

УДК 550.4:552.578.3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ОКСФОРДСКИХ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РУССКОЙ ПЛИТЫ

© 2006 г. Д. А. Бушнев, Е. В. Щепетова, С. В. Льюров

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54;*

*E-mail: boushnev@geo.komisc.ru
Геологический институт РАН
119017 Москва, Пыжевский пер., 7;
E-mail: shchepetova@ginras.ru*

Поступила в редакцию 28.12.2005 г.

Проведено литологическое и геохимическое изучение обогащенных морским ОВ верхнеоксфордских отложений, залегающих в виде выдержанного горизонта в верхнеюрских породах правого берега р. Унжи (Костромская обл.). Детально изучено ОВ как высокоуглеродистых пород, так и вмещающих отложений. Установлено, что ОВ в оксфордских породах характеризуется низкой степенью термической (катагенетической) зрелости, и его геохимические особенности отражают специфику синседиментационных и раннедиагенетических процессов. Кероген высокоуглеродистых отложений заметно обогащен $S_{орг}$, его формирование было связано с сульфатредукционными раннедиагенетическими процессами (осернением липидной фракции исходного ОВ). Состав керогена вмещающих глин резко отличается по целому ряду параметров. Производные изорениератена в составе ароматической фракции битумоида высокоуглеродистых пород не обнаружены. Оксфордские углеродистые породы отличаются несколько повышенными S, Mo, V и Ni. Аноксические условия в водной толще в течение накопления высокоуглеродистых осадков стабильно не существовали (возможно, проявлялись эпизодически и кратковременно). Основной причиной формирования обогащенного $S_{орг}$ горизонта было кратковременное резкое увеличение уровня продуктивности фитопланктона, связанное с эпизодом эвтрофикации вод, по-видимому, за счет рециклинга и перераспределения биофильных элементов.

В позднеюрских-раннемеловых морских палеоводоемах Русской плиты (РП) обстановки, благоприятные для накопления в осадках автохтонного органического вещества (ОВ), возникали неоднократно. Верхнеюрский интервал включает хорошо известную толщу чередования глин и горючих сланцев аммонитовой зоны *Dorsoplantites panderi* (до нескольких десятков % $S_{орг}$), площадь современного развития которой протягивается в виде полосы через всю восточную часть РП от Каспийского до Баренцева моря [Страхов, 1934; Явхута, 1979; Брадучан и др., 1989] и др. Нижнемеловые “битуминозные” сланцы (K_1a_1) широко развиты в Среднем и Нижнем Поволжье [Гаврилов и др., 2002], установлены также (K_1v_1) на севере РП [Васильева и др., 1989; Льюров, 1996].

Результаты седиментологических и палеонтологических исследований [Страхов, 1934; Riboulleau et al., 2000; Гаврилов и др., 2002], а также изучения геохимии ОВ [Бушнев, Бурдельная, 2003; Бушнев, 2005] средневолжских и аптских морских высокоуглеродистых сланцев РП свидетельствуют как о разном уровне концентрирования в них $S_{орг}$, так и о различном кислородном режиме в

придонных водах этих разновозрастных палеоводоемов.

В связи с высоким (до 15.50% $S_{орг}$) уровнем накопления ОВ в верхней юре отдельного внимания заслуживает оксфордский горизонт, локально развитый в северо-западной части Московский синеклизы в толще верхнеюрских пород, вскрывающихся в правом берегу р. Унжи у г. Макарьева Костромской обл. [Стратиграфия..., 1972; Средний..., 1989]. Седиментологические особенности и геохимия ОВ оксфордских высокоуглеродистых пород до сих пор в литературе подробно не обсуждались. Нами было проведено детальное исследование этих пород, основной целью которого была реконструкция кислородного режима и выяснение связи его изменений с накоплением морского ОВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение $S_{орг}$ выполнялось для нерастворимого в соляной кислоте остатка породы с использованием экспресс-анализатора на углерод “АН-7529”. Результаты измерений пересчитывались на исходную породу. В качестве стандарта

использовались глюкоза и малоуглеродистая сталь.

Хлороформенный битумоид А (ХБА) экстрагировался из растертой породы в аппарате Сокслета в течение 40 часов, элементная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди.

Разделение ХБА на фракции выполнялось методом колоночной хроматографии. Фракционированием освобожденного от асфальтенов ХБА на Al_2O_3 была получена аполярная фракция (F2 элюируется 10% дихлорметаном в н-гексане). Аполярная фракция была разделена на силикагеле на насыщенную (F4 элюент н-гексан) и ароматическую (F5 элюент бензол). Для проведения количественного анализа к исходному ХБА добавляли 2 стандарта: 3-метил-6,6-дидейтериотриэйкозан (переходит в F4) и 2-метил-5-(1',1'-дидейтериооктадецил)-тиофен (переходит в F5).

Кероген был выделен из образцов методом их кислотной обработки соляной и плавиковой кислотами. Контроль за полнотой удаления минеральной части осуществлялся по содержанию золы в концентрате керогена.

Пиролиз керогена выполнялся в проточном кварцевом реакторе при температуре $410^\circ C$ в токе азота [Бушнев, 2001]. Продукты пиролиза улавливались хлороформом при $0^\circ C$.

Фракции насыщенных углеводородов (F4) анализировались с использованием методов газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, фракции ароматических углеводородов (F5) и продуктов пиролиза (P0, P3, P4) анализировались только хромато-масс-спектральным методом [Бушнев, Бурдельная, 2001; Бушнев, 2001].

Определения $C_{орг}$, CO_2 , Fe, Mn, Ti, P проводились в химико-аналитической лаборатории, рентгено-дифрактометрические исследования (аналитик А.Л. Соколова) – в лаборатории физических методов изучения порообразующих минералов Геологического института РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Литологическая и палеонтологическая характеристика высокоуглеродистого горизонта

Толща верхнеюрских отложений (~15 м, J_3c1_1 - J_3km_1), включающая горизонт, высокообогащенный ОВ (рис. 1), вскрывается в правом берегу р. Унжи, у г. Макарьева Костромской области.

Отложения, непосредственно подстилающие (J_3ox_2) и перекрывающие (J_3ox_3) высокоуглеродистый горизонт, литологически близки и представлены ритмично-слоистыми известковистыми глинами, существенно обогащенными остатками известкового наннопланктона (37.57–56.70% Са-

CO_3 , 0.27–2.37% $C_{орг}$). Ритмичная слоистость образована частым чередованием глин темной и светлой зеленовато-серой окраски (0.1–0.2 м), различающихся содержанием тонкодисперсного биогенного карбонатного материала и тонкорассеянного ОВ; границы слоев неровные, заметно деформированы биотурбацией. Глины насыщены разнообразными остатками фауны, большую часть которых составляет мелкий раковинный детрит и целые раковинки фораминифер. Вдоль отдельных, уровней, хорошо прослеживающихся в пределах обнажения, сосредоточены многочисленные аммонитовые раковины, ростры белемитов и грубый раковинный детрит, присутствуют плотные фосфоритовые стяжения. Образование уровней было, очевидно, связано с размытием осадков и переотложением наиболее грубых осадочных компонентов.

Минеральный парагенез в оксфордских глинах является практически постоянным. Рентгенодифрактометрическими исследованиями (фракция <0.001 мм) в нем установлено присутствие смешанослойных минералов смектит-слюда (~30% слоев слюдистого типа), каолинита и гидрослюда (5–10% разбухающих слоев), которые являются основными компонентами, а также хлорита в подчиненном количестве, кварца и полевых шпатов – в виде примеси. В оксфордских глинах данного района среди аутигенных тонкодисперсных смешанослойных минералов широко распространены железистые разновидности, на свежем сколе они ярко-зеленые, в течение короткого времени их окраска светлеет и становится бледной зеленовато-желтой, вероятно, в составе этих минералов содержится Fe^{+2} , большая часть которого на воздухе быстро окисляется. Неравномерное распределение аутигенных железистых минералов придает оксфордским глинам характерную желтовато-зеленоватую пятнистость, участками переходящую в отчетливую вторично-диагенетическую слоистость.

Изучение комплекса фораминифер, выделенного из глин, подстилающих высокоуглеродистый горизонт (в 0.1 м ниже), показало, что в нем присутствуют следующие таксоны: *Globigerina oxfordiana* Grig., *Ophthalmidium strumosum* (Gumb.), *Lenticulina brestica* (Mitjan.), *L. hebetata* (Schwag.), *L.spp.*, *Astacolus comptulus* (Schwag.), *A. compressaeformis* (Paalz.), *Trocholina transversari* Paalz., *Ramulina spandeli* Paalz., *Epistomina nemunensis* Grig., *E. uhligi* Mjatl., *E. parastelligera* Hofker, *Paulina fursenkoi* Grig., *Lingulonodosaria? tuberosa* (Schwag.). Ранее было установлено, что данный горизонт соответствует верхней части среднего оксфорда ($J_3o_2^2$) – аммонитовой зоне *Cardioceras tenuiserratum* [Средний ..., 1989].

