3	8.22	12.069	146.8

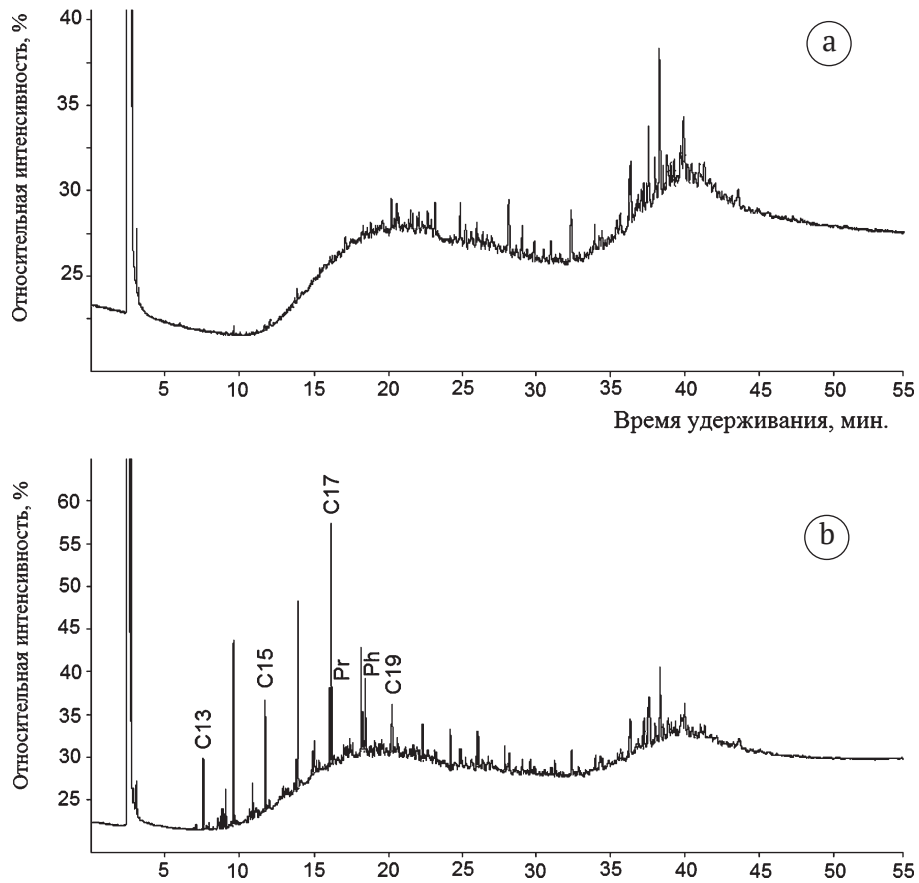


Рис. 2. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах: а) типичная для биодegradированных образцов, б) образца kv1-1; C (число) — *n*-алканы, Pr — пристан, Ph — фитан

Fig. 2. Chromatograms of the distribution of normal and isoprenoid alkanes in bitumens: a) typical for biodegraded samples, b) sample kv1-1; C (number) — *n*-alkanes, Pr — pristane, Ph — phytane

