

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 550.84:551.83

Н.А. Краснаярова, Д.Ю. Чиркова, О.В. Серебренникова, П.Б. Кадычагов

СОСТАВ БИОМАРКЕРОВ ПАЛЕОЗОЙСКИХ НЕФТЕЙ ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Приводятся новые данные о составе алканов, стеранов, терпанов и алкилбензолов нефтей палеозоя Западной Сибири. Показано, что все исследованные нефти термически зрелые, их образование проходило в прибрежно-морских закисных солоноватоводных условиях при существенном вкладе морских водорослей в накапливавшееся органическое вещество.

Ключевые слова: биомаркеры; палеозой; алкилбензолы; сесквитерпаны.

Постановка вопроса о перспективах нефтегазоносности палеозойских отложений не нова и имеет длительную историю, при этом вопрос о происхождении нефтей в отложениях палеозоя Западной Сибири до сих пор остается дискуссионным [1. С. 12–19]. На уже разведанных площадях разработка более глубоких залежей слабоизученных, но высокоперспективных палеозойских отложений имеет безусловную экономическую выгоду для воспроизводства запасов нефти и газа. В связи с этим интерес к исследованию нефтей, залегающих в отложениях палеозоя и коры выветривания, по-прежнему актуален как с точки зрения уточнения их

генезиса, так и прироста запасов уже эксплуатируемых площадей.

Экспериментальная часть. Проведено детальное изучение молекулярного состава 8 палеозойских нефтей Герасимовского (скв. 18), Калинового (скв. 10 и 21), Урманского (скв. 10 и 11), Северо-Останинского (скв. 5), Малоичского (скв. 6), Пальяновского (скв. 53) месторождений. Малоичское месторождение расположено на севере Новосибирской области, Пальяновское – на Красноярском своде (ХМАО), остальные нефти – в пределах Нюрольской впадины и Пудинского мегавала (Томская область). Интервал отбора нефтей 2 818–3 130 м (рис. 1).

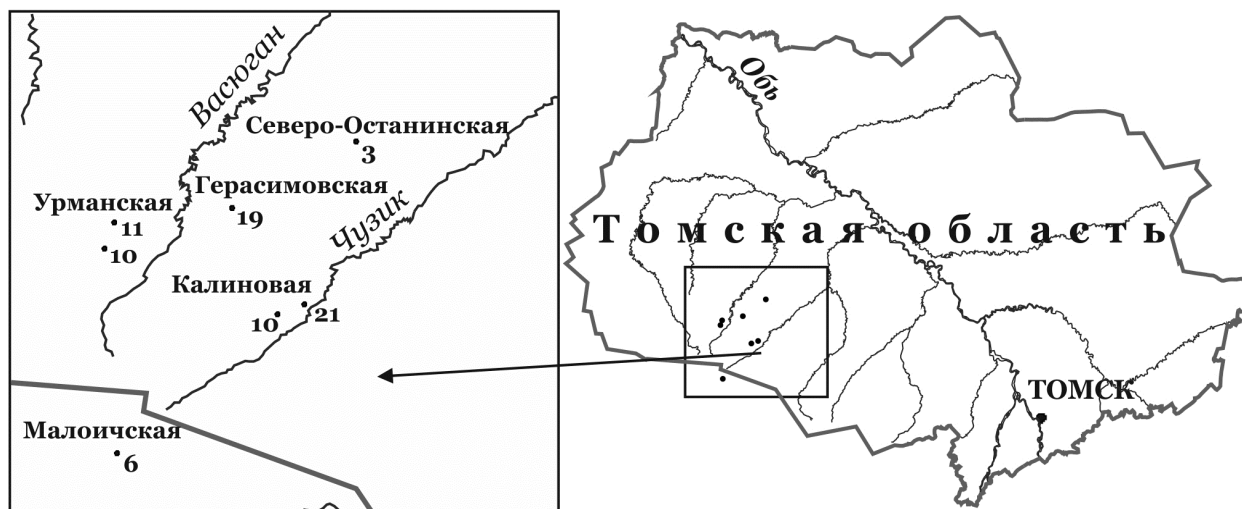


Рис. 1. Карта исследованных площадей отбора проб нефтей

Выделение концентрата углеводородов (УВ) проводили методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава осуществляли с помощью магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Газовый хроматограф с кварцевой капиллярной колонкой фирмы «Thermo Scientific» 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:

$t_{нач} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 град./мин до $t_{макс} = 300^\circ\text{C}$. 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.