Отложения, существенно обогащенные $C_{орг}$, выделяются в разрезе наиболее темной окраской

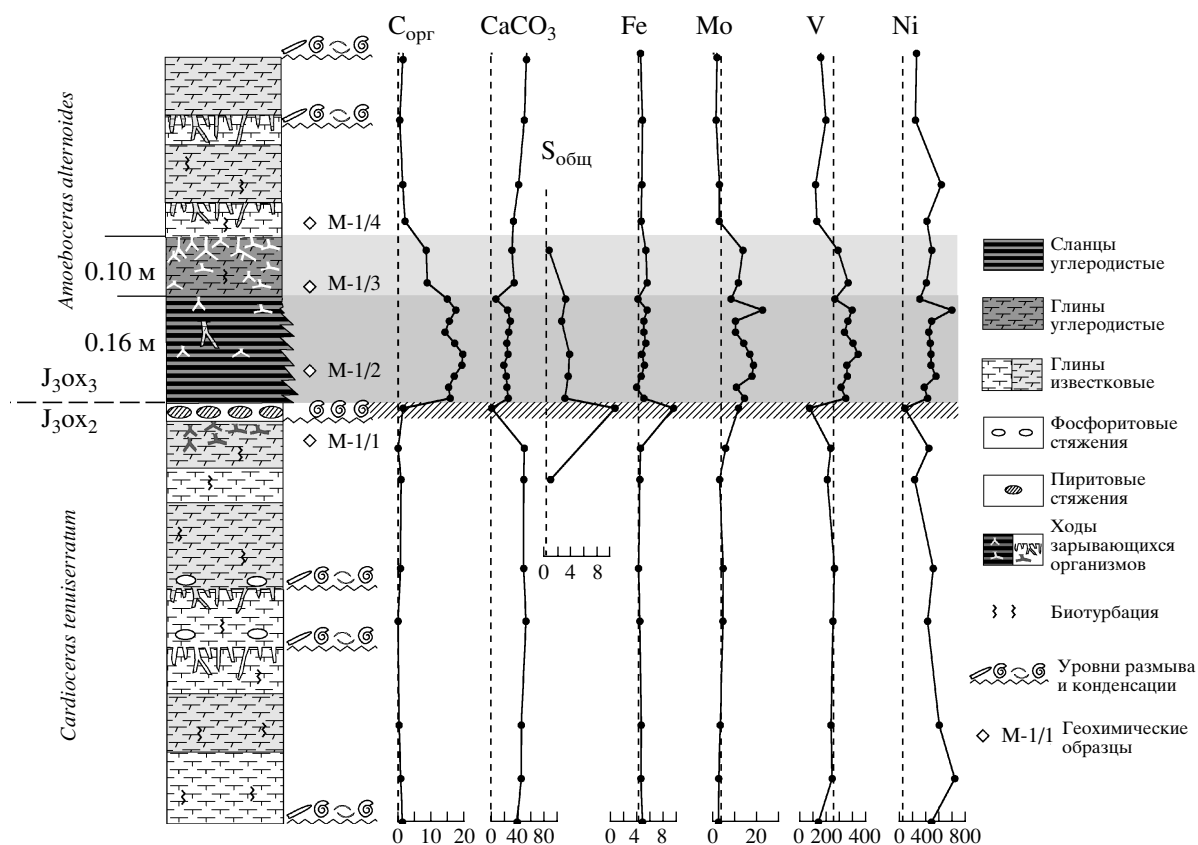


Рис. 1. Строение и геохимическая характеристика оксфордского высокоуглеродистого горизонта (правый берег р. Унжи у г. Макарьева (Костромская область РФ).

Концентрации химических элементов пересчитаны на бескарбонатное вещество, пунктирная линия – кларк элемента в глинистых породах (по [Turekian, Wedepohl, 1961]).

и залегают на подстилающих глинах по резкой ровной горизонтальной границе. Вдоль этой границы в пределах Макарьевского обнажения непрерывно прослеживается горизонт (3 см) с часто расположенными пиритизированными раковинами аммонитов (диаметром до 10–15 см), в настоящее время раковины с поверхности замещены буро-желтыми гидроксидами железа. Генетический уровень близок горизонтам конденсации аммонитов и белемнитов, широко развитым во вмещающих глинах, однако судя по более высокой концентрации раковин, маркирует в разрезе более длительный перерыв в осадконакоплении, который непосредственно предшествовал эпизоду, связанному с накоплением значительного количества ОВ в оксфордских осадках.

Нижняя часть углеродистого горизонта (0.16 м) представлена темными буровато-серыми известковистыми углеродистыми сланцами и наиболее обогащена $C_{орг}$ (10.40–15.50%). Отчетливо выражена в этих породах тонкоплитчатая, участками тонколистватая отдельность свидетельствует о седиментогенной однородной горизонтальной ориентировке глинистых частичек и ее хорошей

сохранности от биотурбации (рис. 2). На поверхностях напластования в углеродистых сланцах присутствуют остатки различной фауны: целые уплощенные раковины аммонитов и крупный фосфатный биогенный детрит (иногда встречаются скелеты рыб); на отдельных поверхностях напластования рассеяны раковинки бентосных двустворок и единичные ходы зарывающихся организмов (удлиненные, ориентированные субгоризонтально). Таким образом, комплекс седиментологических и биотических признаков, проявленных в оксфордских высокоуглеродистых сланцах, таким образом, свидетельствует о том, что в первоначальных углеродистых осадках палеоэкологические условия для обитания бентосной и зарывающейся фауны были неблагоприятными, что можно объяснить возникновением дефицита кислорода в придонной части палеоводоема, однако стабильных аноксидных условий, по-видимому, не существовало.

Верхняя часть углеродистого горизонта (0.10 м) интенсивно биотурбирована и представлена темными коричневато-серыми известковистыми глинами, содержание в которых $C_{орг}$ повышено (5.70–5.80%),

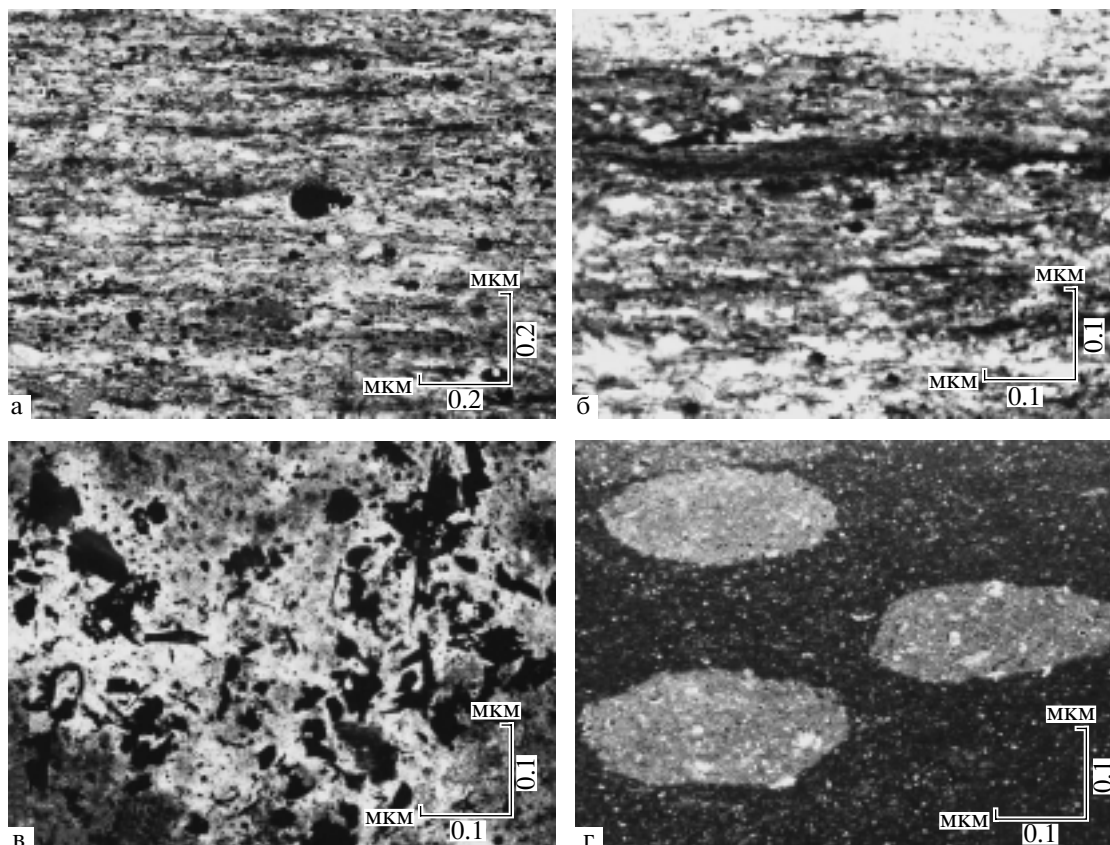


Рис. 2. Микротекстуры отложений оксфордского высокоуглеродистого горизонта

а – тонколаминированная текстура высокоуглеродистых сланцев с параллельно-горизонтальным расположением в ней тонколиновидных слойков ОБ (коллоальгинита); б – тонколиновидные обособления коллоальгинита в высокоуглеродистых сланцах; в – скопления фюзенизированного растительного детрита на поверхностях напластования в высокоуглеродистых сланцах; г – гомогенная (без выраженной ламинации) микротекстура глин, обогащенных ОБ из оксфордского высокоуглеродистого горизонта: светлое – ходы илоедов.

