

Органическая геохимия горючих сланцев Кашпирского месторождения (Самарская область)

И.Д. Тимошина*, Е.Н. Иванова

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

Изученные верхнеюрские и нижнемеловые горючие сланцы Кашпирского месторождения содержат органическое вещество (ОВ) террагенное по изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C} > -24\text{‰}$) и аквагенное по пиролитическим характеристикам ($\text{HI} > 500 \text{ мг УВ/г } \text{C}_{\text{орг}}$). Сланцы содержат автохтонные битумоиды, являющиеся аквагенными ($\text{Pr/Ph} \leq 0,5$, $\text{Ph}/n\text{C}_{18} > 1$, распределение биостеранов с $\text{C}_{29}/\text{C}_{27} \leq 1,5$, присутствие длинноцепочечных алкилнафталинов – индикатора морских водорослей *Gloeocapsomorpha prisca*, «V-образное» распределение метилдибензотиофенов). При этом ряд параметров соответствует террагенному ОВ (в *n*-алканах $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{17} >> 1$, $\text{P}_{\text{wax}}(0,6-0,7) > \text{P}_{\text{aq}}(0,4-0,5)$, в ароматической фракции отмечен индикатор хвойных растений ретен), что свидетельствует о близости суши. В образцах найдены производные изорениератена – биомаркеры специфических бактерий *Chlorobiaceae*. Следовательно, несмотря на вероятную близость суши, в фотическом слое бассейна седиментации возникала аноксия. Наличие диастеренов указывает на диагенетические преобразования также в условиях аноксии осадка. По результатам пиролиза ОВ катагенетически слабо зрелое (очень низкие T_{max}), что подтверждается составом битумоида (в *n*-алканах $\text{CPI} \geq 1,7$, высокие отношения $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ и $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$, отсутствие изо- и диастеранов, присутствие биостеранов и стеренов, низкие концентрации или отсутствие типичных терпанов, присутствие биогпанов и гопенов, низкое отношение гомогпанов $\text{C}_{31} 22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R}) << 0,5$, низкие отношения $\text{MDR}(0,5-1,0)$ и $\text{MPI-1}(0,4-0,8)$, в основном отсутствуют (еще не образовались) моно- и триароматические стероиды). Не охарактеризованные фауной нижнемеловые сланцы из пограничного интервала между волжским и рязанским ярусами более обогащены террагенными компонентами по сравнению с верхнеюрскими горючими сланцами из аммонитовой зоны *Dorsoplanites panderi*. Особенности в характеристиках изученных сланцев связаны с зависящей от палеогеографического расположения генетической спецификой ОВ, с аноксией в воде и осадке при накоплении ОВ и с его слабой катагенетической зрелостью при довольно высоких концентрациях.

Ключевые слова: Самарская область, Кашпирское месторождение, горючие сланцы, пиролиз, изотопы, углеводороды-биомаркеры, генезис и катагенез органического вещества

Для цитирования: Тимошина И.Д., Иванова Е.Н. (2024). Органическая геохимия горючих сланцев Кашпирского месторождения (Самарская область). *Георесурсы*, 26(4), с. 32–44. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.17>

Введение

Кашпирское месторождение горючих сланцев находится в округе Сызрань Самарской области в пределах Волго-Уральского осадочного бассейна. Промышленные пласты горючих сланцев приурочены к верхней части разреза нижнего подъяруса нижнего волжского яруса в биостратиграфической аммонитовой зоне *Dorsoplanites panderi* и *Zaraiskites scythicus*, мощность горючих сланцев составляет 0,3–4,2 м, общая мощность сланценосной свиты – 7–16 м (Геология месторождений..., 1968). Месторождение открыто давно и довольно хорошо

изучено, в том числе состав органического вещества (ОВ) горючих сланцев (Страхов, 1934; Геология месторождений..., 1968; Riboulleau et al., 2000, 2001, 2003; Бушнев, Бурдельная, 2008 и др.). Элементный состав органической массы: С – 66,1% (54,5–75,2%), Н – 7,9% (4,1–10,9%), S – 6,3% (1,2–11,3%), O+N – 19,5% (4,7–35,2%); результаты технического анализа кашпирских горючих сланцев: W^{a} (влажность) – 2,8% (1,9–4,9%), A^{c} (зольность) – 59,3% (45,4–68,6%), V^{r} (выход летучих) – 86% (64–98%), $\text{S}_{\text{общ}}$ (содержание серы) – 3,1% (0,9–5,1%), $\text{Q}^{\text{r}}_{\text{б}}$ (теплотворная способность) – 7999 ккал/кг (6202–8449 ккал/кг) (Геология месторождений..., 1968). В работах (Riboulleau et al., 2000, 2001, 2003) исследованы состав и условия накопления ОВ кашпирских сланцев. В работе (Бушнев, Бурдельная, 2008) изучен состав керогена и углеводородный состав битумоидов, в том числе методами хроматомасс-спектрометрии в сравнении с одновозрастными сырьевыми горючими сланцами (Бушнев, Бурдельная, 2003), и сделаны выводы

* Ответственный автор: Ирина Дмитриевна Тимошина
e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

© 2024 Коллектив авторов

Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

о периодически возникавшей аноксии наддонных вод палеобассейна, о значительном диагенетическом осернении исходного ОВ, о сходстве кашпирских и сысольских сланцев, отличия в которых, вероятно, связаны с большей долей наземного материнского ОВ в последних. Целью настоящей работы тоже является изучение состава неразстворимого ОВ и углеводородного состава битумоидов кашпирских горючих сланцев комплексом методов органической геохимии и сравнение полученных результатов с данными других исследователей по составу ОВ этих сланцев и слабо зрелого ОВ некоторых других углеродистых толщ России. Определение генетического типа, седиментационной и постседиментационной эволюции ОВ дополняет ранее полученные сведения о кашпирских горючих сланцах, а также в целом приумножает знание о слабо зрелом ОВ.

Объект и методы исследований

В лабораторию органической геохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (ИНГГ СО РАН) были переданы О.С. Дзюбой для изучения отобранные в 2013 г. сотрудниками лаборатории палеонтологии и стратиграфии мезозоя и кайнозоя ИНГГ СО РАН Дзюбой О.С., Урман О.С. и Шурыгиным Б.Н. 8 образцов горючих сланцев из шахты Новокашпирского рудника и обнажения на берегу р. Волги у пос. Новокашпирский (рис. 1), причем 6 образцов принадлежат аммонитовой зоне *Dorsoplanites panderi* (J_3V_2), а 2 локализованы выше по разрезу – в пограничной зоне между волжским и рязанским ярусами (K_1) (табл. 1). Геологическая характеристика разреза и расположение точек отбора даны в работах авторов коллекции (Урман и др., 2014; Dzyuba et al., 2015).

По 8 образцам проведены следующие геохимические исследования: определены содержания органического углерода (C_{org}) в породах (Борисова и др., 2019), его изотопный состав по методике (Matthews, Hayes, 1978; Werner, Brand, 2001), пиролитические характеристики (Лопатин, Емец, 1987). В этих же пробах проведена экстракция битумоидов хлороформом и их анализ по традиционным методикам (Борисова и др., 2019): определение группового состава битумоидов, состава углеводородов (УВ) насыщенных фракций методом газожидкостной хроматографии, состава соединений насыщенной и ароматических фракций методом хромато-масс-спектрометрии. В процессе настоящих исследований, включающих

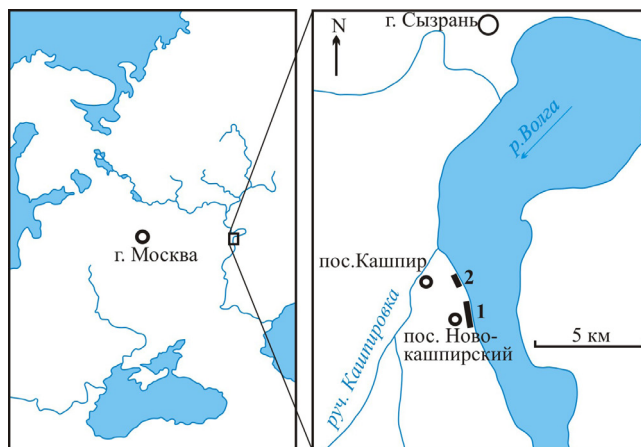


Рис. 1. Расположение изученных образцов Кашпирского месторождения (Урман и др., 2014; Dzyuba et al., 2015): 1 – обнажение на берегу Волги у пос. Новокашпирский, 2 – шахта Новокашпирского рудника

корреляцию параметров, выяснены условия формирования, тип и уровень катагенетической преобразованности ОВ горючих сланцев Кашпирского месторождения, а также обнаружены некоторые особенности ОВ. Результаты были частично доложены на конференции в г. Сыктывкар (Тимошина, Иванова, 2023).

Геохимия органического вещества горючих сланцев

Все изученные образцы обогащены ОВ – C_{org} составляет 20,7–37,8% на породу (табл. 2). Согласно изотопному составу углерода ($\delta^{13}C \geq -27\text{‰}$ – табл. 2, рис. 2), органическое вещество является террагенным (Конторович и др., 1986). Вместе с тем, по данным пиролиза (табл. 2, рис. 2) образцы относятся к слабо зрелому керогену типа II ($T_{max} < 405\text{ °C}$, $534 < HI < 682\text{ мг УВ/г } C_{org}$) (Тиссо, Вельте 1981; Лопатин, Емец, 1987). Высокий водородный индекс HI (кероген типа II – аквагенный морской) не соответствует изотопному составу (кероген типа III – террагенный).