Хроматограммы УВ получены по полному ионному току (TIC) и по 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 [2, 3].

Результаты и их обсуждение. Среди алифатических УВ преобладают нормальные алканы. Данные

группового состава УВ фракций исследованных нефтей представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Групповой состав углеводородных фракций исследованных нефтей

Образец нефтей	Массовое содержание, % отн.					
	алканов	циклогексанов	метилциклогексанов	ароматических УВ	стеранов	терпанов
Северо-Останинская	86,02	6,54	3,39	6,36	0,14	0,94
Малоичская	85,41	3,85	2,84	9,65	0,18	0,92
Герасимовская	73,35	5,31	3,24	14,21	1,53	5,60
Калиновая, 21	77,56	4,88	2,79	15,38	0,24	1,94
Калиновая, 10	70,9	9,49	3,62	16,13	0,12	3,37
Урманская, 11	73,52	12,02	4,70	13,33	0,04	1,08
Урманская, 10	78,37	8,87	3,24	10,64	0,09	2,03
Пальяновская	69,14	11,5	3,65	18,21	0,04	1,11

В составе *n*-алканов всех исследованных нефтей преобладают низкомолекулярные гомологи с максимальным содержанием C_{12} для нефтей Малоичской и Калиновой (скв.10) площадей, C_{13} – для Пальяновской, C_{14} – для Калиновой (скв. 21) и C_{15} – для Герасимовской, Северо-Останинской и Урманской площадей. Для северо-останинской нефти характерен широкий максимум в области $n-C_{12}-n-C_{19}$ алканов. Только для урманской (скв. 11) нефти отмечено бимодальное распределение с дополнительным максимумом на C_{22} . Данные о распределении *n*-алканов в исследованных нефтях свидетельствуют о широком развитии фитопланктона в толще воды при накоплении исходного нефтематеринского вещества.

Отношение пристана (П) к фитану (Ф) для большинства нефтей меняется в интервале от 1,01 до 1,37, что указывает на восстановительные условия седиментации. Лишь для урманской нефти (скв. 11) отмечены

субоокислительные, а для северо-останинской – окислительные условия осадконакопления (П/Ф 1,8 и 3,8 соответственно). По величине коэффициента «нечетности», варьирующего от 0,96 до 1,07, можно считать все исследованные нефти зрелыми. Соотношение $n-C_{17} / n-C_{27}$ изменяется в интервале от 2,2 (герасимовская) до 6,8 (калиновая, скв. 10) и также свидетельствует о морских водорослях как основных биопродуктах исходного органического вещества.

Содержание ароматических УВ в гексановой фракции исследованных нефтей колеблется от 6,4% для северо-останинской до 18,2% в пальяновской.

В составе биаренов урманской (скв. 10) нефти отмечено повышенное содержание метилнафталина.

Высоким содержанием триароматических УВ характеризуются пальяновская и урманская (скв. 11) нефти (рис. 2). В составе нефти калиновая 10 отмечено отсутствие тетра- и пентаренов.