но ниже, чем в нижележащих сланцах. В глинах встречаются многочисленные ходы зарывающихся организмов *Chondrites*, хорошо известных своей толерантностью к кислородному режиму.

В верхней, глинистой части горизонта, определены фораминиферы: *Globigerina oxfordiana* Grig., *Ophtalmidium strumosum* (Gumb.), *Lenticulina brestica* (Mitjan.), *L. hebetata* (Schwag.), *Trocholina transversari* Paalz., *Ramulina spandeli* Paalz., *Epistomina nemunensis* Grig., *E. uhligi* Mjatl., *E. parastelligera* Hofker, *Lingulonodosaria? tuberosa* (Schwag.). Предшествующими исследованиями была установлена принадлежность углеродистых сланцев и вышележащих глин к нижней части верхнего оксфорда ($J_3 o_3^1$) – зоне *Amoeboceras alternoides* [Средний..., 1989], что подтверждается также и нашими данными.

В нижней, сланцевой, части горизонта существенно преобладает (не менее 90% ОБ) бесструктурное ОБ, соответствующее “коллоальгиниту”, согласно терминологии А.И. Гинзбург [1991]. Коллоальгинит окрашен в различные от-

тенки желтого и коричневого цветов и обособляется в известково-глинистом матриксе в виде отчетливо ограниченных фрагментов (длиной до 0.2 мм). При наблюдении в прозрачных шлифах, перпендикулярных сланцеватости, фрагменты коллоальгинита имеют форму уплощенных по вертикали линзочек, расположенных в породе субпараллельно, что подчеркивает однородный горизонтальный характер ориентировки обломочных компонентов. Обнаруживается неравномерная тонкая горизонтальная слоистость, обусловленная неоднородным распределением линзовидных обособлений коллоальгинита, в связи с чем уровень концентраций $C_{орг}$ в образцах сланцев, отобранных из различных частей горизонта, варьирует. Помимо бесструктурного ОБ, в сланцах в подчиненном количестве присутствует примесь мелкого углефицированного растительного детрита, образующего скопления вдоль поверхностей напластования; спорадически встречаются остатки спор и пыльцы наземных растений. По данным [Hantzpergue et al., 1998], кероген макареевских углеродистых сланцев соответствует ти-

пу II (HI (водородный индекс) 400–500 мг НС/г ТОС), что свидетельствует о хорошей сохранности ОВ и указывает на его преимущественно морское происхождение.

В глинах с повышенным содержанием $C_{\text{орг}}$ (из верхней части углеродистого горизонта) содержание коллоальгинита заметно более низкое, присутствует, в основном, бурое тонкодисперсное ОВ, густо и равномерно пропитывающее матрикс. Сгустки коллоальгинита отличаются более мелкой размерностью и комковатым изометричным обликом, упорядоченной ориентации в их расположении не обнаруживается. Перечисленные признаки свидетельствуют о том, что первоначально попавшее в глины морское ОВ было преобразовано более интенсивно.

В обогащенных морским ОВ оксфордских сланцах отмечается повышенное содержание ряда химических элементов: S – 1.82–2.84%; Ni – 280–590 г/т; V – 250–330 г/т; Mo – 39.9–60.8 г/т (см. рис. 1). Их концентрации существенно превышают средний уровень содержания (кларк) этих элементов в глинистых породах [Turekian, Wedepohl, 1961] и являются более высокими также и по отношению к вмещающим известково-глинистым отложениям.

Увеличение содержания S в исследуемых углеродистых отложениях не сопровождается заметными изменениями в содержании Fe (3.63–4.22%), которое остается близким как вмещающим глинам (3.6–4.36%), так и среднему уровню концентраций этого элемента в глинистых породах (4.72% по [Turekian, Wedepohl, 1961]). Присутствие Mo и V в концентрациях, существенно превышающих кларковый уровень, является характерной особенностью отложений, высокообогащенных автохтонным морским ОВ и обычно объясняется низкой растворимостью соединений восстановленных форм этих элементов, преобладающих в обстановках с значительным дефицитом O_2 .

Повышенный относительно кларкового уровень концентраций Ni является специфической особенностью фоновых известково-глинистых верхнеюрских отложений исследуемого района в целом. Концентрирование этого элемента в сланцах, очевидно, является следствием сорбции на органических частичках и дальнейшего перераспределения в раннедиагенетических процессах, активизирующихся в присутствии реакционноспособного ОВ.

Сравнение геохимических параметров оксфордских высокоуглеродистых отложений с близкими им по возрасту и региональному положению средневожскими горючими сланцами аммонитовой зоны *Dorsoplanites panderi*, вскрытыми у д. Ивкино, в 25 км севернее г. Макарьева [Щепетова, 2005], а также с раннеаптскими битуминоз-

ными сланцами Среднего Поволжья [Гаврилов и др., 2002] показывает, что при сопоставимых (5–27% – в волжских), и даже более низких (4–9% – в аптских) концентрациях $C_{\text{орг}}$, последние обогащены более широким спектром химических элементов и отличаются значительно более высоким уровнем концентраций S, Mo и V. Известно, что при развитии аноксидных (сероводородных) обстановок в водной толще морских бассейнов фиксация этих элементов в осадках происходит наиболее интенсивно, однако в оксфордском палеоводоеме подобные механизмы в полной мере реализованы не были.

*Палеогеографическая обстановка
в исследованной части оксфордского
палеоводоема*

Согласно современным палеогеографическим представлениям [Герасимов, 1962; Сазонова, Сазонов, 1967; Sahagian et al., 1996], позднеюрские морские палеоводоемы Русской плиты были преимущественно мелководными (до 50–200 м) и наиболее устойчиво занимали восточную часть РП – субмеридионально ориентированную зону “главного мезозойского прогиба”, образованную слиянием крупных тектонических депрессий – Печорской, Восточно-Русской и Прикаспийской. Проливообразная конфигурация позднеюрских морей способствовала их сообщению с мезозойскими океанами (Тетисом и Бореальной Атлантикой), однако непостоянство этих связей служило причиной их неустойчивого трансгрессивно-регрессивного режима. С этой точки зрения унженская область седиментации отличалась наименьшей стабильностью, поскольку, располагаясь в центральной части РП, была доступна для влияния как южных так и северных океанических водных масс.

Континентальные условия в поздней юре существовали в пределах крайне ограниченных периферических зон РП; на суше, в условиях субтропического переменного-влажного климата, устойчиво доминировало химическое выветривание [Ясаманов, 1978].

Комплексом перечисленных обстоятельств определялся сложный и неустойчивый характер системы водной циркуляции позднеюрских морей центральной части РП, относительно высокий фоновый уровень их эвтрофикации (обилие в отложениях остатков разнообразной фауны, биогенно-аутигенных минеральных новообразований – фосфоритов, глауконита и др.), в связи со слабым терригенным развывением в них доминировал биогенно-терригенный тип седиментации, благоприятный для отражения в составе осадков биотических изменений различной природы.

Как следует из приведенной литологической и палеонтологической характеристики оксфордских отложений района р. Унжи, перечисленные особенности в полной мере были присущи оксфордскому палеоводоему, располагавшемуся на этой территории. На фоне циклической биогенно-терригенной седиментации, периодически прерываемой размытием осадков, в нем возникли и обстановки, благоприятные для накопления и сохранения в осадках автохтонного ОВ.