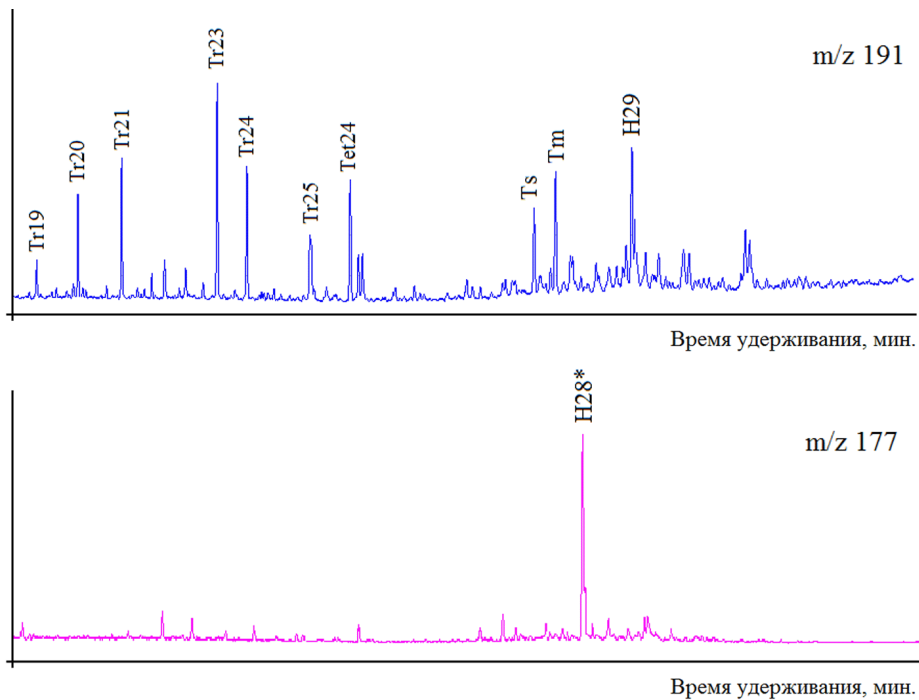


Рис. 3. Типичные масс-хроматограммы по m/z 191 и 177 насыщенной фракции битума. Ts — триснорнеогопан, Tm — трисноргопан, Tri — трицикланы, Tet24 — тетрациклан, H29 — гопан; H28* — 25-норгопан

Fig. 3. Typical mass-chromatograms for m/z 191 and 177 of the saturated fraction of the bitumen. Ts — trisnorneohopane, Tm — trisnorhopane, Tri — tricyclanes, Tet24 — tetracyclane, H29 — hopane; H28* — 25-norhopane

поднятия северо-востока Сибирской платформы (Каширцев и др., 1993, 2010).

Для анализа полициклических УВ было проведено изучение состава алифатических фракций методом ХМС. Масс-фрагментограммы, построенные по характерным для стеранов ионам (с m/z 217, 218), показали отсутствие определяемых концентраций этих соединений.

На масс-фрагментограммах с m/z 191 приведены терпановые УВ (рис. 3). Среди них идентифицированы трицикланы, тетрациклан C_{24} , гопаны. Установлено, что преобладают трицикланы (табл. 2).

Трицикланы. В изученных образцах определены трициклоалкановые УВ состава C_{19} – C_{26} . Среди них в максимальной концентрации присутствует C_{23} (25–27 % на сумму трицикланов). Значения трициклоанового индекса $2*\Sigma(C_{19-20})/\Sigma(C_{23-26})$ изменяются от 0.40 до 0.43. По мнению Конторович и др. (1999) значения трициклоанового индекса меньше единицы имеют нефти морского генезиса.

Гопаны. Среди гопанов идентифицированы только «геогопаны» с конфигурацией 17a(H)21b(H) C_{27} (Ts, Tm) и C_{29} (рис. 3). Ранее в работе Goodwin et al. (1983) было показано, что с ростом молекулярной массы гопанов скорость деградации возрастает в ряду $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29}$, т. е. высокомолекулярные гомологи разрушаются раньше, чем низкомолекулярные. При этом 22R-эпимеры деградируют быстрее, чем 22S-эпимеры. Отношение Ts/Tm изменяется от 0.65 до 0.72; низкие значения этого отношения свидетельствуют о невысокой степени катагенеза.