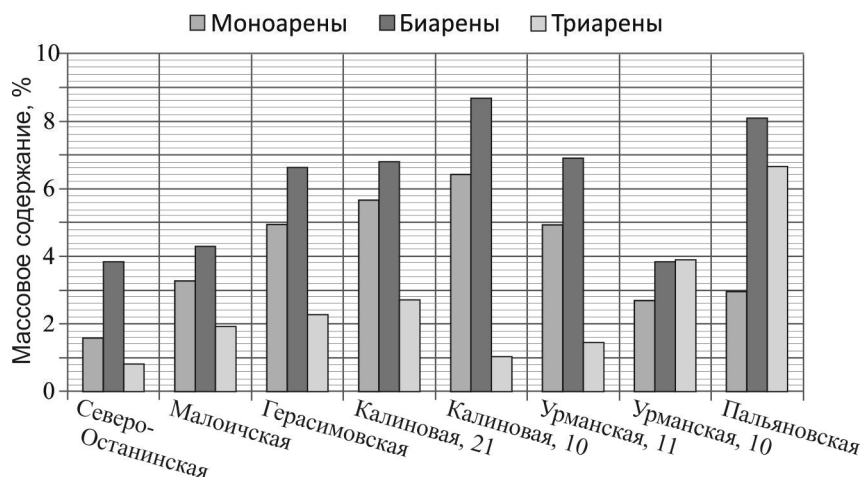


Рис. 2. Содержание моно-, би- и триаренов в исследованных нефтях

Относительное содержание алкилбензолов (АБ) в гексановой фракции исследованных нефтей изменяется от 1,58% в северо-останинской до 6,42% в калиновой (скв. 10). В том числе были идентифицированы соединения с одним алкильным заместителем (*n*-АБ), моно- (МАБ), ди- (ДМАБ) и триметилалкилбензолы (ТМАБ), среди которых преобладают диметилзамещенные структуры (рис. 3). В составе среди мета-, орта- и пара-изомеров МАБ отмечено преобладание орта-форм. Для всех нефтей среди моноаренов характерно преобладание $C_{12}-C_{14}$ гомологов.

Триметилалкилбензолы – арил-изопrenoиды, у которых алкильная цепь длиной от C_6 до C_{11} имеет изопrenoидное строение, зафиксированы в той или иной концентрации в большинстве нефтей (рис. 3). Среди них в максимальном количестве присутствуют арил-изопrenoиды $C_{12}-C_{14}$, содержащие в алкильной цепи 6–8 атомов углерода. ТМАБ присутствуют во всех нефтях, кроме северо-останинской и урманской (скв. 11), а в пальяновской нефти они представлены гомологами с алкильной цепью нормального строения.

Для молекулярно-массового распределения ТМАБ отмечено монотонное убывание содержания гомологов с возрастанием атомного номера. Отношение четных гомологов ТМАБ к нечетным изменяется в пределах от 1,36 для калиновой (скв. 10 и 21) до 1,92 для малоичской

и пальяновской нефтей. Малоичская и герасимовская нефти характеризуются низким содержанием C_{13} ТМАБ. В пальяновской, урманской (скв. 10) и калиновой (скв. 10) нефтях отмечены низкие концентрации C_{14} при повышенных концентрациях C_{18} гомолога.



Рис. 3. Содержание n -АБ, МАБ, ДМАБ и ТМАБ в алкилбензолах исследованных нефтей

Исследуемые образцы палеозойских нефтей характеризуются пониженным содержанием C_{17} гомолога в распределении ТМАБ. Низкое содержание гомолога C_{17} вытекает из строения изопреноидной боковой цепи биологических предшественников арил-изопреноидов – ароматических каротиноидов изорениератена и β -изорениератена (рис. 4). Эти изопреноиды присутствуют в фотосинтетических

зеленых серных бактериях (*Chlorobiaceae*), которые существуют в строго анаэробной среде и для их метаболизма требуется свет и H_2S [4–9]. Следовательно, наличие арил-изопреноидов в нефтях свидетельствует о том, что накопление органического вещества, впоследствии генерировавшего все нефти, кроме северо-останинской, протекало в фотической зоне эвксинного бассейна.