Существуют разные точки зрения на роль различных факторов в образовании высокоуглеродистых отложений. Ряд исследователей полагает, что причиной захоронения в осадках значительных количеств ОВ были аноксидные обстановки в водоеме, препятствующие разрушению ОВ [Demaison, Moore, 1980, 1991], другие отводят главную роль увеличению биопродуктивности водоемов [Pedersen, Calvert, 1990, 1991] и др. Н.М. Страхов, специально рассмотрев этот вопрос на примере голоценовой истории Черного моря, показал, что сероводородное заражение не играет решающей роли в захоронении в осадках значительных количеств ОВ (хотя на качественный состав ОВ этот фактор может оказывать влияние); главным же фактором существенного увеличения содержания в осадках ОВ является увеличение биопродуктивности палеоводоемов [Страхов, 1937, 1976 и др.]. Причиной накопления ОВ в начале позднеоксфордского времени был, очевидно, всплеск биопродуктивности фитопланктона, который мог быть связан с повышением уровня концентрации биофильных элементов в водах исследуемой части оксфордского палеоводоема. Учитывая палеогеографические особенности позднеюрских палеоводоемов РП, а также локальный и кратковременный характер оксфордского эпизода, наиболее реальным представляется предположение о рециклинге и перераспределении биофильных компонентов внутри акватории в связи с флуктуациями в общей системе бассейновой водной циркуляции.

Существенно уточнить особенности обстановки формирования оксфордских высокоуглеродистых отложений позволяют результаты прецизионного изучения геохимии ОВ.

Органическое вещество оксфордских отложений

Битумоидная фракция. Исследованные оксфордские отложения содержат низкие относительные концентрации хлороформенного битумоида (значения β^{XB} составляют в исследованных образцах 0.6–1.4%), что отражает невысокий уровень катагенетической преобразованности ОВ. Состав н-алканов и изопреноидов, входящих в состав алифатической (F4) фракции битумоида и изученный методом газовой хроматографии, в исследуемых образцах несколько варьирует (рис. 3).

Распределение н-алканов имеет бимодальный профиль, который характеризуется доминированием нечетных углеводородов в широком молекулярно-массовом диапазоне. Образцы с невысокими концентрациями $C_{орг}$ (M-1/1 и M-1/4) содержат битумоид относительно обогащенный н-алканами состава C_{15} – C_{17} , а битумоид сланцев и глин, в которых содержание ОВ повышено, относительно обогащен более высокомолекулярными н-алканами состава C_{25} – C_{31} . Аналогичная картина ранее наблюдалась и в битумоидах, выделенных из пород J_3v_2 Сысольского сланценосного района [Бушнев, Льюров, 2002]. Доминирование нечетных н-алканов в среднемoleкулярной области рассматривается как свидетельство вклада морского фитопланктона в состав исходного органического вещества [Тиссо, Вельте, 1981]. При наличии высоких концентраций нечетных н-алканов в высокомолекулярной области является диагностическим признаком привноса остатков высшей наземной растительности в бассейн [Hunt, 1995].

Величины отношения пристан/фитан (Pr/Ph), уровень которого, по [Peters, Moldowan, 1993], позволяет судить об окислительно-восстановительных условиях раннего диагенеза, в исследованных образцах невысокие (0.1–0.6), что может свидетельствовать в пользу восстановительной диагенетической обстановки. Абсолютные концентрации суммы н-алканов, выраженные в мг/г $C_{орг}$, в изученном разрезе варьируют. При переходе от подстилающих известковистых глин к высокоуглеродистым сланцам их концентрация уменьшается в два раза и в дальнейшем при движении вверх по разрезу вновь возрастает. Можно предположить себе несколько основных механизмов превышения концентрации преимущественно низкомолекулярных н-алканов в бедных $C_{орг}$ породах: миграция легких УВ, различный состав исходного ОВ, различия в химических механизмах консервации н-алкильных цепей в диагенезе, каталитическое действие глин, более эффективно проявляющееся при низком содержании органического вещества в первоначальных осадках.

Распределение полициклических биомаркеров стеранового и гопанового рядов было изучено методом хромато-масс-спектрометрии. Регулярные стераны, присутствующие в составе алифатической фракции битумоида, представлены преимущественно $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ 20R формами (рис. 4). Присутствие высоких концентраций биологических изомеров регулярных стеранов указывает на низкую степень катагенетической преобразованности органического вещества. Следует отметить, что анализ битумоида, содержащегося в подстилающих горючие сланцы глинах, показал наличие в нем и стеранов $\alpha\beta\beta$ конфигурации. Это явление может быть объяснено эффективной изомеризацией стеранов ОВ, сор-

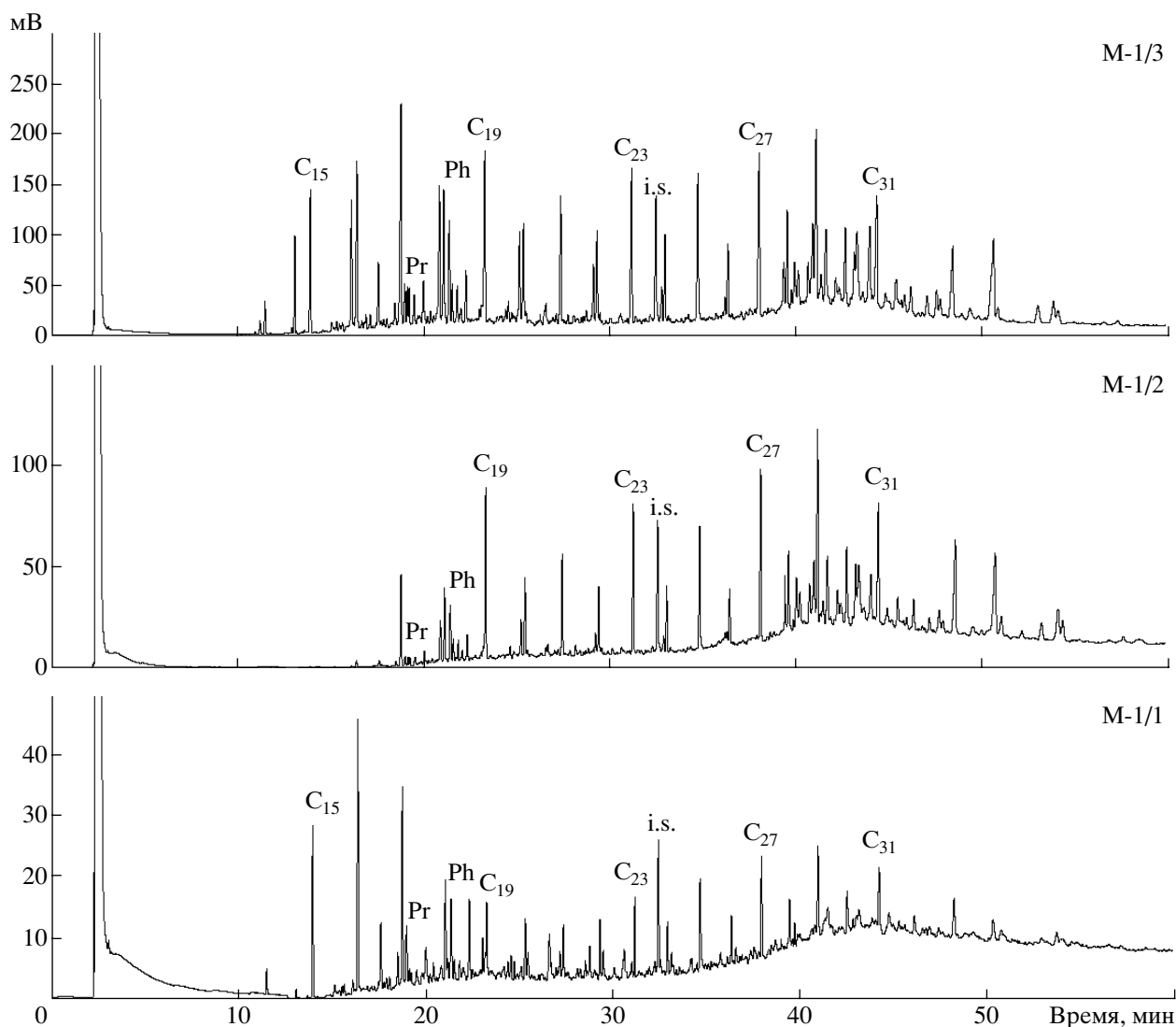


Рис. 3. Хроматограммы алифатических фракций (F4) битумоида оксфордских отложений. C(число) – n-алканы, Pr – пристан, Ph – фитан, i.s. – внутренний стандарт.

бирова́нного на глинистых минералах, что подтверждается и данными по n-алканам. Рассмотрение данных по гопановым углеводородам подтверждает вывод о низкой катагенетической зрелости ОВ. Гопановые углеводороды содержатся в составе исследованных битумоидов преимущественно в виде биологических $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, 22R эпимеров, концентрации геогопанов, имеющих $\alpha\beta$ конфигурацию и моретанов, имеющих $\beta\alpha$ конфигурацию, существенно ниже.