На хроматограммах по m/z 177 идентифицирован 25-норгопан состава C_{28} . Серии 25-норгопанов не наблюдается. Обычно присутствие 25-норгопанов связывают с процессами биodeградации (Каширцев и др., 2001; Peters et al., 2005 и др.). Однако авторы (Гордадзе и др., 2017) отмечают наличие 25-норметилгопана в небиodeградированной нефти Медынского моря. Присутствие 25-норгопанов в небиodeградированных нефтях и битумах объясняется вторичным (после биodeградации) обогащением нефтей и битумов алканами и изопреноидами (Каширцев и др., 2013; Мельник и др., 2020). В работах (Blanc, Connan, 1992; Bao, 1997; Cao et al., 2008 и др.) приводятся данные о присутствии 25-норгопанов в ОВ пород. Авторами (Ким, Родченко, 2016) в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба выявлена серия 25-норгопанов. Несмотря на их присутствие, распределение n -алканов не имеет никаких признаков биodeградации, и по всем битуминологическим и пиролитическим характеристикам ОВ пород является автохтонным (Ким, Родченко, 2016). Иногда 25-норгопаны полностью отсутствуют.

Стоит отметить, что и для обр. kv1-1 (единственный небиodeградированный и автохтонный вмещающей толще образец) стераны так же не идентифицированы, и наблюдается схожая картина распределения терпановых УВ, что и для описанных выше биodeградированных образцов.

Для образцов kv1-3, kv1-4 и kv1-6 был определен ИСУ в отдельных фракциях битумов (рис. 4). Изотопные профили углерода для узких фракций в изученных об-

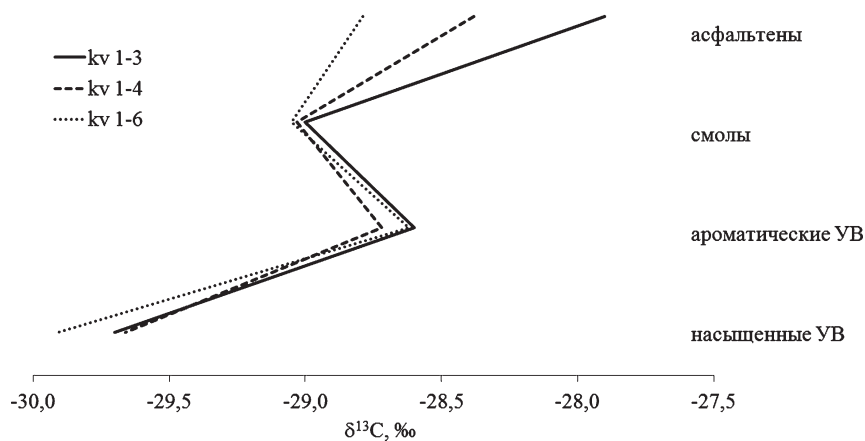


Рис. 4. Распределение изотопов углерода во фракциях

Fig. 4. Distribution of carbon isotopes in fractions

Таблица 2. Групповой состав битумоидов из обнажения KV1 и результаты ХМС

Table 2. The group composition of bitumens from the KV1 outcrop and the results of GC-MS

Образец / Sample		kv1-3	kv1-4	kv1-6
Групповой состав, % Group compound, %	Насыщенные УВ / Saturated HC	14.6	9.9	7.0
	Ароматические УВ / Aromatic HC	18.3	12.9	7.6
	Смолы / Resins	30.5	30.6	28.5
	Асфальтены / Asphaltenes	36.7	46.6	56.8
Терпаны Terpanes	Трициклоановый индекс / Tricyclane index $2*\Sigma(C_{19-20})/\Sigma(C_{23-26})$	0.43	0.47	0.40
	Tr_{23} , %	27	25	25
	Ts/Tm	0.65	0.68	0.72
	Трицикланы / гопаны Tricyclanes / Hopanes	1.7	1.7	1.5



разцах достаточно близки. Изотопный состав углерода для асфальтеновой фракции варьирует в сравнительно узком диапазоне: $\delta^{13}\text{C} = -27.9 \div -28.8 \text{ ‰}$. Такой ИСУ характерен для сапропелевого органического вещества (Конторович и др., 1985, 1986; Galimov, 2013). По изотопному составу исследованных образцов можно заключить, что в разрезе исходное ОВ однотипное и схоже с ОВ битумов Войского месторождения (Валяева и др., 2018).