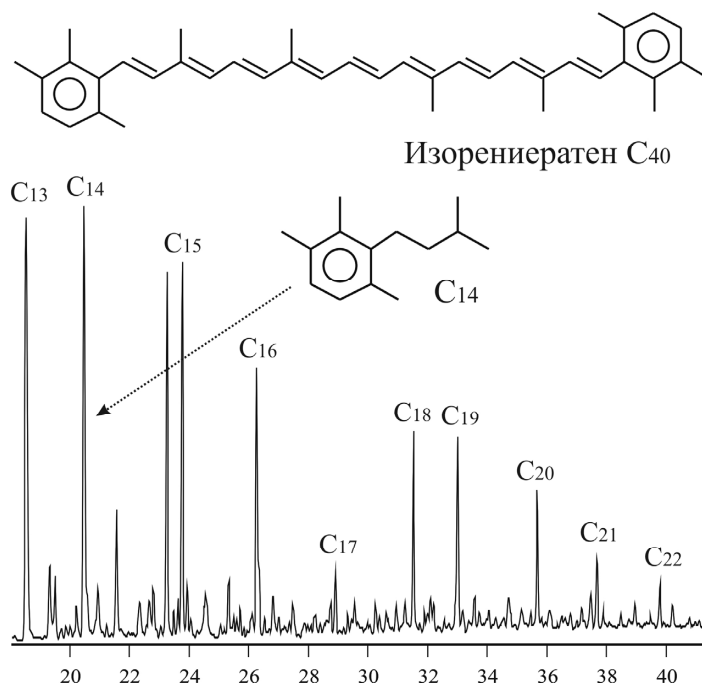


Рис. 4. Строение одного из биологических предшественников арил-изопреноидов и фрагмент масс-хроматограммы (m/z 133+134) нефти Малоичского месторождения

Максимальное содержание стеранов в УВ фракции установлено для герасимовской нефти (1,53% от суммы идентифицированных насыщенных УВ), а минимальное – для урманской (скв. 11) и пальяновской нефтей (0,04%) (см. табл. 1). По распределению C_{27} , C_{28} и C_{29} стеранов принято диагностировать состав исходного органического вещества. Преобладание C_{29} стерана может быть индикатором вклада в исходное ОВ наземной растительности. Хотя имеются сведения, что в морских осадках, накапливавшихся в пелагической зоне, далекой от влияния наземной растительности, также наблюдается преобладание C_{29} -стерана, источник которого обнаружен в синезеленых и диатомовых водорослях. Существенные количества C_{29} -стерана такого генезиса отмечаются в ОВ нижнепалеозойских и докембрийских пород [8. С. 183]. Большинство нефтей характеризуется явным преобладанием C_{29} гомолога, а в урманской (скв. 11) и пальяновской нефтях доминирует C_{28} гомолог. Значение отношения стеранов C_{27}/C_{29} в исследованных нефтях изменяется в диапазоне от 0,43 для герасимовской до 0,91 для урманской

(скв. 11) нефтей. Соотношение стеранов C_{28}/C_{29} изменяется в пределах от 0,5 (северо-останинская) до 1,14 (пальяновская).

О степени термической преобразованности нефтей можно получить информацию из соотношения стереохимических эпимеров регулярных стеранов $C_{29}\alpha\alpha S/C_{29}\alpha\alpha R$. В процессе катагенеза стераны 20R-конфигурации трансформируются в более стабильные структуры с 20S-конфигурацией. Этот параметр (S_1) для исследованных нефтей меняется от 0,77–0,88 (северо-останинская, герасимовская, калиновка и урманская, скв. 10) до 0,99–1,36 для калиновки (скв. 21), урманской (скв. 11) и пальяновской нефтей. По показателю $K_2 = \beta(20S+20R)/\alpha\alpha 20R$ практически все нефти можно охарактеризовать как зрелые [9. С. 142–145], поскольку установленный диапазон изменения этого параметра от 3,13 до 4,75. Только для нефти Герасимовского месторождения $K_2 < 3$ (2,75).

Согласно соотношению содержания C_{27} , C_{28} и C_{29} изостеранов (рис. 5) исходное ОВ малоичской и урманской (скв. 11) нефтей отлагалось в условиях открытого моря, остальных нефтей – в области мелководного.