Распределение стеранов состава $\text{C}_{27}\text{--}\text{C}_{29}$ (расчет произведен по $\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ эпимеру) практически идентично во всех исследованных пробах. Содержание стеранов C_{27} и C_{29} эквивалентно, а доля стеранов C_{28} существенно ниже. Распределение стерановых углеводородов можно считать свидетельством сопоставимого вклада морского фито-

планктона и наземной растительности в состав исходного ОВ [Waples, Machihara, 1991].

В ходе изучения состава ароматической фракции битумоида (F5), которое было выполнено методом хромато-масс-спектрометрии, присутствие производных изорениератена в битумоиде не было установлено. Изорениератен – ароматический каротиноид, который входит в состав липидной фракции зеленых серных фотосинтезирующих бактерий рода *Chlorobiaceae*, его обнаружение в составе битумоида свидетельствует о существовании сероводородного заражения фотического слоя вод палеобассейна [Summons, Powell, 1987]. В результате проведенных ранее исследований нижнеаптских битуминозных сланцев Среднего Поволжья [Бушне́в, 2005] и среднево́лжских горючих сланцев аммонитовой зоны *Dorsoplantes*

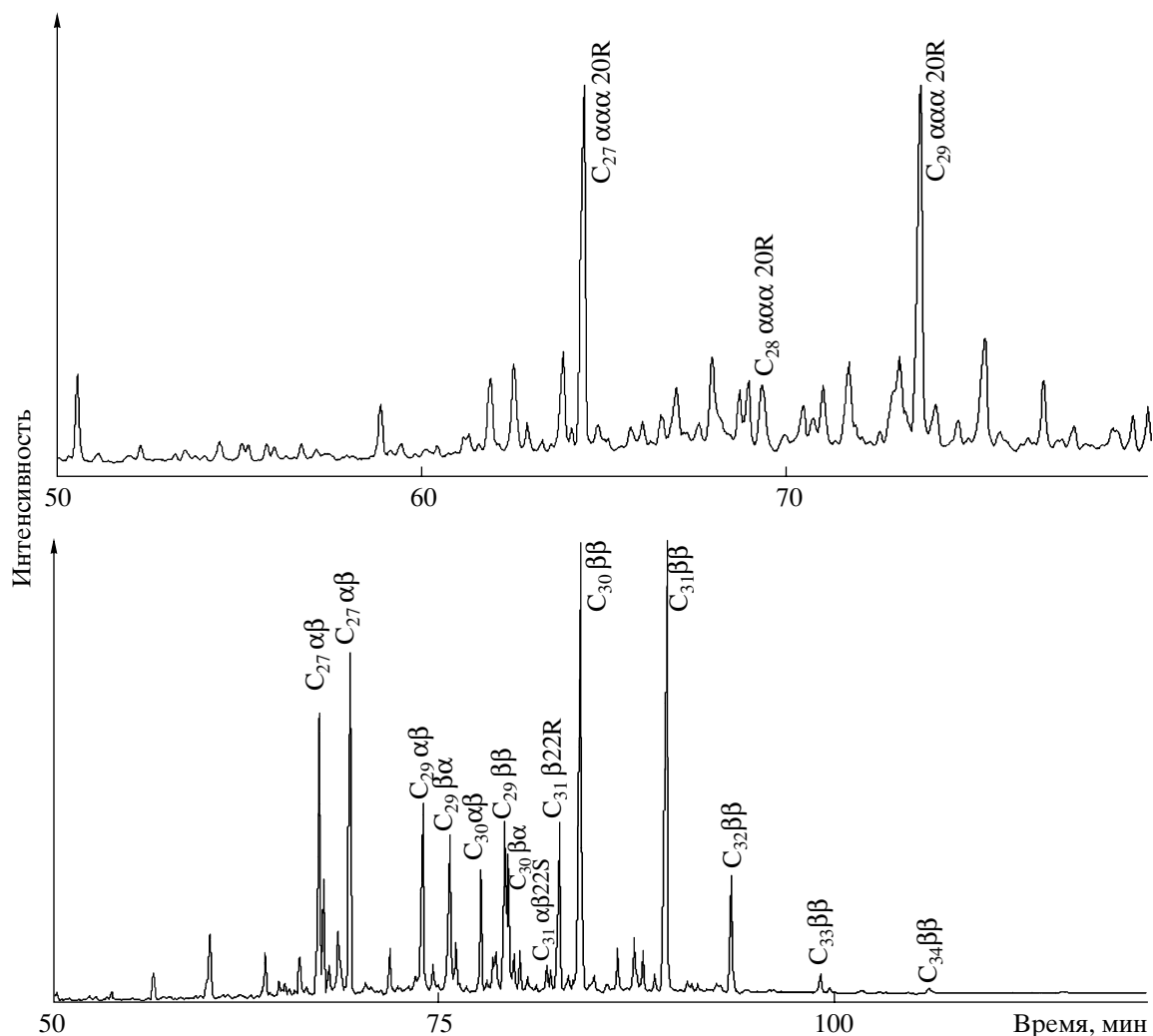


Рис. 4. Масс-хроматограммы по 217 (стераны) и 191 (тритерпаны) ионам алифатической фракции битумоида высокоуглеродистых сланцев (обр. М-1/2).

panderi северных районов Русской плиты [Бушнев, Бурдельная, 2003] в них установлено присутствие производных изорениератена, что с высокой вероятностью свидетельствует о существовании сероводородного заражения в водных толщах этих бассейнов. Отметим, что отсутствие производных изорениератена может быть следствием не только нормальной аэрации всей водной толщи, но также и опускания границы O_2/H_2S до глубины, не доступной для проникновения света в количестве, необходимом для фотосинтеза *Chlorobiacea* [Rereta, 1993]. Обстановки последнего типа в настоящее время существуют во впадине Кариако на шельфе Венесуэлы [Aucard et al., 2003].

Кероген. Элементный состав. Атомное отношение Н/С, рассчитанное по результатам элементного анализа керогена исследованных образцов, колеблется от 0.51 до 1.08. Кероген, выде-

ленный из образца глин, подстилающих горючие сланцы, содержит минимальное количество водорода, что отражает накопление ОВ в обстановках хорошо аэрируемого бассейна с перемывом отложений и интенсивной биотурбацией осадков. Резкий скачок в отношении величин Н/С керогена, который наблюдается при переходе от глин к вышележащим горючим сланцам, подчеркивает контрастные различия обстановок захоронения ОВ в первоначальных осадках. Формирование пласта горючих сланцев было связано с восстановительными условиями, последние, с теоретической точки зрения, могли установиться как следствие увеличения массы реакционноспособного ОВ в осадке или при развитии аноксидной обстановки в водной толще палеобассейна. Кероген, выделенный из образцов глин, залегающих над горючими сланцами, характеризуется средними