Такая же картина несоответствия пиролитических и изотопных характеристик, обнаруженная в сланцах Кимериджской глинистой формации Великобритании и Волго-Печорской сланцевой провинции, связывалась со значительным вкладом осерненных углеводов в структуру керогена, которые приводят к утяжелению изотопного состава углерода (Van Kaam-Peters et al., 1998;

Образец	Локализация	Возраст	Пласт и пачка	Палеонтологическая зона
1	Обнажение на берегу Волги у пос. Новокашпирский	K_1	Пограничный волжско-рязанский	
2	Обнажение на берегу Волги у пос. Новокашпирский	K_1	Пограничный волжско-рязанский	
3	Шахта Новокашпирского рудника	J_3V_2	Пласт 1	<i>Dorsoplanites panderi</i>
4	Обнажение на берегу Волги у пос. Новокашпирский	J_3V_2	Пласт 1	<i>Dorsoplanites panderi</i>
5	Обнажение на берегу Волги у пос. Новокашпирский	J_3V_2	Пласт 2, пачка 1	<i>Dorsoplanites panderi</i>
6	Шахта Новокашпирского рудника	J_3V_2	Пласт 2, пачка 1	<i>Dorsoplanites panderi</i>
7	Шахта Новокашпирского рудника	J_3V_2	Пласт 2, пачка 2	<i>Dorsoplanites panderi</i>
8	Шахта Новокашпирского рудника	J_3V_2	Пласт 2, пачка 3	<i>Dorsoplanites panderi</i>

Табл. 1. Изученные образцы Кашпирского месторождения горючих сланцев

Образец	$C_{орг}$	Пиролиз				$\delta^{13}C$	$b_{хл}$	β	Групповой состав, % на $b_{хл}$			
		S1	S2	HI	T_{max}				насыщенные УВ	аромати- ческие УВ	смолы	асфальтены
1	36,5	0,2	220	602	401	-23,1	0,195	0,4	3,2	5,2	81,1	10,6
2	37,8	0,1	229	605	400	-22,8	0,169	0,3	4,8	4,0	75,2	16,0
3	24,0	0,3	156	649	392	-20,2	0,283	0,8	2,6	5,3	69,1	23,0
4	29,3	0,6	170	581	399	-21,7	0,454	1,1	1,6	3,6	62,4	32,4
5	20,7	0,2	110	534	404	-22,8	0,276	0,9	1,8	6,8	83,6	7,8
6	34,7	0,7	237	682	397	-21,2	0,394	0,8	1,9	5,9	77,5	14,8
7	21,9	0,5	126	574	402	-22,3	0,378	1,2	2,8	3,4	74,6	19,3
8	22,8	0,2	130	571	402	-21,9	0,248	0,8	2,6	3,9	79,9	13,6

Табл. 2. Концентрации, пиролитические и изотопные характеристики органического углерода, концентрации и групповой состав битумоидов. Примечание: $C_{орг}$ – концентрация органического углерода в % на породу; S1 – количество свободных углеводородов (УВ), мг УВ/г породы; S2 – количество УВ, полученных в процессе крекинга керогена, мг УВ/г породы; HI – водородный индекс ($S2/C_{орг} \times 100$), мг УВ/г $C_{орг}$; T_{max} – температура (°C) максимального выхода УВ пика S2 в процессе крекинга керогена; $\delta^{13}C$ – изотопный состав $C_{орг}$, ‰; $b_{хл}$ – концентрация экстрагируемых хлороформом битумоидов в % на породу; β – битумоидный коэффициент, процентное содержание $b_{хл}$ по сравнению с $C_{орг}$

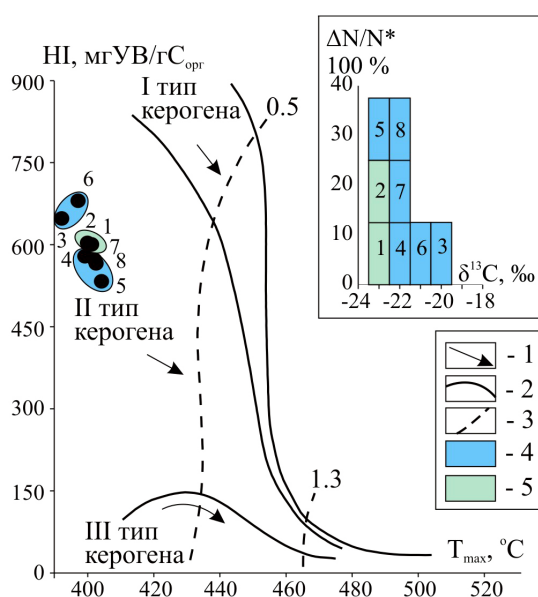


Рис. 2. Диаграмма HI– T_{max} и гистограмма изотопного состава углерода для органического углерода горючих сланцев Каширского месторождения: 1 – направленность изменений величин HI и T_{max} в катагенезе, 2 – линии, ограничивающие максимальные значения водородного индекса для трех типов органического вещества (I – аквагенного озерного, II – аквагенного морского, III – террагенного, связанного с высшей наземной растительностью), 3 – изолинии R_{v1}^0 , ограничивающие главную зону нефтеобразования; 4 – верхнеюрские образцы аммонитовой зоны *Dorsoplanites panderi*, 5 – меловые образцы переходной зоны между волжским и рязанским ярусами; номера образцов соответствует таблицам)

Бушнев, Смолева, 2011). Вместе с тем, подобная противоречивость результатов изотопного и пиролитического анализов отмечалась в слабо зрелом ОВ разного возраста: в кайнозойских бурых углях и глинах Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна (Тимошина, Фомин, 2020) и в девонских бурых углях Барзасского месторождения Кузбасса (Тимошина и др., 2024), в которых, судя по составу асфальтенов (Борисова, Тимошина, 2021) и керогена (Тимошина и др., 2024), не было вклада осерненных углеводов. Возможно, еще одной причиной подобных несоответствий изотопных и пиролитических

характеристик может быть низкий уровень катагенетической преобразованности ОВ.

Соотношение концентраций нерастворимого остатка (н.о.) и $C_{орг}$, концентраций $C_{орг}$ и водородного индекса HI (рис. 3) присуще автохтонному ОВ, которое относится к типу II, сохранившему генерационный потенциал. Корреляции изотопного состава $C_{орг}$ с концентрациями н.о. и $C_{орг}$ с пиролитическими характеристиками (T_{max} , HI) (рис. 3), возможно, отражают как специфику исходного ОВ, так и ранние процессы зрелости. Для достоверной оценки коэффициентов корреляции образцов слишком мало, однако тенденции довольно отчетливые и соответствуют представленным в работах (Van Kaam-Peters et al., 1998; Бушнев, Смолева, 2011), что указывает на значительный вклад осерненных углеводов в структуру керогена. В то же время не исключено, что повышение $C_{орг}$ и HI, сопровождающееся увеличением $\delta^{13}C$, характерно для слабо зрелого аквагенного ОВ, поскольку живое морское вещество изотопно тяжелее континентального, или наоборот, отражает большую примесь континентального ОВ в более обогащенных $C_{орг}$ образцах. Судя по соотношению T_{max} и $\delta^{13}C$, ранние процессы созревания ОВ могут сопровождаться снижением $\delta^{13}C$.

На многих графиках нижнемеловые образцы №№ 1, 2 лежат в основном в стороне от общего тренда. Они больше обогащены $C_{орг}$, имеют наиболее низкие $\delta^{13}C$. Отклоняется и образец № 3, имеющий литологический состав мергеля и наиболее высокое значение $\delta^{13}C$: вероятно, в более обогащенных карбонатом осадках накапливается более обогащенное ^{13}C ОВ, и картина сохраняется в наименее зрелых образцах (рис. 3).