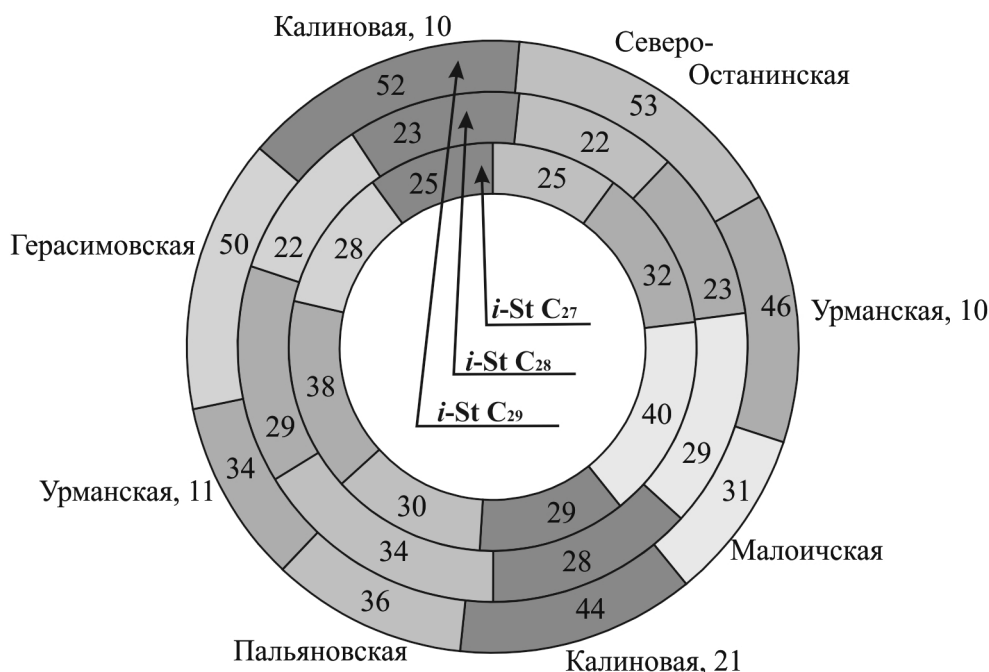


Рис. 5. Распределение изостеранов в исследованных нефтях

Суммарное содержание терпанов, представленных би- (сесквитерпаны), три-, тетра- и пентациклическими структурами, во всех нефтях существенно выше, чем стеранов (табл. 2). Сесквитерпаны включают изомеры нордримана (C_{14}), дримана (C_{15}) и гомодримана (C_{16}). Их вклад в содержание терпанов достигает максимальной концентрации 97,14% для пальяновской нефти и уменьшается до минимума 39,17% в малоичской нефти (рис. 5). Все исследованные нефти характеризуются преобладанием дриманов, только в северо-останинской нефти преобладают гомодриманы.

Доля секогопанов не превышает 2,1% от общего содержания терпанов в исследованных нефтях (табл. 2). Во всех нефтях, кроме малоичской, присутствуют 8,14-секогопаны состава C_{27} , C_{29} – C_{32} , среди них доминирует C_{29} гомолог. Величина отношения содержания секого-

панов (по m/z 123) к C_{30} гопану (по m/z 191) максимальна в калиновке (скв. 21) нефти и составляет 12,81%, а для остальных нефтей это отношение изменяется в пределах 2,36–5,85%. Повышенное относительное содержание секогопанов по сравнению с гопами может быть обусловлено их большей термической устойчивостью. По мере термического преобразования нефти происходит снижение доли гопановых структур [10. С. 154–163]. Полученные данные указывают на большую катагенетическую преобразованность нефти Калиновки по сравнению с остальными.

Доля гопанов изменяется от 1,25% в пальяновской до 36,69% в малоичской нефтях. По показателю $27Ts/27Tm$ только пальяновская нефть достигает поздней стадии катагенеза (4,96), остальные нефти – менее зрелые (0,65–2,2). Значение гомогопанового индекса

($C_{35}/(C_{31}-C_{35})$) невысоко и изменяется в пределах от 0,03 (северо-останинская) до 0,11 (калиновая, скв. 10). Это

свидетельствует о морских условиях седиментогенеза и восстановительных обстановках в диагенезе.

Т а б л и ц а 2

Состав терпанов в исследованных нефтях

Образец нефти	Массовое содержание терпанов, % отн.									
	Сесквитерпаны				Трициклические	Тетрациклические	Гопаны	Гаммацеран	Моретаны	Секогопаны
	Сумма	C_{14}	C_{15}	C_{16}						
Северо-Останинская	35,58	6,68	8,19	20,71	2	2,04	60,38	6,68	8,19	20,71
Малоичская	58,89	12,08	11,29	35,52	3,19	—	37,91	12,08	11,29	35,52
Герасимовская	45,02	8,81	8,99	27,22	1,56	1,33	52,1	8,81	8,99	27,22
Калиновая, скв. 21	18,97	8,02	2,71	8,24	0,47	1,03	79,53	8,02	2,71	8,24
Калиновая, скв. 10	8,93	2,26	1,46	5,21	0,28	0,25	90,54	2,26	1,46	5,21
Урманская, скв. 11	3,64	0,94	0,59	2,11	0,18	0,16	96,02	0,94	0,59	2,11
Урманская, скв. 10	8,52	3,97	1,16	3,39	0,31	0,35	90,82	3,97	1,16	3,39
Пальяновская	2,69	1,02	0,42	1,25	0,11	0,17	97,03	1,02	0,42	1,25