Заключение

Проведенные современные геофизические исследования системы разломов региона подтверждают их активность и в настоящее время. Развитие вдоль Припечорской зоны разломов битумопроявлений и месторождений тяжелой нефти с признаками биодеградации свидетельствует об их связи (Рябинкина, 2018).

Опираясь на полученные нами данные, можно заключить, что с момента выхода в зону гипергенеза битумы исследуемых пород претерпели сильнейшее микробиологическое окисление, приведшее к полному исчезновению алканов нормального и разветвленного строения, стеранов и затронувшее углеводороды гопанового ряда. ИСУ характерен для ОВ сапропелевого типа. Согласно ранее проведенным исследованиям (Валяева и др., 2019), изученные битумы р. Кожвы по своим геохимическим параметрам сходны с природными битумами Войского месторождения, предполагаемым источником которых могут являться нефти доманикового типа ТПП. Для установления генезиса изученных битумов необходимы дальнейшие исследования.

Исследования пород проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Авторы выражают благодарность А. Н. Плотичину за предоставленные образцы пород и инженерам-аналитикам за выполнение анализов.

Авторы признательны рецензентам за ценные критические замечания и рекомендации, которые способствовали улучшению содержания статьи.

Исследования выполнены в рамках темы НИР «Геолого-геохимические закономерности образования и размещения углеводородных систем, научные основы формирования сырьевой базы углеводородного сырья в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции», ГР № 122040600010-8.

Литература / References

Валяева О. В., Рябинкина Н. Н., Бушнев Д. А. Состав продуктов термолитиза асфальтенов природных битумов Войского месторождения Тимано-Печорской провинции // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 502—507. DOI: 10.1134/S0028242119050150

Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N., Bushnev D. A. Composition of the thermolysis products of asphaltenes from natural bitumen of the Voya deposit in the Timan-Pechora province. Petroleum Chemistry, 2019, V. 59, No. 5, pp. 502—507. (in Russian)

Валяева О. В., Рябинкина Н. Н., Рябинкин С. В. Войское месторождение твердых битумов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2018. Т. 13. № 3. http://www.ngtp.ru/rub/4/27_2018.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/27_2018

Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N., Ryabinkin S. V. Voysk solid bitumen field. Oil and gas geology. Theory and practice, 2018, V. 13, No. 3, http://www.ngtp.ru/rub/4/27_2018.pdf. (in Russian)

Геологическое наследие Республики Коми (Россия) / Сост. П. П. Юхтанов. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. 350 с.

Geological heritage of the Komi Republic (Russia). Compiled by P. P. Yukhtanov. Syktyvkar: Institute of Geology Komi SC UB RAS, 2008, 350 p. (in Russian)

Гордадзе Г. Н., Гируц М. В., Пошибаева А. Р. Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводородов. Сообщение 2. Типы нефтей по распределению стеранов и терпанов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 503—514. DOI: 10.7868/S0028242117050082

Gordadze G. N., Giruts M. V., Poshibaeva A. R. Differentiation of oil and condensates according to the distribution of saturated hydrocarbons. Message 2. Oil types by distribution of steranes and terpanes. Petroleum Chemistry, 2017, V. 57, No. 5, pp. 503—514. (in Russian)

Журавлев А. В. Местная стратиграфическая схема верхнего девона — нижнего карбона юго-запада Лыжско-Кыртаельского вала (восток Печорской плиты) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2023. Т. 18. № 1. http://www.ngtp.ru/rub/2023/8_2023.html. DOI 10.17353/2070-5379/8_2023

Zhuravlev A. V. Stratigraphy of the Upper Devonian — Lower Carboniferous of south-west of Lyzha-Kyrtael swell (Pechora plate eastward). Oil and gas geology. Theory and practice, 2023, V. 18, No. 1, http://www.ngtp.ru/rub/2023/8_2023.html (in Russian)