Горючие сланцы обогащены битумоидами $b_{хл}$, причем обогащенность верхнеюрских образцов зоны *Dorsoplanites panderi* выше (0,276–0,454% на породу), чем нижнемеловых из переходной части между волжским и рязанским ярусами (0,169 и 0,195% на породу) (табл. 2). Все битумоиды автохтонные (битумоидный коэффициент $\beta < 5\%$). Соотношение $b_{хл}$ и $C_{орг}$ характерно для автохтонного битумоида (рис. 4). Нижнемеловые образцы №№ 1, 2 на графике $C_{орг} - b_{хл}$ отклоняются от образцов зоны *Dorsoplanites panderi*, но для графика $C_{орг} - \beta$ вписываются в общий тренд. Автохтонность битумоидов коллекции

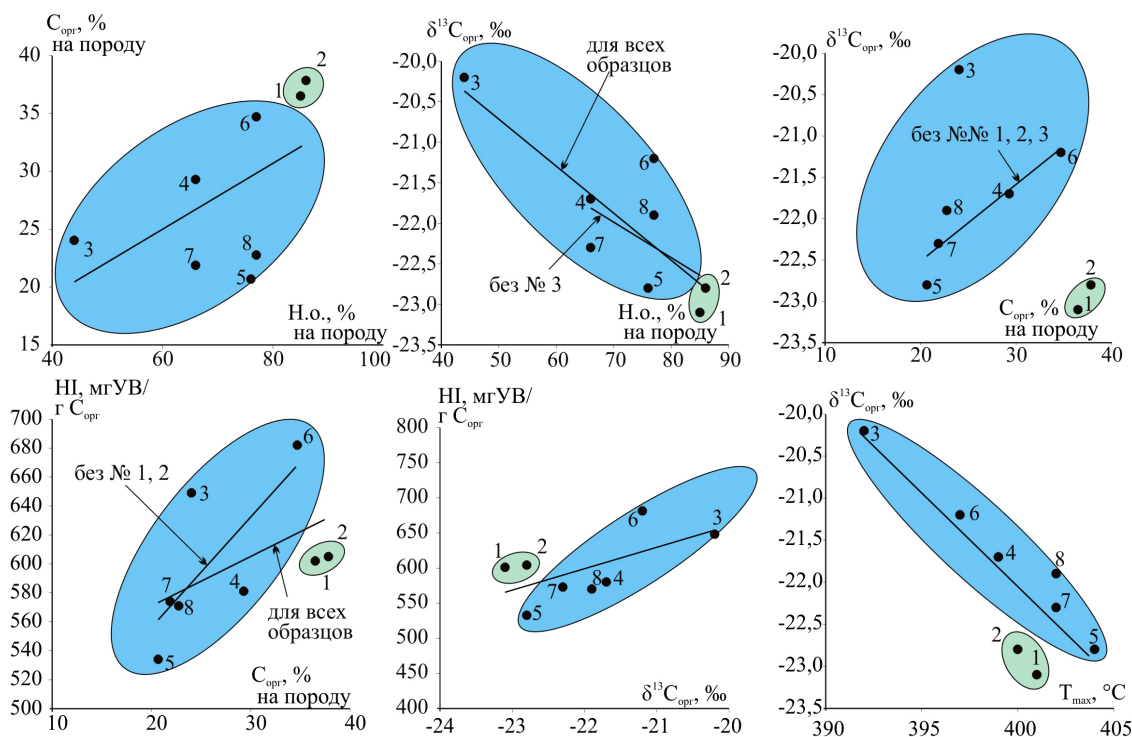


Рис. 3. Соотношение концентраций нерастворимого остатка (н.о.), концентраций (C_{org}), изотопных ($\delta^{13}C$) и пиролитических (HI , T_{max}) характеристик органического углерода горючих сланцев Кашпирского месторождения (условные обозначения см. на рис. 2)

позволяет распространить выводы по их геохимическому изучению на вмещающие толщи.

Преобладающим компонентом в битумоидах всех образцов являются смолы (62,4–83,6% на битумоид) (табл. 2). На втором месте концентрации асфальтенов – 7,8–32,4%. Сумма углеводородов (УВ) не превышает 9%, насыщенных УВ в основном меньше, чем ароматических – 1,6–4,8% против 3,4–6,8% (табл. 2), лишь в обр. № 2 насыщенных УВ несколько больше, чем ароматических. Чем больше концентрация битумоидов, тем выше в них доля асфальтенов и меньше доля углеводородов и смол. В целом групповой состав битумоидов соответствует ОВ в самом начале катагенеза.

Распределение нормальных алканов демонстрирует резкое преобладание нечетных углеводородов (табл. 3, рис. 5), что свойственно слабо зрелому террагенному ОВ (коэффициент нечетности $CPI \geq 1,7$), как и все остальные параметры – максимумы на nC_{27} и на nC_{29} , $nC_{27}/nC_{17} \geq 5,7$. Только высокие концентрации фитана по сравнению

с пристаном свойственны аквагенному ОВ и свидетельствуют о восстановительных условиях его накопления (табл. 3, рис. 5).

Фитан значительно превышает по концентрации все остальные ациклические изопреноиды, в битумоидах №№ 3 и 4 его концентрации заметно ниже (рис. 6), но и в этих образцах фитан доминирует (табл. 3).

Отношения Pr/nC_{17} и Ph/nC_{18} в основном высокие (половина значений ≥ 1) и указывают на низкую зрелость или на возможные процессы биodeградации (табл. 3), но, судя по $nC_{18}/nC_{31} < 1$ (Ficken et al., 2000; Affouri, Sahraoui, 2017), бактериальный вклад был невелик, следовательно, главной причиной является низкая зрелость ОВ и изобилие фитопланктона в фотическом слое бассейна накопления материнского ОВ (Volkman et al., 2015).

В битумоиде № 4 присутствуют необычные максимумы на iC_{22} и iC_{24} , меньшие, но сопоставимые с фитаном (рис. 5). Высокие концентрации ациклических изопреноидов состава $> C_{20}$ могут указывать на значительный вклад археа в исходное живое вещество (Peters et al., 2007), но могут быть связаны и со слабой зрелостью террагенного компонента керогена при довольно высоких концентрациях ОВ. Параметр $P_{aq} = (nC_{23} + nC_{25}) / (nC_{23} + nC_{25} + nC_{29} + nC_{31})$ (Ficken et al., 2000) довольно высокий (в основном 0,5, табл. 3) и свидетельствует о высоком вкладе подводных растений. Снижение P_{aq} в мергеле до $< 0,4$ указывает на вклад растений с надводной частью (Ficken et al., 2000), вероятно, в лагуне. Более высокие значения во всех образцах P_{wax} (Zheng et al., 2007), чем P_{aq} , указывают на значительную примесь наземных растений в источнике ОВ (Coolen, Orsi, 2015; Бушнев и др., 2017 и др.), в которых, судя по высоким значениям nC_{27}/nC_{31} (1,1–2,6), преобладало ОВ древесных растений по сравнению с травами (Affouri, Sahraoui, 2017). Следовательно, накопление ОВ

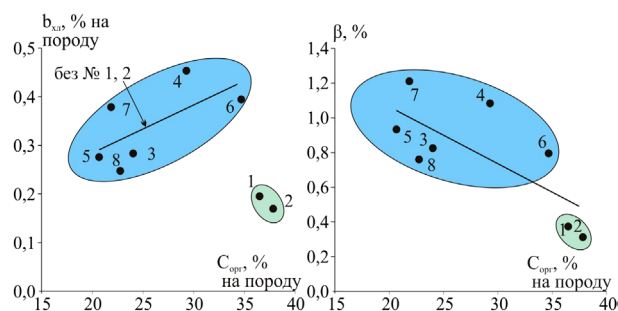


Рис. 4. Взаимосвязь битуминологических характеристик (b_{cl} – концентрация битумоида, β – его процент в ОВ) и содержаний органического углерода (C_{org}), в горючих сланцах Кашпирского месторождения (условные обозначения на рис. 2)

Образец	Максимум в <i>n</i> -алканах	nC_{27}/nC_{17}	CPI	nC_{27}/nC_{31}	P_{aq}	P_{wax}	nC_{18}/nC_{31}	Максимум в <i>изо</i> -алканах	Pr/ Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
1	C ₂₇	53,3	2,4	2,6	0,5	0,6	0,2	C ₂₀	0,1	0,8	2,7
2	C ₂₇	23,9	1,7	2,1	0,5	0,6	0,3	C ₂₀	0,1	0,5	1,9
3	C ₂₉	26,3	2,6	1,1	0,4	0,7	0,3	C ₂₀	0,1	0,4	0,6
4	C ₂₉	17,5	2,5	1,6	0,5	0,7	0,1	C ₂₀	0,5	1,0	1,5
5	C ₂₉	5,7	2,0	1,2	0,5	0,6	0,7	C ₂₀	0,1	0,8	2,0
6	C ₂₉	10,8	2,9	1,2	0,5	0,6	0,5	C ₂₀	0,1	0,6	1,8
7	C ₂₇	5,9	2,1	1,4	0,5	0,6	0,6	C ₂₀	0,2	0,6	1,1
8	C ₂₇	12,5	2,7	1,4	0,5	0,6	0,5	C ₂₀	0,1	0,5	1,0

Табл. 3. Характеристики ациклических углеводородов-биомаркеров. Примечание: $CPI = [nC_{23} + 2(nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) + nC_{33}] / 2(nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})$; $P_{aq} = (nC_{23} + nC_{25}) / (nC_{23} + nC_{25} + nC_{29} + nC_{31})$; $P_{wax} = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})$

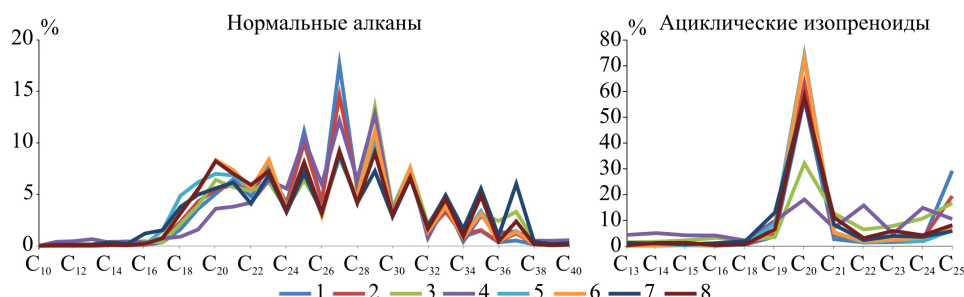


Рис. 5. Распределение нормальных алканов и ациклических изопреноидов в битумоидах горючих сланцев Кашпирского месторождения (номера образцов соответствуют таблицам)

происходило в обстановках морского бассейна, однако значительная примесь террагенного ОВ ($nC_{27}/nC_{17} > 5$, $P_{wax} > P_{aq}$, $nC_{27}/nC_{31} > 1$) указывает на близость береговой линии. Судя по отношению nC_{27}/nC_{31} (> 2), образцы №№ 1, 2 более обогащены компонентами источников ОВ, представленных древесной растительностью.