Наличие гаммацерана во всех нефтях указывает на бассейн с нормальной соленостью седиментации исходного нефтематеринского вещества [11. С. 12]. Его содержание изменяется от 0,02% в пальяновской нефти до 1,13% в герасимовской. Отсутствие олеана в нефтях может быть обусловлено древним возрастом нефтематеринских отложений старше мелового, когда появились покрытосеменные растения, содержащие олеановые структуры [12. С. 768–771].

Моретаны присутствуют в нефтях, генерированных глинистыми отложениями с соленым режимом осадконакопления [8. С. 69]. Содержание моретанов в составе терпанов изменяется от 0,11% в пальяновской до 3,3% в малоичской нефти. Все исследованные нефти характеризуются преобладанием среди моретанов гомолога C_{30} .

Отмечена достаточно высокая концентрация C_{23} трициклического терпана, что может указывать на известковую среду седиментации [13. С. 96]. Его преобладание установлено в большинстве нефтей.

Таким образом, на основе проведенных исследований состава биомаркеров палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири можно заключить, что накопление органического вещества пород, продуцировавших большую часть этих нефтей, проходило в прибрежно-морских закисных условиях с нормальной соленостью.

Основные биопродукты – морские водоросли. По данным о составе стеранов, гопанов, секогопанов, n-алканов исследованные нефти термически зрелые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ростовцев В.Н., Ростовцев В.В. От дискуссии к поиску палеозойских нефтей // Вестник науки Сибири. 2012. № 5(6).
2. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
3. Петров А.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М.: Недра, 1986. 312 с.
4. Summons R.E., Powell T.G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. № 51. P. 557–566.
5. 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. № 23. P. 205–222.
6. Clifford D.J., Clayton J.L., Sinningh-Damsté J.S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin // Organic Geochemistry. 1998. № 29. P. 1253–1268.
7. Yongge Sun, Shiping Xu, Hong Lu, Pingxia Chai. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: implications from aryl isoprenoids in crude oils // Organic Geochemistry. 2003. № 34. P. 629.
8. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири. Новосибирск: Гео, 2005. 183 с.
9. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984. 264 с.
10. Fazeelat T., Alexander R., Kagi R.I. Effects of maturity on the relative abundances of the 8,14-secohopanes in sediments and oils // J. Chem. Soc. Pak. 1999. Vol. 21, № 2.
11. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge: University Press, 2007. Vol. 1. 492 p.
12. Moldowan J.M., Dahl J.E.P., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M., Taylor D.W. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms // Science. 1994. Vol. 265.
13. Paul R. Philp Lecture notes for a short course on petroleum and reservoir geochemistry for exploration geologists, geochemists and engineers // School of geology and geophysics, university of Oklahoma: Norman, OK. 73019. 1989. 678 p.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 5 февраля 2014 г.

BIOMARKER COMPOSITION OF PALEOZOIC OILS FROM THE SOUTHEAST OF WESTERN SIBERIA

Tomsk State University Journal. No. 382 (2014), 196–201.

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

Keywords: biomarkers; Paleozoic; alkylbenzenes; diterpanes.