Журавлев А. В., Плотичин А. Н., Груздев Д. А. Позднефаменские отложения Ыджидской антиклинали (юг Печоро-Кожвинского поднятия, Печорская плита) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2020. Т. 15. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/2020/17_2020.html. DOI https://doi.org/10.17353/2070-5379/17_2020

Zhuravlev A. V., Plotitsyn A. N., Gruzdev D. A. Zhuravlev A. V., Plotitsyn A. N., Gruzdev D. A. Ydzhid anticline Late Famennian (south of the Pechora-Kozhva uplift, Pechora plate). Oil and gas geology. Theory and practice, 2020, V. 15, No. 2, http://www.ngtp.ru/rub/2020/17_2020.html (in Russian)

Каширцев В. А., Конторович А. Э., Иванов В. Л., Сафронов А. Ф. Месторождения природных битумов на северо-востоке Сибирской платформы (Российский сектор Арктики) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 1. С. 93—105.

Kashirtsev V. A., Kontorovich A. E., Ivanov V. L., Safronov A. F. Natural bitumen fields in the northeast of the Siberian platform (Russian Arctic sector). Russian Geology and Geophysics, 2010, V. 51, No. 1, pp. 93—105. (in Russian)

Каширцев В. А., Конторович А. Э., Филп Р. П., Чалая О. Н., Зуева И. Н., Иванова И. К., Меметова Н. П. Биодеградация насыщенных циклических хемофоссилий // Геология и геофизика. 2001. Т. 42 № 11—12. С. 1792—1800.

Kashirtsev V. A., Kontorovich A. E., Philp R. P., Chalaya O. N., Zueva I. N., Ivanova I. K., Memetova N. P. Biodegradation of saturated cyclic chemofossils. Russian Geology and Geophysics, 2001, V. 42, No. 11—12, pp. 1792—1800. (in Russian)