Соотношение параметров ациклических УВ с характеристиками $C_{орг}$ и битумоидов (рис. 6) соответствуют автохтонным битумоидам низкой зрелости, причем более обогащенные $C_{орг}$ образцы содержат битумоиды, более обогащенные высокомолекулярными террагенными УВ (выше nC_{27}/nC_{17}). Чем ниже зрелость ОВ (судя по увеличению CPI, характеристики террагенной части ОВ), тем выше его генерационный потенциал (прямо пропорциональная зависимость НН и CPI). Судя по графику $b_{кл} - nC_{27}/nC_{17}$ (рис. 6) в образцах с большей террагенной примесью отмечается меньший выход битумоида.

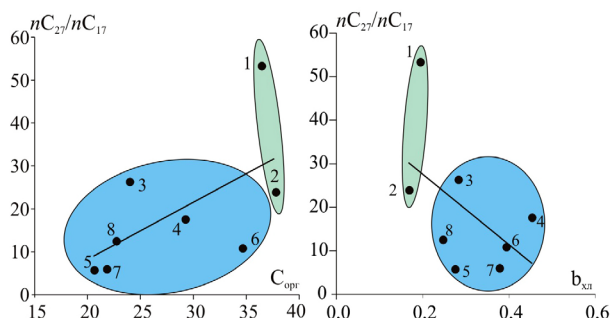


Рис. 6. Взаимосвязь параметров ациклических углеводородов-биомаркеров (nC_{27}/nC_{17}) с содержаниями органического углерода ($C_{орг}$, % на породе) и битумоида ($b_{кл}$, % на породе) в горючих сланцах Кашпирского месторождения (условные обозначения на рис. 2)

В битумоиде № 8 обнаружены в небольших, но идентифицируемых количествах четные гомологи 3-, 7-диметилалканов (рис. 7). В остальных битумоидах эти соединения тоже присутствуют, но в меньших количествах. Ранее эти соединения были идентифицированы как 2-, 7-диметилалканы в докембрийском ОВ Восточной Сибири (Каширцев и др., 2009, 2017; Парфенова, Суслова, 2019; Тимошина, Болдушевская, 2020), но в дальнейшем при изучении нескольких гомологических рядов диметилалканов разновозрастного (от докембрия до современных осадков) ОВ все гомологи этого ряда были переопределены как 3-, 7-диметилалканы (Каширцев и др., 2021). Авторы работы (Каширцев и др., 2021) предполагают, что предшественниками 3-, 7-диметилалканов могли быть липиды эубактерий.

Отсутствие типичных пиков стеранов и терпанов или очень низкие их концентрации, наличие биогопанов и гопенов характерно для слабо зрелого ОВ (Каширцев и др., 2008, 2010, 2012; Тимошина, Фомин, 2020 и др.). Ранее в исследованиях ОВ Кашпирского месторождения были идентифицированы $\alpha\alpha$ -стераны и в меньших количествах $\beta\alpha$ -стераны, в гопановых УВ отмечено преобладание биогопанов C_{31-35} и моретанов C_{29-30} (Бушнев, Бурдельная, 2008). В образцах изучаемой коллекции $\beta\alpha$ -стеранов не найдено. Вероятно, обстановки в диагенезе были иными, чем для образцов, изученных в работе (Бушнев, Бурдельная, 2008). Идентифицированы $\alpha\alpha$ -стераны 20R (рис. 8), согласно их распределению ОВ аммонитовой зоны принадлежит обстановкам открытого моря, а ОВ нижнемеловых сланцев – к мелководно- и прибрежно-морским. Как и в работе (Бушнев, Бурдельная, 2008), вверх по разрезу нарастает доля стеранов C_{29} (C_{29}/C_{27} изменяется от 0,4–0,5 в нижней части до 1,2–1,5 в меловых образцах), источником которых является высшая наземная

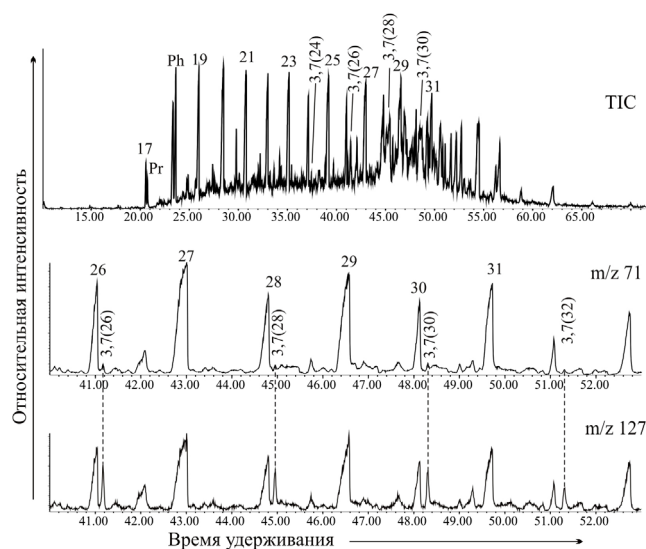


Рис. 7. Хроматограмма по общему ионному току (TIC) и масс-фрагментограммы по m/z 71 и m/z 127 в битумоиде образца № 8 (17–31 – пики n -алканов, Pr и Ph – пристан и фитан, 3,7(24)–3,7(32) – пики 3-,7-диметилалканов)

растительность. В исследовании (Бушнев, Бурдельная, 2008) не упоминалось присутствие стеренов в кашпирских сланцах. В возрастном аналоге кашпирских сланцев – слабо зрелом ОБ волжского яруса – в низовьях р. Оленек были обнаружены диастерены, появление которых связывалось с аноксидными условиями при бактериальной переработке планктонного ОБ в диагенезе, о наличии регулярных стеренов не сообщалось (Каширцев и др., 2020). Также стерены и диастерены были обнаружены в слабо зрелых девонских углях Тимана (Бушнев и др., 2024). В изученных в настоящей работе образцах отмечено наличие стеренов. Найдены также некоторые соединения диастеренов (рис. 9), аналогичные работе (Каширцев и др., 2020), указывающие на обстановки аноксии в процессах диагенеза ОБ изученных сланцев.

Среди гопаанов ОБ (рис. 10) доминируют биогопаны $17\beta(H), 21\beta(H)$, причем биогопаны C_{27} , C_{31} , C_{32} и C_{30} элюирующийся совместно с моретаном C_{31} , видны даже на TIC. Из гопаанов $17\alpha(H), 21\beta(H)$ обнаружены трисноргопан C_{27} (Tm), адиянган C_{29} , гопаан C_{30} и гомогопан C_{31} 22S (в битумоидах №№ 1, 2, 5, 6, 8) и 22R. В гомогопанах C_{31} соотношение $22S/(22S+22R) \ll 0,5$ (0,05–0,12) – характерное для слабо зрелого битумоида (Peters, Moldowan, 1993). Также идентифицированы в меньших количествах моретаны $17\beta(H), 21\alpha(H)$. Наиболее обильны отмечающиеся даже на TIC моретаны C_{30} и C_{31} , элюирующийся совместно с биогопаном C_{30} , обнаружены и моретаны C_{29} и C_{32} (22S и 22R).

Кроме того, обнаружены гопены $17(21) C_{27}$, C_{30} и $13(18) C_{30}$, C_{31} , которые ранее находили в слабо зрелом палеогеновом ОБ юга Западной Сибири, имеющем как террагенные, так и аквагенные признаки (Каширцев и др., 2008). Гопены в кашпирских сланцах имели при первом анализе (03 июля 2021 г.) довольно высокие концентрации, гопены $17(21) C_{27}$ и C_{30} отчетливо видны даже на TIC, где гоп-17(21)-ен C_{30} составлял максимум нефтяного горба (рис. 10).