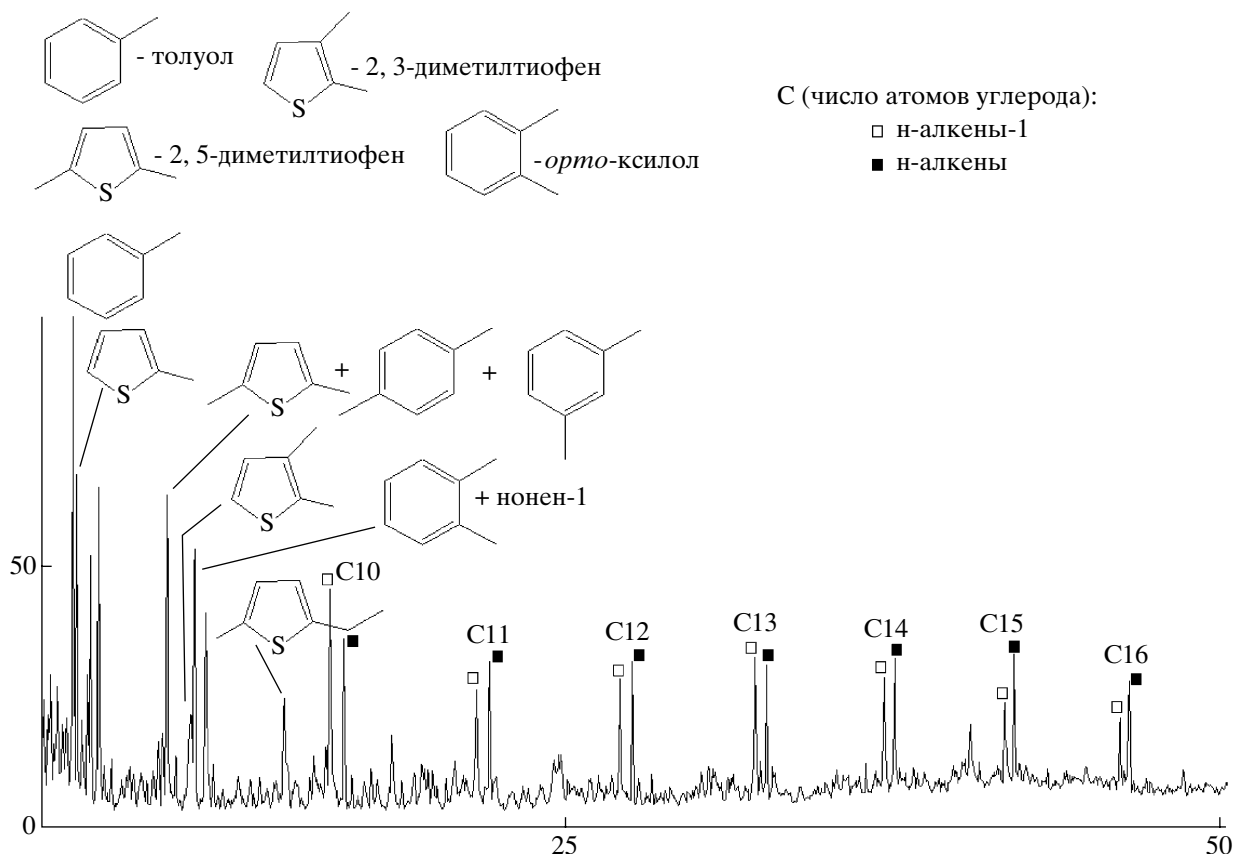


Рис. 5. Участок масс-хроматограммы продуктов пиролиза керогена высокоуглеродистых сланцев (обр. М-1/2) по общему ионному току и избранные структуры ароматических и сернистых соединений, идентифицированных в продуктах керогена.

значениями Н/С, которые свидетельствуют об ухудшении условий для сохранения ОВ в осадках.

Продукты пиролиза керогена. Изучение молекулярного состава фрагментов керогена становится возможным только после его разрушения до низкомолекулярных соединений, например, методом пиролиза или химической деструкции [Hold et al., 1998]. Обычными продуктами пиролиза керогена являются соединения следующих рядов: н-алканы, н-алкены-1, производные бензола, тиофена и другие (рис. 5).

Отношение 2,3-диметилтиофена к сумме 1,2-диметилбензола и н-нонена-1 и называемое тиофеновым индексом (TR) резко возрастает при переходе от подсланцевых глин к горючим сланцам, выше по разрезу данное отношение равномерно снижается (таблица). Измерение TR в составе продуктов пиролиза керогена является экспрессным способом определения атомного отношения S_{org}/C керогена [Eglinton et al., 1990]. Возрастание величины S_{org}/C в керогене сланцев по сравнению с керогеном в подстилающих сланцы глинах свидетельствует о более интенсивном осернении ОВ в раннедиагенетических процессах, протекавших в высокоуглеродистых осадках. Уменьшение со-

держания S_{org} в керогене перекрывающих сланцы глин отражает снижение активности этого механизма глинистых осадках, в которых ОВ содержалось значительно меньше.

Отношение 2,5-ДМТ/(2-ЭТ + 2,4-ДМТ + 2,3-ДМТ) (ДМТ – диметилтиофен, ЭТ – этилтиофен), рассчитанное по составу C_2 -замещенных тиофенов и коррелирующее с содержанием полисульфидированных остатков сахаров в структуре керогена [Van Kaam-Peters et al., 1998] не имеет значимой корреляции ни с концентрацией S_{org} в породе, ни с атомным отношением Н/С керогена, ни с величиной тиофенового индекса. Можно предположить, что формирование керогена в оксфордских отложениях не было обусловлено консервацией углеводных компонентов исходного ОВ за счет их осернения. Исследование средневожских и нижнемеловых отложений Русской плиты, напротив, показало существенное влияние этого процесса на формирование керогена [Бушнев, Бурдельная, 2003, Бушнев, 2005].

Отношение фенолы/тиофены, рассчитанное по ранее использованной нами методике [Бушнев, 2001] показывает сильную отрицательную корреляцию с атомным отношением Н/С керогена.

Состав органического вещества оксфордских отложений

Показатель	Образец			
	М-1/1 глина серая	М-1/2 углеродистый сланец	М-1/3 обогащенная ОВ глина	М-1/4 глина серая
Битуминологическая характеристика				
C _{орг}	0.90	12.99	5.63	0.94
ХБА, %	0.007	0.177	0.067	0.006
β ^{ХБ} , %	0.8	1.4	1.2	0.6
Состав битумоида				
R _г /P _h	0.57	0.08	0.33	н.д.
Кнч (I)*	1.04	2.49	1.62	1.13
Кнч (II)**	2.10	2.49	2.61	2.52
Σ _{н-алканов} , мг/г C _{орг}	0.14	0.07	0.11	0.16
Σ _{изопреноидов} , мг/г C _{орг}	0.02	0.003	0.011	н.д.
Состав керогена и продуктов его пиролиза				
H/C	0.51	1.09	0.79	0.80
TR***	0.05	0.31	0.21	0.09
S _{орг} /C****	0.003	0.021	0.014	0.006
2,5DMT/(2ET + 2,4DMT + 2,3DMT)	0.60	0.80	0.63	0.77
Фенолы/тиофены	0.73	0.30	0.41	0.43
Σ _{н-алканов + н-алкенов-1} , мг/г C _{кер}	1.02	2.94	2.17	0.90
Σ _{2-метил-5-н-алкилтиофенов} , мг/г C _{кер}	н.д.	0.066	0.046	0.008
H ₂ , мг/г C _{керогена}	2.22	1.80	1.90	2.56
CO, мг/г C _{керогена}	42.90	30.96	39.63	63.55
CH ₄ , мг/г C _{керогена}	7.46	24.75	22.89	8.97
CO ₂ , мг/г C _{керогена}	163.49	66.03	94.09	267.36
C ₂ H ₄ , мг/г C _{керогена}	0.91	6.50	6.15	5.25
C ₂ H ₆ , мг/г C _{керогена}	1.53	10.49	9.40	2.91

Примечания. * Кнч (I) = 2n-C₁₇/(n-C₁₆ + n-C₁₈); ** Кнч (II) = 2n-C₂₉/(n-C₂₈ + n-C₃₀); *** TR = 2,3-диметилтиофен/(1,2-диметилбензол и н-нонен-1); **** оценка по величине TR с учетом графика из [Eglinton et al., 1990]; н.д. – нет данных.

на (R = -0.95). Фенолы в составе пиролизата считаются продуктами термической деструкции лигнина и его составляющих. Таким образом, относительное повышение концентрации фенолов, происходящее одновременно с уменьшением величины H/C керогена, указывает на относительное увеличение вклада высшей растительности в ОВ глин, обедненных C_{орг}.

Н-алканы и н-алкены-1 являются основными компонентами алифатической фракции (P3) продуктов пиролиза керогена (рис. 6). Распределение и концентрации н-алканов и н-алкенов-1 в продуктах пиролиза керогена изменяются по разрезу. Содержание суммы н-алканов и н-алкенов-1 четко коррелирует с атомными отношениями H/C (R = 0.80) и TR продуктов пиролиза керогена (TR пропорционален S_{орг}/C, R = 0.98), что свидетельствует о том, кероген оксфордских высоко-

углеродистых сланцев, высоко обогащенный водородом и серой, сформировался, главным образом, за счет консервации липидной фракции исходного ОВ путем ее осернения. Распределение н-алканов и н-алкенов-1 в продуктах пиролиза наиболее бедных C_{орг} глинистых пород (образцы М-1/1 и М-1/4) заметно отличается от высоко обогащенных C_{орг} горючих сланцев и глин (образцы М-1/2 и М-1/3) (см. рис. 6). Для бедных C_{орг} пород характерно доминирование четных структур состава C₁₄, C₁₆, C₁₈ и C₂₀, в горючих сланцах и обогащенных C_{орг} глинах четные н-алкильных структуры также преобладают, но в заметной меньшей степени. По-видимому, н-алкильные цепи керогенов в высоко обогащенных C_{орг} породах (М-1/2 и М-1/3) происходят из фрагментов алгаенана – биохимического компонента морских водорослей, состоящего из длинных н-алкильных