- Каширцев В. А., Нестеров И. И., Меленевский В. Н., Фурсенко Е. А., Казаков М. О., Лавренов А. В. Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений севера Западной Сибири // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. С. 1227—1235.
- Kashirtsev V. A., Nesterov I. I., Melenevskii V. N., Fursenko E. A., Kazakov M. O., Lavrenov A. V. Biomarkers and adamantanes in crude oils from Cenomanian deposits of northern West Siberia. Russian Geology and Geophysics, 2013, V. 54, No. 8, pp. 1227—1235. (in Russian)
- Каширцев В. А., Филп Р. П., Аллен Дж., Гальвес-Синибальди А., Зуева И. Н., Чалая О. Н., Андреев И. Н. Биодеграляция биомаркеров в природных битумах Оленекского поднятия // Геология и геофизика. 1993. № 6. С. 44—55.
- Kashirtsev V. A., Filp R. P., Allen Dzh., Gal'ves-Sinibal'di A., Zuyeva I. N., Chalaya O. N., Andreyev I. N. Biodegradation of biomarkers in natural bitumens of the Olenek uplift. Russian Geology and Geophysics, 1993, No. 6, pp. 44—45. (in Russian)
- Ким Н. С., Родченко А. П. Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 4. С. 758—770. DOI: 10.15372/GiG20160408
- Kim N. S., Rodchenko A. P. Hopane hydrocarbons in bitumens of Mesozoic deposits of the western Yenisei-Khatanga regional trough. Russian Geology and Geophysics, 2016, V. 57, No. 4, pp. 758—770. (in Russian)
- Конторович А. Э., Бахтуров С. Ф., Башарин А. К., Беляев С. Ю., Буриштейн Л. М., Конторович А. А., Кринин В. А., Ларичев А. И., Году Ли, Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Фрадкин Г. С., Хоменко А. В. Разновозрастные очаги нефтидообразования и нефтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 11. С. 1676—1693.
- Kontorovich A. E., Bakhturov S. F., Basharin A. K., Belyaev S. Yu., Burshtein L. M., Kontorovich A. A., Krinin V. A., Larichev A. I., Godu Li, Melenevsky V. N., Timoshina I. D., Fradkin G. S., Khomenko A. V. Different-aged foci of naphthide formation and naphthide accumulation in the North Asian Craton. Russian Geology and Geophysics, 1999, V. 40, No. 11, pp. 1676—1693. (in Russian)
- Конторович А. Э., Богородская Л. И., Гольшев С. И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах // Геология и геофизика. 1985. № 9. С. 34—42.
- Kontorovich A. E., Bogorodskaya L. I., Golyshv S. I. Patterns of fractionation of carbon isotopes in sedikachites. Russian Geology and Geophysics, 1985, No. 9, pp. 34—42. (in Russian)
- Конторович А. Э., Верховская Н. А., Тимошина И. Д., Фомичев А. С. Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти // Геология и геофизика. 1986. № 5. С. 3—13.
- Kontorovich A. E., Verkhovskaya N. A., Timoshina I. D., Fomichev A. S. Carbon isotopic composition of dispersed organic matter and bitumoids and some controversial issues in the theory of oil formation. Russian Geology and Geophysics, 1986, No. 5, pp. 3—13. (in Russian)
- Мельник Д. С., Парфенова Т. М., Rogov В. И. Биодegradированные рассеянные битумы в породах хатыспытской свиты венда (неопротерозоя) на северо-востоке Сибирской платформы // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 2. С. 37—44. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.37-44>
- Melnik D. S., Parfenova T. M., Rogov V. I. Biodegraded bitumens dispersed in Vendian (Neoproterozoic) rocks of the Khatyspyt Formation, Northeastern Siberia. Georesources, 2020, V. 22, No. 2, pp. 37—44. (in Russian)
- Рябинкина Н. Н. Роль газо-флюидных процессов в формировании визейских терригенных пород Тимано-Печорской провинции // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 6. С. 3—8.
- Ryabinkina N. N. Influence of the tectonic factor on the oil and gas efficiency of the Visean terrigenous complex of the Timan-Pechora province. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2018, No. 6, pp. 3—8. (in Russian)
- Рябинкина Н. Н., Валяева О. В., Плотицын А. Н., Журавлев А. В. Литология и геохимия органического вещества фаменских отложений в обнажении на р. Кожва // Литология осадочных комплексов Евразии и шельфовых областей: Материалы IX Всеросс. литолог. совещ. (с междунар. участием). Казань: КФГУ, 2019. С. 394—395.
- Ryabinkina N. N., Valyaeva O. V., Plotitsyn A. N., Zhuravlev A. V. Lithology and geochemistry of organic matter of the Famennian deposits in an outcrop on the river Kozhva. Proceedings of the 9th All-Russian Lithological Conference (with international participation): Lithology of sedimentary complexes of Eurasia and shelf regions. Kazan: KFSU, 2019, pp. 394—395. (in Russian)
- Bao J. P. 25-Norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks // Chin. Sci. Bull. 1997. V. 42. P. 1388—1391.
- Blanc P., Connan J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study // Org. Geochem. 1992. V. 18. P. 813—828.
- Cao J., Hu K., Wang K., Bian L., Liu Y., Yang S., Wang L., Chen Y. Possible origin of 25-norhopanes in Jurassic organic-poor mudstones from the northern Qaidam Basin (NW China) // Org. Geochem. 2008. V. 39. P. 1058—1065.
- Galimov E. M. Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1200—1262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
- Goodwin N. S., Park P. J. D., Rawlinnson T. Crude oil biodegradation // Advances in Organic Geochemistry. J. Willy and sons lim. 1983. P. 650—658.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The biomarker guide. 2nd ed. New York, Cambridge University Press, 2005. 1155 p.

Received / Поступила в редакцию 28.07.2023