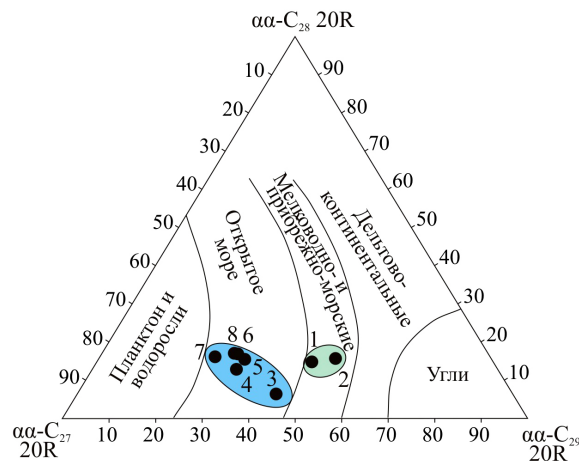


Рис. 8. Тригонограмма биостеранов в битумоидах ОБ горючих сланцев Кашпирского месторождения (условные обозначения на рис. 1), интерпретация палеобстановок и типа материнского ОБ согласно (Huang, Meinschein, 1979)

Однако при повторном анализе через 2 месяца (21 сентября 2021 г.) пики уменьшились или пропали, а при недавнем анализе (06 февраля 2024 г.) они уже не обнаруживались, зато постепенно повышались пики гопаанов, в особенности моретана C_{30} и гомогопана C_{31} 22R, которые становятся к 06 февраля 2024 г. наиболее высокими. Видимо, гопены устойчивы при консервации автохтонного битумоида в породе, а после дробления и экстракции (т.е. искусственного перевода битумоида в фазу макронафты) постепенно насыщаются водородом

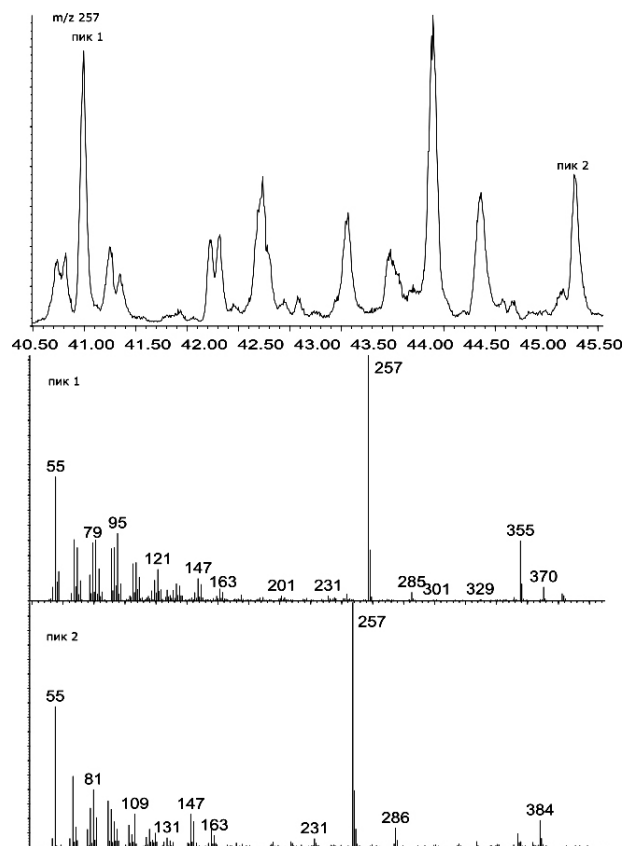


Рис. 9. Масс-фрагментограмма по m/z 257 и масс-спектры 20S-10 α -диахолестен-13(17)-ена $C_{27}H_{46}$ (пик 1) и 20R-10 β -24-этилдихолестен-13(17)-ена $C_{29}H_{50}$ (пик 2) в образце № 4

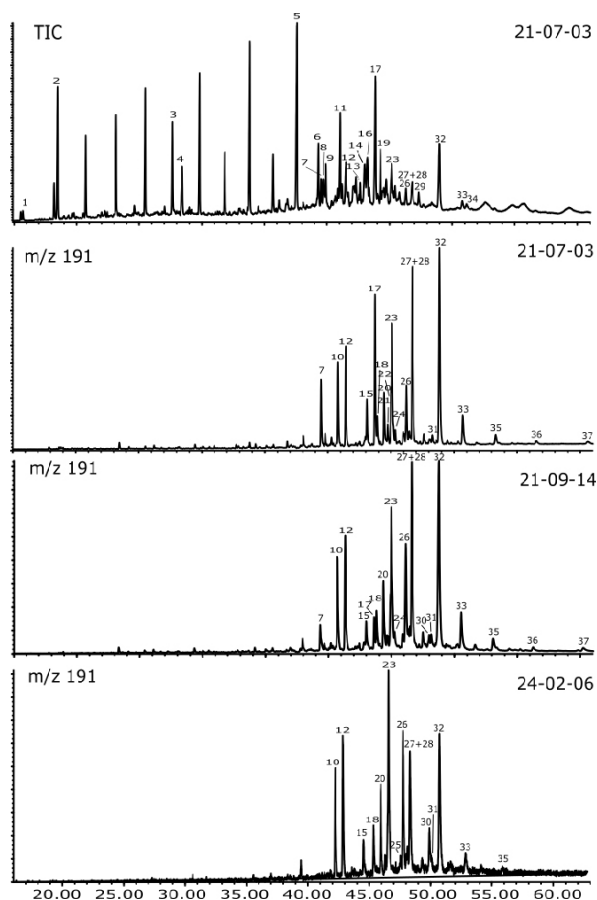


Рис. 10. Хроматограмма и снятые в разное время масс-хроматограммы по m/z 191 в обр. № 1, расшифровка пиков соединений в табл. 4

или окисляются в процессе хранения. Вырос также пик гомоморетана $C_{32}S$, который стал превышать гомоморетан $C_{32}R$: вероятно, в фазе макронепти происходит перераспределение моретанов. Предположения требуют дальнейшего осмысления и проверки, однако один вывод бесспорный – необходимо проводить геохимические исследования сразу после экстракции, иначе многие соединения будут потеряны.

Соединения ароматической фракции идентифицируются плохо: вероятно, моно- и триароматические стероиды еще не сформировались, а дибензотиофена слишком мало. Уверенно определяются на масс-хроматограммах фенантрены и метилдибензотиофены (рис. 11).

Во всех образцах в метилдибензотиофенах доминируют 1-метилдибензотиофены (1MDBT), и аквагенное «V»-образное распределение метилдибензотиофенов (Radke et al., 1982, 1986; Schou, Muhr, 1988) отмечается во всех образцах.

Во всех образцах отмечается наличие ретена по m/z 219 и 234 (рис. 11). Ретен является индикатором хвойных растений (Otto, Simoneit, 2001), но обнаружен как в континентальных отложениях (Каширцев и др., 2018а и др.), так и в докембрийских (Каширцев и др., 2018б), в которых его источником считаются некоторые виды фитопланктона (Zhang et al., 2001). В отложениях, сформированных после выхода растений на сушу, следует предпочесть континентальное происхождение ретена, и его наличие в изученных кашпирских образцах свидетельствует о близости береговой линии в бассейне накопления ОБ.

Номер пика	Формула	Углеводород
1	$C_{19}H_{40}$	пристан
2	$C_{20}H_{42}$	фитан
3	$C_{22}H_{46}$	<i>n</i> -алкан C_{22}
4	$C_{26}H_{54}$	2,6,10,15,19-пентаметилэйкозан (Volkman, 2015)
5	$C_{27}H_{56}$	<i>n</i> -алкан C_{27}
6	$C_{28}H_{58}$	<i>n</i> -алкан C_{28}
7	$C_{27}H_{44}$	22,29,30-трисноргопен 17(21) C_{27} (Каширцев и др., 2008)
8	$C_{27}H_{46}$	холест-4-ен
9	$C_{27}H_{48}$	20R-17 α -холестан
10	$C_{27}H_{46}$	17 α (H),21 β (H)-трисноргопан (Tm)
11	$C_{29}H_{60}$	<i>n</i> -алкан C_{29}
12	$C_{27}H_{46}$	17 β 21 β -гопан C_{27}
13	$C_{30}H_{62}$	<i>n</i> -алкан C_{30}
14	$C_{29}H_{50}$	стигмастен
15	$C_{29}H_{50}$	17 α (H),21 β (H)-норгопан C_{29} (адиантан)
16	$C_{29}H_{52}$	20R-17 α -этилхолестан
17	$C_{30}H_{50}$	гоп-17(21)-ен C_{30} (Каширцев и др., 2008)
18	$C_{29}H_{50}$	норморетан C_{29}
19	$C_{31}H_{64}$	<i>n</i> -алкан C_{31}
20	$C_{30}H_{52}$	17 α (H),21 β (H)-гопан C_{30}
21	$C_{30}H_{50}$	неогоп-13(18)-ен C_{30} (Volkman, 2015, Каширцев и др., 2008, 2020)
22	$C_{29}H_{50}$	17 β 21 β -гопан C_{29}
23	$C_{30}H_{52}$	17 β (H),21 α (H)-моретан C_{30}
24	$C_{31}H_{52}$	гомогопен C_{31} (Volkman, 2015, Каширцев и др., 2020)
25	$C_{31}H_{54}$	17 α (H),21 β (H)-гомогопан C_{31} (22S)
26	$C_{31}H_{54}$	17 α (H),21 β (H)-гомогопан C_{31} (22R)
27	$C_{30}H_{52}$	17 β 21 β -гопан C_{30}
28	$C_{31}H_{54}$	17 β (H),21 α (H)-гомоморетан C_{31}
29	$C_{32}H_{66}$	<i>n</i> -алкан C_{32}
30	$C_{32}H_{56}$	17 β (H),21 α (H)-гомоморетан C_{32} (22S)
31	$C_{32}H_{56}$	17 β (H),21 α (H)-гомоморетан C_{32} (22R)
32	$C_{31}H_{54}$	17 β 21 β -гомогопан C_{31}
33	$C_{32}H_{56}$	17 β 21 β -гомогопан C_{32}
34	$C_{33}H_{68}$	<i>n</i> -алкан C_{33}
35	$C_{33}H_{58}$	17 β 21 β -гомогопан C_{33}
36	$C_{34}H_{60}$	17 β 21 β -гомогопан C_{34}
37	$C_{35}H_{62}$	17 β 21 β -гомогопан C_{35}