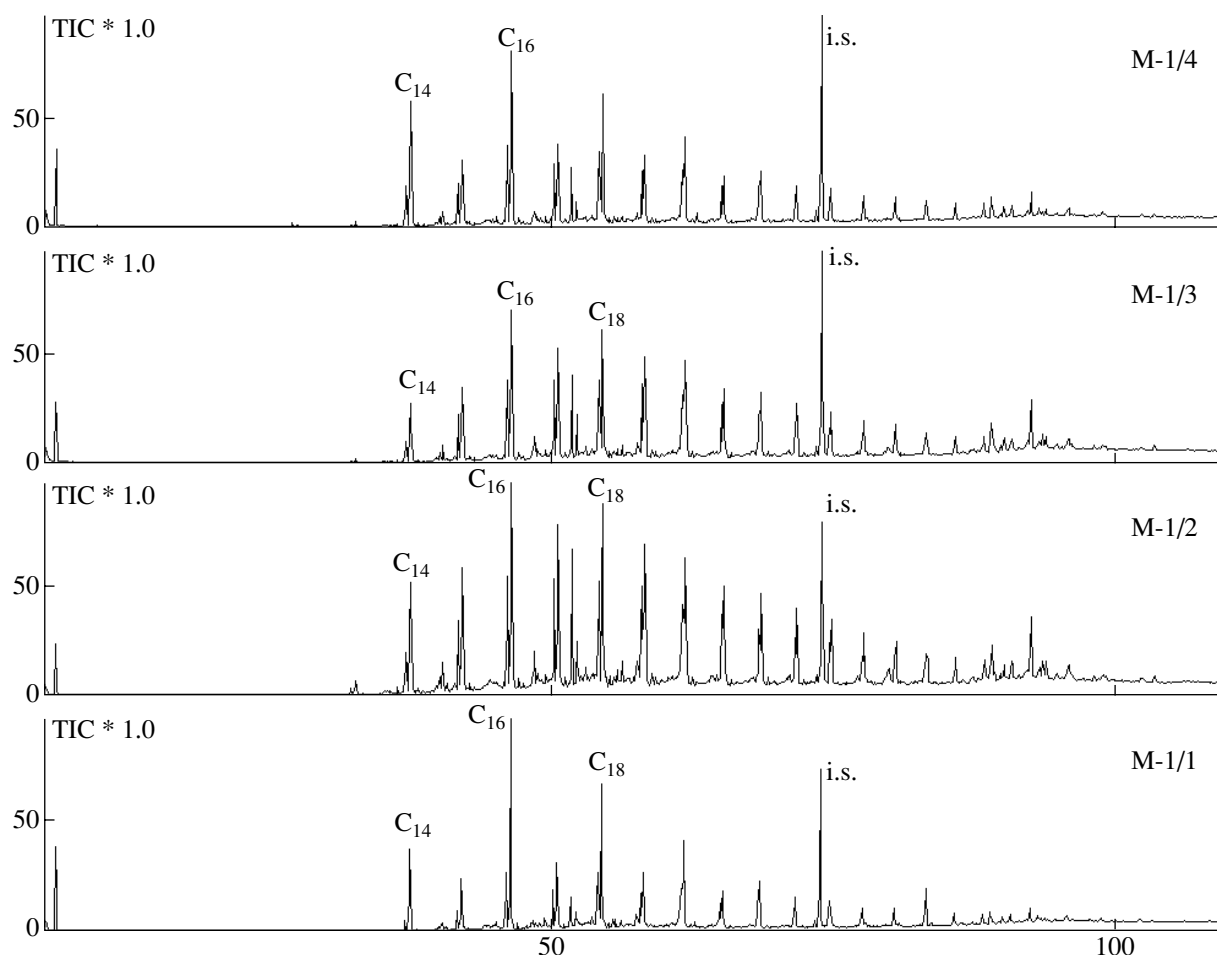


Рис. 6. Масс-хроматограммы по общему ионному току алифатических (P3) фракций продуктов пиролиза керогена.

цепей, соединенных простыми и сложными эфирными связями [Gelin et al., 1996, 1999]. Согласно [Blokker et al., 1998], именно алгаенан дает при пиролизе равномерное распределение пар *n*-алканов и *n*-алкенов-1. *n*-Алкильные цепи керогенов глинистых сланцев, бедных $S_{\text{орг}}$ (M-1/1 и M-1/4) представлены преимущественно низкомолекулярными фрагментами, вошедшими в состав керогена в процессе конденсации четных жирных кислот и спиртов.

В составе ароматической фракции (P4) продуктов пиролиза керогена содержится широкий спектр углеводородных и гетероатомных соединений. Сернистые компоненты ароматической фракции представлены 2-*n*-алкилтиофенами, 2-метил-5-*n*-алкилтиофенами, бензтиофенами с различными алкильными заместителями. Концентрация 2-метил-5-*n*-алкилтиофенов в продуктах пиролиза сланца M-1/2 (см. таблицу) составляет 0.066 мг/г $S_{\text{кер}}$. Содержание этих же компонентов в продуктах пиролиза аптских битуминозных сланцев РП [Бушнев, 2005] составляет 0.19 мг/г $S_{\text{кер}}$, в волжских горючих сланцах Сысольского района [Бушнев, Бурдельная, 2003] – 0.15–

0.50 мг/г $S_{\text{кер}}$. Следовательно, содержание серосвязанных *n*-алкильных фрагментов керогена (предшественников *n*-алкилтиофенов пиролизата), в структуре керогена оксфордских горючих сланцев в несколько сот раз меньше по сравнению с близкими им по возрасту морскими высокоуглеродистыми отложениями РП, которые формировались палеобассейнах с сероводородным заражением водной толщи. Очевидно, сульфатредукционные процессы в оксфордских высокоуглеродистых осадках протекали с меньшей интенсивностью, не приводили к высокой степени осернения ОВ и устойчивому существованию сероводородного заражения в водной толще палеобассейна.

Газы в продуктах пиролиза керогена. Газовые компоненты продуктов пиролиза керогена представлены H_2 , CO , CO_2 , H_2S , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , а также более тяжелыми углеводородами (см. таблицу). Анализ полученных данных показывает, что состав газов изменяется по разрезу и эти изменения связаны с вариациями элементного состава керогена и содержания $S_{\text{орг}}$ в породах. Кис-

лородсодержащие газы – CO и CO₂, которые образуются при термическом разложении соответственно моно- и диоксигеносодержащих функциональных групп [Бушнев, Шанина, 2005], в максимальных концентрациях обнаружены в пиролизатах керогенов с низким содержанием водорода, выделенных из обедненных C_{орг} глинистых пород (содержащих наиболее окисленное ОВ). Выход газообразных углеводородов, напротив, является максимальным в продуктах пиролиза высоко обогащенного водородом керогена горючих сланцев и перекрывающих глин с повышенным содержанием C_{орг}.

Представляется интересным сопоставить состав газов, выделившихся в ходе пиролиза из вмещающих высокоуглеродистые отложения глин – подстилающих и перекрывающих (образцы М-1/1 и М-1/4 соответственно). Содержание C_{орг} в этих глинах является близким, однако кероген перекрывающих глин заметно обогащен водородом. Прежде всего отметим, что кероген подстилающих глин (М-1/1) выделяет при пиролизе заметно меньшее количество кислородсодержащих газов, по сравнению с керогеном перекрывающих глин (М-1/4), что входит в противоречие с относительной обогащенностью этого керогена водородом. Мы допускаем, что это обстоятельство отражает разный генезис керогенов в глинах. Вероятно, перекрывающие глины содержат термически (катагенетически) незрелый кероген морского происхождения, сингенетичный вмещающей глине, однако существенно окисленный, поэтому он характеризуется одновременно как повышенным содержанием водорода, так и кислородных структурных групп. ОВ в подстилающих глинах, по-видимому, представлено, в основном, переотложенными из более древних пород компонентами, в большей степени преобразованными и в значительной мере утратившими водород и кислород на предшествующей стадии захоронения. Сходная картина распределения углеводородов – биомаркеров в глинах М-1/1 и М-1/4 может быть объяснена смешением компонентов выше рассмотренного происхождения в ОВ подстилающих глин (М-1/1) – сингенетичным морским ОВ, определяющим преимущественно углеводородный состав битумоида, а также переотложенным инертным ОВ, ответственным за валовые показатели керогена и продуктов его пиролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изученные верхнеоксфордские высокоуглеродистые отложения РП по уровню концентрации C_{орг} и литологическим характеристикам близки средневожжским горючим сланцам *Dorsoplanites panderi*, но в отличие от последних имеют узкое временное и региональное распространение.

2. Низкая степень катагенетической зрелости ОВ, присутствующего в оксфордских отложениях в целом, устанавливается по а) составу диастереомеров стерановых и гопановых углеводородов, представленных, в основном, биологическими формами – □□ в гопахах и □□□ в стеранах; б) низким величинам коэффициента □^{ХВ} и высоким концентрациям нечетных n-алканов в широком молекулярно-массовом диапазоне. Таким образом, геохимические особенности ОВ, содержащегося в оксфордских породах, являются результатом синседиментационных и раннедиагенетических процессов.