The development of poorly studied deep-seated Paleozoic deposits in the already explored areas has a clear economic benefit for the reproduction of oil and gas reserves. Thereby the interest in the research of Paleozoic deposits and weathering profile oil is topical both in the context of their genesis verifying and the stocks growing of the already exploited areas. The molecular composition of eight samples of Paleozoic oil was studied in details: Gerasimovskaya (Well 18), Kalinovaya (Wells 10 and 21), Urmanskaya (Wells 10 and

11), North Ostaninskaya (Well 5), Maloichskaya (Well 6), Palyanovskaya (Well 10). The sampling interval is 2818-3130 m. Hydrocarbons (HC) extraction was carried out using adsorption chromatography with aluminum of IV-th activity level. Hexane was used as a solvent. The detailed analysis of the component composition was released using "Thermo Scientific" magnetic chromatography-mass spectrometer DFS. Normal alkanes dominate among aliphatic hydrocarbons. The composition of alkanes in the studied oil samples shows a widespread development of phytoplankton in the water column and reducing conditions during source rock deposition. The relative abundance of alkylbenzenes in the hexane fraction of the studied samples varies from 1.58% in the North Ostaninskaya to 6.42% in Kalinovaya (Well 10). Compounds with one alkylsubstituent, mono-, di-, and trimethylalkylbenzenes (TMAB) were also identified. TMAB, arilisoprenoids with the alkyl chain from C₆ to C₁₁ long having an isoprenoid structure, were fixed in different concentrations in most samples, except the North Ostaninskaya and Urmanskaya (Well 11). All investigated samples of Paleozoic oil are characterized by low content of C₁₇ homologue in TMAB distribution. Its low abundance is connected with the isoprenoid chain structure of arilisoprenoid biological precursors – aromatic carotenoids of isorenieraten and β -isorenieraten. The presence of arilisoprenoids in oil proves that the organic matter accumulation took place in the photic zone of the euxinic basin. According to the data on steranes and hopanes composition the organic matter was deposited in an open and shallow sea with normal salinity. The thermal maturity of the studied oil samples is confirmed by the steranes, hopanes, secohopanes and n-alkanes composition. Thereby, the current study of Paleozoic oil biomarkers from the southeast of Western Siberia gives a possibility to conclude that the accumulation of the organic matter which produced a big part of oil took place in the littoral protoxidic conditions with normal salinity. Sea algae had the main impact in the organic matter formation. According to the steranes, hopanes, secohopanes and n-alkanes composition the studied oil samples are thermally mature.

REFERENCES

1. Rostovtsev V.N., Rostovtsev V.V. From debates to Paleozoic oil exploration. *Vestnik nauki Sibiri – Siberian Journal of Science*, 2012, no. 5 (6). (In Russian).
2. Vul'fon N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass spectrometry of organic compounds]. Moscow: Khimiya, 1986. 312 p.
3. Petrov A.I.A., Golovkina L.S., Rusinova G.V. *Mass-spektry neftyanykh uglevodorodov. Spravochnik (atlas)* [Mass spectra of petroleum hydrocarbons. Reference Book (Atlas)]. Moscow: Nedra, 1986. 312 p.
4. 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, no. 51, pp. 557-566.
5. 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, no. 23, pp. 205-222.
6. Clifford D.J., Clayton J.L., Sinningh-Damsté J.S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin. *Organic Geochemistry*, 1998, no. 29, pp. 1253-1268.
7. Yongge Sun, *Shiping Xu, Hong Lu*, Pingxia Chai. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: implications from aryl isoprenoids in crude oils. *Organic Geochemistry*, 2003, no. 34, p. 629.
8. Kostyreva E.A. *Geokhimiya i genezis paleozoyskikh neftey yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri* [Geochemistry and genesis of Paleozoic oil in the southeast of Western Siberia]. Novosibirsk: Akademicheskoe izdatel'stvo "Geo" Publ., 2005. 183 p.
9. Petrov A.I.A. *Uglevodorody nefi* [Petroleum hydrocarbons]. Moscow: Nauka Publ., 1984. 264 p.
10. Fazeelat T., Alexander R., Kagi R.I. Effects of maturity on the relative abundances of the 8,14-secohopanes in sediments and oils. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 1999, vol. 21, no. 2.
11. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History*. Cambridge: University Press. 2007. Vol. 1, 492 p.
12. Moldowan J.M., Dahl J.E.P., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M., Taylor D.W. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 1994, vol. 265, pp. 768-771. doi:10.1126/science.265.5173.768
13. Philp R.P. *Lecture notes for a short course on petroleum and reservoir geochemistry for exploration geologists, geochemists and engineers*. School of geology and geophysics, University of Oklahoma: Norman, OK. 73019. 1989 – 678 p.

Received: February 15, 2014