Табл. 4. Идентификация ациклических углеводородов, стерео-нов и гопаноидов на TIC и масс-хроматограммах по m/z 191 рис. 10

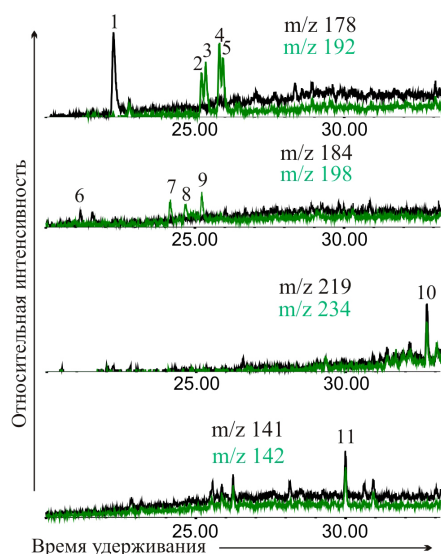


Рис. 11. Масс-хроматограммы по m/z 178 и 192 (1 – фенантрен, 2 – 3-метилфенантрен, 3 – 2-метилфенантрен, 4 – 9-метилфенантрен, 5 – 1-метилфенантрен), по m/z 184 и 198 (6 – дибензотиофен, 7 – 4-метилдибензотиофен, 8 – 2+3-метилдибензотиофены, 9 – 1-метилдибензотиофен), по m/z 219 и 234 (10 – ретен), по m/z 141 и 142 (11 – длинноцепочечные алкилнафталины) в обр. № 1

Однако его концентрации невелики, и имеется наложение каких-то других соединений в точке выхода ретена. Вместе с тем на масс-хроматограммах по m/z 141 и 142 (рис. 11) идентифицированы длинноцепочечные алкилнафталины (Peters, Moldowan, 1993, Peters et al., 2007) источником которых могли быть морские водоросли *Gloeocapsomorpha prisca* (Douglas et al., 1991; Peters, Moldowan, 1993).

Производные изорениератена – индикаторы специфической биоты Chlorobiaceae, обитающей в достигающих фотического слоя зонах аноксии палеобассейнов (Summons, Powell, 1986, Бушнев, 2022) – были найдены в кашпирских образцах (Бушнев, Бурдельная, 2008). В настоящей работе в изученных кашпирских образцах также найдены некоторые из этих соединений (рис. 12). Они подтверждают, что процессы аноксии в воде и в осадке (учитывая находки диастеренов) периодически существовали, хотя, вероятно, исследуемые образцы находились ближе к береговой линии, чем изученные в работе (Бушнев, Бурдельная, 2008).

Оценка катагенетической превращенности по отношению метилдибензотиофенов $MDR = 4MDBT/1MDBT$ (Чахмахчев и др., 2005) и по отношению метилфенантронов $MPI-1 = 1,5(2MP+3MP)/(P+1MP+9MP)$ (Radke et al., 1982) почти совпадает, большинство битумоидов соответствуют грациям протокатагенеза (ПК), повышение наблюдается только в нижнемеловых образцах №№ 1 ($MDR = 1,0$, $MPI-1 = 0,6$) и 2 ($MPI-1 = 0,9$), возможно, это повышение связано не с катагенезом, а с большей обогащенностью террагенным ОБ.

На рис. 13 показаны корреляции двух ароматических параметров ($4MDBT/P$, $MPI-1$) с выходом битумоида в % на ОБ (β). Связь $4MDBT/P$ с нарастанием продукции битумоида может отражать процесс раннего катагенеза, когда постепенно нарастает доля фенантрена по сравнению с $4MDBT$, однако повышение $4MDBT$

характерно и для повышения террагенного вклада в ОБ (Radke et al., 1986). Слабая обратная связь β с $MPI-1$ непонятна – должна быть прямая связь. По-видимому, в слабо зрелом ОБ параметр $MPI-1$ зависит от генетического типа ОБ.

Связи параметров ароматической фракции и ациклических насыщенных УВ представлены на рис. 14. Нарастание катагенетических параметров MDR , $MPI-1$ при увеличении отношения nC_{27}/nC_{17} , очевидно, не может быть связано с катагенезом и, вероятно, отражает различную обогащенность ОБ террагенными компонентами. С обогащенностью террагенным ОБ может быть связана и обратная зависимость $4MDBT/P$ и Pr/Ph . По-видимому, соотношения на рис. 13 и 14 демонстрируют различия между нижнемеловыми и верхнеюрскими образцами по концентрации вклада наземной растительности.

Заключение

Выполненные исследования позволяют определить следующие основные геохимические характеристики органического вещества изученных образцов Кашпирского месторождения.

- Все изученные образцы толщи обогащены C_{org} (20,7–37,8% на породу) и автохтонным ($\beta < 2\%$, сумма УВ $< 9\%$ на $b_{кл}$) битумоидом (0,169–0,454% на породу).

- Органическое вещество по ряду признаков может быть отнесено к аквагенному (в пиролитических характеристиках $HI > 500$ мг УВ/г C_{org} , $Pr/Ph \leq 0,5$, характерные для обилия фитопланктона в бассейне накопления ОБ высокие отношения Ph/nC_{18} , распределение $\alpha\alpha$ -стеранов $20R$ с $C_{29}/C_{27} \leq 1,5$, «V»-образное распределение метилдибензотиофенов, присутствие длинноцепочечных алкилнафталинов – индикатора морских водорослей *Gloeocapsomorpha prisca*), следовательно, накопление ОБ происходило в морском бассейне.

- В то же время, по ряду признаков ОБ может быть отнесено к террагенному ($\delta^{13}C_{org} > -24\%$, $nC_{27}/nC_{17} > 5$, $P_{wax} > P_{aq}$, присутствие ретена – индикатора хвойных растений), следовательно, накопление ОБ происходило в морском бассейне близ береговой линии.

- В битумоидах обнаружены 3,7-диметилалканы, предшественниками которых могли быть липиды эубактерий.

- В одном из битумоидов аммонитовой зоны *Dorsoplanites panderi* ациклические изопреноиды имеют дополнительные максимумы на $i-C_{22}$ и $i-C_{24}$, возможно, из-за значительного вклада организмов домена археа в исходное живое вещество.

- Судя по концентрациям и изотопному составу C_{org} , по наличию в битумоидах некоторых производных изорениератена, наличию диастеренов в бассейне седиментации, вероятно периодически возникали зоны аноксии в осадке и в воде, достигавшие фотической зоны.

- ОБ катагенетически слабо зрелое (низкие T_{max} в пироллизе, в ациклических алканах высокие отношения CPI , Pr/nC_{17} и Ph/nC_{18} , отсутствие изо- и диастеренов, присутствие стеренов, низкие концентрации или отсутствие типичных терпанов, присутствие биогпанов и гопенов, соотношение гомогпанов $C_{31} 22S/(22S+22R) < 0,5$, низкие отношения MDR и $MPI-1$, в основном отсутствуют (еще не образовались) моно- и триароматические стероиды).