3. Исходное ОВ оксфордских глин, вмещающих высокоуглеродистые породы, было представлено смесью остатков морского фитопланктона и наземной растительности, однако морского ОВ в них практически не сохранилось. В осадках, представленных в настоящее время высокоуглеродистыми сланцами и глинами с повышенным содержанием C_{орг}, доля фитопланктонных остатков в составе первоначального ОВ существенно возросла.

4. Причиной формирования обогащенного C_{орг} горизонта было кратковременное резкое увеличение уровня продуктивности фитопланктона, связанное с эпизодом относительной эвтрофикации вод в исследуемой части оксфордского палеоводоема, по-видимому, за счет рециклинга и перераспределения в пределах акватории биогенных элементов.

5. Условия преобразования морского ОВ в высокоуглеродистых осадках были преимущественно восстановительными, в них протекали биохимические сульфатредукционные процессы, о чем свидетельствует заметное увеличение концентраций S при переходе от вмещающих глинистых отложений к высокоуглеродистым. Основные механизмы, связывающие восстановленную серу в осадках, реализовались в процессе ее встраивания в органические соединения липидной фракции исходного ОВ (осернения), что установлено по присутствию сероорганических соединений в продуктах пиролиза керогена.

6. Палеоэкологическая обстановка вблизи границы раздела морская вода–осадок, во время накопления высокоуглеродистых осадков была различной. На начальном этапе их формирования условия были неблагоприятны для постоянного обитания зарывающихся организмов, о чем свидетельствует редкость следов биотурбации в высокоуглеродистых сланцах. Впоследствии, во время накопления глин с повышенным содержанием C_{орг}, обстановка нормализовалась. В то же время стабильной аноксии (сероводородного заражения) в водной толще не было, что подтверждается отсутствием производных изорениератена в битумоидной фракции ОВ высокоуглеродистых по-

род. Это обстоятельство хорошо согласуется с относительно невысоким (в сравнении с близкими по возрасту высокоуглеродистыми сланцами РП) уровнем обогащения оксфордских высокоуглеродистых отложений редокс-чувствительными химическими элементами (S, Mo, V). Основным механизмом обогащения высокоуглеродистых осадков химическими элементами была, очевидно их сорбция на частичках взвешенного ОВ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 05-05-65018 и № 06-05-645282.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брадучан Ю.В., Захаров В.А., Месежников М.С. Стратиграфия и условия образования битуминозных отложений верхней юры–неокома Европейской части СССР и Западной Сибири // Осадочная оболочка Земли в пространстве и времени. Стратиграфия и палеонтология МГК, XXVIII сессия. Доклады советских геологов. М.: Наука, 1989. С.108–115.

Бушнев Д.А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: органическая геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 1. С. 1–10.

Бушнев Д.А. Продукты пиролиза керогена верхнеюрской толщи Сысольского сланцевого района // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 1. С. 96–101.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Свободные и серосвязанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. 2001. Т. 41. №4. С. 266–272.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланцевой толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. № 4. С. 256–265.

Бушнев Д.А., Льюров С.В. Органическая геохимия юрских отложений Сысольского сланцевого района (Республика Коми) // Геохимия. 2002. № 2. С. 220–227.

Васильева Л.Ф., Павлов А.М., Льюров С.В. Сысольский сланцевый район // Горючие сланцы европейского Севера СССР. Сыктывкар: Коми научный центр УрО АН СССР, 1989. С. 40–63.

Гаврилов Ю.О., Щепетова Е.В., Барабошкин Е.Ю., Щербинина Е.А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: седиментология и геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 359–380.

Герасимов П.А., Мигачева Е.Е., Найдин Д.П., Стрелин Б.П. Юрские и нижнемеловые отложения Русской платформы // Очерки региональной геологии СССР. Вып. 5. М.: Изд-во МГУ, 1962. 196 с.

Гинзбург А.И. Атлас петрографических типов горючих сланцев. Л.: Недра, 1991. 116 с.

Льюров С.В. Юрские отложения севера Русской плиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 139 с.

Сазонова И.Г., Сазонов Н.Т. Палеогеография Русской платформы в юрское и раннемеловое время. Л.: Недра, 1967. 324 с.

Средний и верхний оксфорд Русской платформы. Л.: Наука, 1989. 183 с.

Стратиграфия СССР. Юрская система. М.: Недра, 1972. 528 с.

Страхов Н.М. Горючие сланцы зоны *Perisphinctes Panderi* d'Orb // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1934. Т. XII(2). С. 200–248.

Страхов Н.М. О значении сероводородных бассейнов как областей отложения битуминозных и “нефтепроизводящих” свит // Известия АН СССР. Сер. геол. 1937. № 5. С. 893–917.

Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза // Труды ГИН АН СССР. Вып. 292. М.: Наука, 1976. 299 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 504 с.

Щепетова Е.В. Седиментационные и геохимические обстановки формирования толщи волжских горючих сланцев зоны *Dorsoplanites Panderi* в северо-западной части Московской синеклизы // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии. Материалы первого Всероссийского совещания. Москва, 21–22 ноября 2005 г. М.: ГИН РАН, 2005. С. 256–259.

Явхута Г.В. Верхнеюрская сланцевая формация (Волжско-Печорская провинция) // Формации горючих сланцев. Таллин: Валгус, 1979. С. 53–70.

Ясаманов Н.А. Ландшафтно-климатические условия юры, мела и палеогена юга СССР. М.: Недра, 1978. 224 с.

Aycard M., Derenne S., Largeau C. et al. Formation pathways of proto-kerogens in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela // Org. Geochem. 2003. V. 34. P. 701–718.

Blokker P., Schouten S., van den Ende H. et al. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum* // Org. Geochem. 1998. V. 29. P. 1453–1468.

Demaison G.J., Moore G.T. Anoxic environments and oil source bed genesis // AAPG Bulletin. 1980. V. 64/8. P. 1179–1209.

Demaison G.J., Moore G.T. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks?: discussion // AAPG Bulletin. 1991. V. 75/3. P. 499–500.

Eglinton T.I., Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.W. Rapid estimation of the organic sulphur content of kerogens, coals and asphaltenes by pyrolysis-gas chromatography // Fuel. 1990. №. 69. P. 1394–1404.

Gelin F., Boogers I., Nooderloos A.A.M. et al. Novel resistant microalgal polyethers: An important sink in the marine environment // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 1275–1280.

Gelin F., Volkman J. K., Largeau C. et al. Distribution of aliphatic non-hydrolyzable biopolymers in marine microalgae // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 147–159.

Hantzpergue P., Baudin F., Mitter V. et al. The Upper Jurassic of the Volga basin: ammonite biostratigraphy and occurrence of organic-carbon rich facies. Correlations between boreal-subboreal and submediterranean provinces // Memoires du Museum national d'Histoire naturelle. 1998. V. 179. P. 9–33.

Hold I.M., Brussee N.J., Schouten S., Sinninghe Damst J.S. Changes in the molecular structure of a Type II-S kerogen (Monterey Formation, U.S.A.) during sequential chemical degradation // Org. Geochem. 1998. V. 29. P. 1403–1417.

Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. N.Y.: W.H. Freeman and Company, 1996. 743 p.

- Pedersen T.F., Calvert S.E.* Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? // AAPG Bulletin. 1990. V. 74/4. P. 454–465.
- Pedersen T.F., Calvert S.E.* Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks?: discussion // AAPG Bulletin. 1991. V. 75/3. P. 500–501.
- Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1993. 346 p.
- Repeta D.J.* A high resolution historical record of Holocene anoxygenic primary production in the Black sea // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 4337–4342.
- Riboulleau A., Derenne S., Sarret G. et al.* Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the “Kashpir oil shales” (Upper Jurassic, Russian platform) // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 1641–1661.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H.* Distribution of elements in some major units of the earth’s crust // Bull. Geol. Soc. Amer. 1961. V. 72. № 2. P. 175–192.
- Sahagian D., Pinous O.V., Olferiev A.G., Zakharov V.A.* Eustatic curve for the Middle Jurassic – Cretaceous based on Russian Platform and Siberian stratigraphy: zonal rezolution // AAPG Bull. 1996. V. 80. №. 9. P. 1433–1458.
- Summons R.E., Powell T.G.* Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 557–566.
- Van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., K(ster J., Sinninghe Damste J.S.* Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 3259–3284.
- Waples D.W., Machihara T.* Biomarkers for geologist. A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology // AAPG Methods in Exploration Series. № 9. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1991. 91 p.