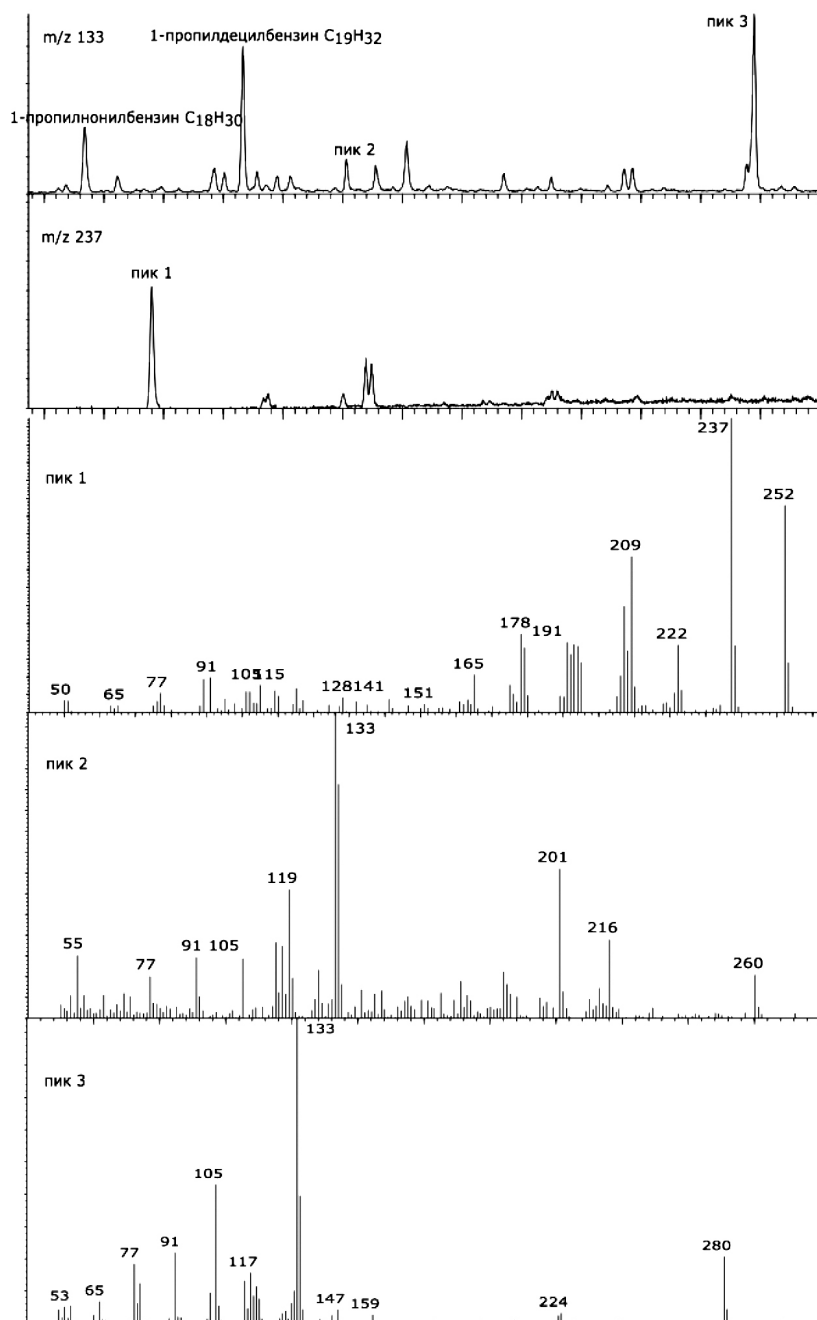


Рис. 12. Масс-фрагментограммы по m/z 133 и 237; масс-спектры арилкаротиноидов: бициклических C₁₉H₂₄ и C₂₁H₂₈ (пик 1 и пик 3) и моноароматического арилизопреноида C₁₉H₃₂ (пик 2) в образце №4

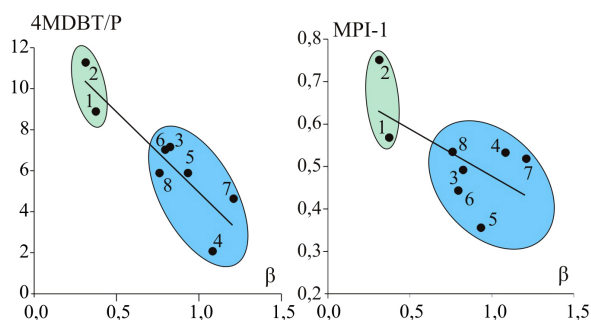


Рис. 13. Взаимосвязь параметров ароматической фракции (4MDBT/P – отношение 4-метилдизбензотиофена к фенантрено; MPI-1 = 1,5(2MP+3MP)/(P+1MP+9MP) – отношение суммы 2- и 3-метилфенантронов к сумме фенантрена и 1- и 9-метилфенантронов) с битумоидным коэффициентом (β , %) в горючих сланцах Каширского месторождения (условные обозначения см. на рис. 2)

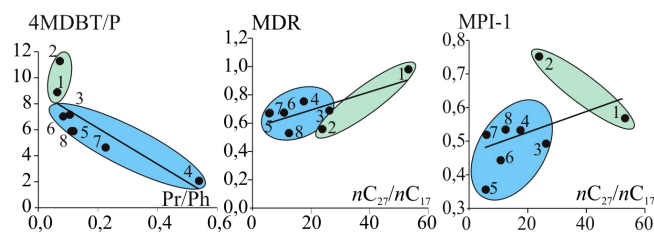


Рис. 14. Взаимосвязь параметров ароматической фракции (4MDBT/P – отношение 4-метилдизбензотиофена к фенантрено; MDR = 4MDBT/1MDBT – отношение 4-метилдизбензотиофена к 1-метилдизбензотиофено; MPI-1 = 1,5(2MP+3MP)/(P+1MP+9MP) – отношение суммы 2- и 3-метилфенантронов к сумме фенантрена и 1- и 9-метилфенантронов) с параметрами ациклических углеводородов-биомаркеров (nC_{27}/nC_{17} , Pr/Ph) в битумоидах из горючих сланцев Каширского месторождения (условные обозначения см. на рис. 2)

• Гопены в слабо зрелом ОВ устойчивы при консервации в породах, а после дробления и экстракции (переведения в фазу макронафты) постепенно насыщаются водородом или окисляются, поэтому геохимические исследования надо проводить сразу после экстракции, чтобы не потерять часть соединений.

• Изученные в работе верхнеюрские горючие сланцы из аммонитовой зоны *Dorsoplantites panderi* по сравнению с нижнемеловыми горючими сланцами из переходной зоны между волжским и рязанским ярусами менее обогащены $C_{оп}$, более обогащены битумоидом и имеют более высокий β , имеют меньшие отношения nC_{27}/nC_{17} , nC_{27}/nC_{31} в ациклических биомаркерах, менее обогащены биостеранами C_{29} , имеют более низкие 4MDBT/P в ароматической фракции; они, по-видимому, содержат меньше террагенных компонентов.

Особенности в характеристиках (аквагенность по пиролитическим данным, по распределению метилдибензотиофенов, ациклических изопреноидов, биостеранов, присутствию биомаркеров морских водорослей *Gloeosarcinomorpha grisea* и террагенность по изотопному анализу, распределению *n*-алканов, присутствию биомаркера хвойных растений), вероятно, связаны с возрастной спецификой в основном аквагенного верхнеюрского и нижнемелового ОВ, с его палеогеографическим расположением, обусловившим некоторый вклад террагенного ОВ, с периодически возникавшей аноксией в осадке и в воде палеобассейна, в том числе в фотической зоне (по наличию диастеренов и некоторых производных изорениератена) и с низкой катагенетической зрелостью при довольно высоких концентрациях.

Благодарности

Авторы благодарят О.С. Дзюбу за предоставление коллекции пород Кашпирского месторождения для геохимических исследований и за палеонтологические консультации.

Авторы выражают большую благодарность анонимным рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали улучшению работы.

Литература

- Борисова Л.С., Фурсенко Е.А., Костырева Е.А., Тимошина И.Д. (2019). Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и нефтяных. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 84 с.
- Борисова Л.С., Тимошина И.Д. (2021). Геохимия асфальтенов слабозрелого органического вещества. *Геохимия*, 66(3), с. 251–261. <https://doi.org/10.31857/S0016752521030031>
- Бушнев Д.А. (2022). Геохимия органического вещества аноксических бассейнов. *Вестник геонаук*, 2(326), с. 3–11. DOI: 10.19110/geov.2022.2.1
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2008). Органическое вещество и условия накопления Кашпирских горючих сланцев. *Геохимия*, (10), с. 1037–1050.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2003). Сероорганические соединения верхнеюрской сланцевосной толщи Сысольского района. *Нефтехимия*, 43(4), с. 256–265.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Рябинкин С.В., Кузьмин Д.В., Мокеев М.В. (2017). Уголь Воркутского района: состав углеводородов биомаркеров, возможности получения обеззоленного концентрата. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*, (9), с.3–11. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-9-3-11
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Снигиревский С.М., Безносков П.А., Котик О.С., Пронина Н.В., Гринько А.А. (2024). Геолого-геохимические особенности верхнедевонских углей Северного Тимана (углепроявление

- по р. Сеуле). *Геология и геофизика*, 65 (1), с. 164–183. DOI: 10.15372/GiG2023139
- Бушнев Д.А., Смолева И.В. (2011). Изотопы углерода органического вещества позднелюрских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции и механизмы его накопления. *ДАН*, 441(2), с. 227–229.
- Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. (1968). Том 11. Горючие сланцы СССР. М.: Гос. НТИ литературы по геологии и охране недр, 608 с.
- Каширцев В.А., Гайдук В.В., Чалая О.Н., Зуева И.Н. (2012). Геохимия биомаркеров и катагенез органического вещества меловых и кайнозойских отложений Индигиро-Зырянского прогиба. *Геология и геофизика*, 53(8), с. 1027–1039.
- Каширцев В.А., Дзюба О.С., Никитенко Б.Л., Костырева Е.А., Иванова И.К., Шевченко Н.П. (2021). Геохимия высокомолекулярных диметилалканов. *Геология и геофизика*, 62(8), с. 1056–1068. DOI: 10.15372/GiG2021108
- Каширцев В.А., Долженко К.В., Фомин А.Н., Конторович А.Э., Шевченко Н.П. (2017). Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза). *Геология и геофизика*, 58(6), с. 869–879. DOI: 10.15372/GiG20170604
- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И. (2008). Биомаркеры в органическом веществе палеогеновых отложений юга Западной Сибири (Омское Прииртышье). *Нефтехимия*, 48, с. 269–276.
- Каширцев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н. (2010). Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири. *Геология и геофизика*, 51(4), с. 516–524.
- Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пешевецкая Е.Б., Фурсенко Е.А. (2018а). Биогеохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела Анабарского залива моря Лаптевых. *Геология и геофизика*, 59(4), с.481–501. DOI: 10.15372/GiG20180405
- Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пешевецкая Е.Б., Фурсенко Е.А., Шевченко Н.П. (2020). Органическая геохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела низовьев р. Оленек (северо-восточное обрамление Сибирской платформы, Арктическая Сибирь). *Геология и геофизика*, 61(2), с. 1716–1734. DOI: 10.15372/GiG2020131
- Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головкин А.К., Никитенко Б.Л., Зуева И.Н., Чалая О.Н. (2018б). Биомаркеры-фенантрены в органическом веществе докембрийских и фанерозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы. *Геология и геофизика*, 59 (10), с.1720–1729. DOI: 10.15372/GiG20181013
- Каширцев В.А., Советов Ю.К., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Кучкина А.Ю. (2009). Новый гомологический ряд молекул-биометок из венских отложений Бирюсинского Присянья. *Геология и геофизика*, 50(6), с. 698–702. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.12.001>
- Конторович А.Э., Верховская Н.А., Тимошина И.Д., Фомичев А.С. (1986). Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти. *Геология и геофизика*, (5), с. 3–12.
- Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1987). Пиролиз в нефтегазовой геохимии. М.: Наука, 144 с.
- Парфенова Т.М., Суслова Е.А. (2019). Новые сведения о геохимии рассеянного органического вещества пород неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы. *Новые идеи в геологии нефти и газа: Материалы международной научно-практической конференции*, Москва, с. 363.
- Страхов Н.М. (1934). Горючие сланцы зоны *Perisphinctes panderi* d'Orb. *Бюл. МОИП. Отд. геол.*, 12(2), с. 200–250.
- Тимошина И.Д., Болдушевская Л.Н. (2020). Геохимия органического вещества неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы. *Георесурсы*, 22(4), с. 41–54. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.41-54>
- Тимошина И.Д., Иванова Е.Н. (2023). К геохимии органического вещества горючих сланцев Кашпирского месторождения Волго-Уральского бассейна. *Геохимия и петрография угля, горючих сланцев и битуминозных пород: Материалы Российской научной конференции*. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, с. 112–114.
- Тимошина И.Д., Фомин А.Н. (2020). Органическая геохимия кайнозойских пород Ушумунского бурогоугольного месторождения Среднеамурского осадочного бассейна. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331(5), с. 147–157. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/5/2646>
- Тимошина И.Д., Фомин А.Н., Конторович А.Э. (2024). Геохимия органического вещества бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса. *Геология нефти и газа*, (2), с. 73–86. DOI: 10.47148/0016-7894-2024-2-0-0
- Тиссо Б., Велье Д. (1981). Образование и распространение нефти. М.: Мир, 502 с.

Урман О.С., Дзюба О.С., Шурыгин Б.Н. (2014). Предварительные результаты изучения кашпирского разреза (Среднее Поволжье). *Материалы Седьмого Всероссийского совещания с международным участием «Меловая система России и Ближнего Зарубежья: проблемы стратиграфии и палеогеографии»*, Владивосток: Дальнаука, с. 318–322.

Чахмахчев В.А., Карцев А.А., Прасолов Э.М. (2005). Геохимические показатели биогенной природы нефтяных. *Геология нефти и газа*, (1), с. 47–52.

Affouri H., Sahraoui O. (2017). The sedimentary organic matter from a Lake Ichkeul core (far northern Tunisia): Rock-Eval and biomarker approach. *Journal of African Earth Sciences*, 129, pp. 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.01.017>

Coolen M.J.L., Orsi W.D. (2015). The transcriptional response of microbial communities in thawing Alaskan permafrost soils. *Frontiers in Microbiology*, 6, pp. 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00197>

Douglas A. G., Sinninghe Damste J. S., Fowler M. G., Eglinton T. I., and De Leeuw J. W. (1991). Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilized alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, pp. 275–291. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90417-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90417-4)

Dzyuba O.S., Urman O.S., Shurygin B.N. (2015). Belemnites and bivalves from the jurassic-cretaceous boundary interval of the Kashpir section, Middle Volga basin, Russia: implications for biostratigraphy and panboreal correlation. *The International Scientific Conference on the Jurassic/Cretaceous boundary*. Togliatti: Kassandra, pp. 36–41.

Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic geochemistry*, 31, pp. 745–749. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)

Huang W.-Y., Meinschein W.G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, pp. 739–745. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90257-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90257-6)

Matthews D.E., Hayes J.M. (1978). Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 50(11), pp. 1465–1473. <https://doi.org/10.1021/ac50033a022>

Otto A., Simoneit B.R.D. (2001). Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossils and conifer species and sediment from the Eocene Zeititz formation, Saxony Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, pp. 3505–3527. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00693-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00693-7)

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2007). The biomarker guide. Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040>

Peters K.E., Moldowan J.M. (1993). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363 p.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influences of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10, pp. 51–63. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90008-2)

Radke M., Willsch H., Leuthaeuser D., Teichmüller M. (1982). Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, pp. 1831–1848. DOI: 10.1016/0016-7037(82)90122-3

Riboulleau A., Baudin F., Deconinck J.-F., Derenne S., Largeau C., Tribouillard N. (2003). Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper

Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 197, pp. 171–197. DOI: 10.1016/S0031-0182(03)00460-7

Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Baudin F. (2001). Origin of contrasted features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian platform). *Org. Geochem.*, 32, pp. 647–665. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00017-1)

Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C. (2000). Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the “Kashpir oil shales» (Upper Jurassic, Russian platform). *Org. Geochem.*, 31, pp. 1641–1661. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00088-7)

Schou L., Myhr M.B. (1988). Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry*, 13, pp. 61–66. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90025-3)

Summons R.E., Powell T. G. (1986). Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 319, pp. 763–765. <https://doi.org/10.1038/319763a0>

Van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Köster J., Sinninghe Damsté J.S. (1998). Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfuration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (19–20), pp. 3259–3284. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00231-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00231-2)

Volkman J.K., Zhang Z., Xie X., Qin J., Borjigin T. (2015). Biomarker evidence for Botryococcus and a methane cycle in Eocene Huadian oil shale, NE China. *Org. Geochem.*, 78, 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.11.002>

Werner R.A., Brand W.A. (2001). Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15 (7), pp. 501–519. <https://doi.org/10.1002/rcm.258>

Zhang L., Huang D., Liao Z. (2001). High concentration retene and methylrene in Silurian carbonate of Michigan Basin. *Chinese Sci. Bull.*, 44, p. 2083–2086. <https://doi.org/10.1007/BF02884927>

Zheng Y., Zhou W., Meyers P. A., Xie S. (2007). Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: indicators of Holocene climate changes in West China. *Org. Geochem.*, 38, pp. 1927–1940. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.06.012>

Сведения об авторах

Ирина Дмитриевна Тимошина – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Коптюга, д. 3 e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

Елена Николаевна Иванова – вед. инженер, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Коптюга, д. 3 e-mail: IvanovaEN@ipgg.sbras.ru

Статья поступила в редакцию 20.05.2024;

Принята к публикации 22.10.2024;

Опубликована 20.12.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Organic Geochemistry of Bituminous Shales in the Kashpirskoe field (Samara region)

I.D. Timoshina*, E.N. Ivanova

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

*Corresponding author: Irina D. Timoshina, e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

Abstract. The studied Upper Jurassic and Lower Cretaceous bituminous shales of the Kashpirskoe field contain organic matter (OM) terrestrial in carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C} > -24\text{‰}$) and marine in pyrolytic characteristics

(HI > 500 mg HC/g TOC). Shales contain autochthonous bitumens that are marine (Pr/Ph ≤ 0.5 , Ph/nC₁₈ > 1, distribution of biosteranes with C₂₉/C₂₇ ≤ 1.5 , presence of long-chain alkyl naphthalenes – indicator of marine algae *Gloeocapsomorpha*

prisca, “V-shaped” distribution of methyl dibenzothiophenes). At the same time, a number of parameters correspond to the terrestrial OM (in *n*-alkanes $nC_{27}/nC_{17} \gg 1$, $P_{wax} (0.6–0.7) > P_{aq} (0.4–0.5)$, the indicator of coniferous plants retention is marked in the aromatic fraction), which indicates the proximity of land. Isorenieratene derivatives, biomarkers of specific Chlorobiaceae bacteria, were found in the samples; therefore, despite the probable proximity of land, anoxia occurred in the photic layer of the sedimentation basin. The presence of diasterenes indicates diagenetic transformations also under conditions of anoxic sediment. According to the results of pyrolysis, the OM is catagenetically weakly mature (very low T_{max}), which is confirmed by the composition of the bitumen ($CPI \geq 1.7$ in *n*-alkanes, high Pr/nC_{17} and Ph/nC_{18} ratios, absence of iso- and diasteranes, presence of biosteranes and steranes, low concentrations or absence of typical terpanes, presence of biohopanes and hopanes, low the ratio of homohopanes $C_{31} 22S/(22S+22R) \ll 0.5$, low ratios of MDR (0.5–1.0) and MPI-1 (0.4–0.8), mostly absent (not yet formed) mono- and triaromatic steroids).

The Lower Cretaceous shales from the boundary interval between the Volgian and Ryazan stages, not characterized by fauna, are more enriched in terrestrial components compared to the Upper Jurassic oil shales from the Dorsoplanites panderi ammonite zone. The peculiarities in the characteristics of the studied shales are associated with the genetic specificity of the OM, with anoxia in water and sediment with the accumulation of OM, and with its weak catagenetic maturity at fairly high concentrations.

Keywords: Samara region, the Kashpirskoe field, bituminous shale, pyrolysis, isotopes, biomarker hydrocarbons, genesis and catagenesis of organic matter

Acknowledgements

The authors thank O.S. Dzyuba for providing a collection of rocks from the Kashpir deposit for geochemical research and for paleontological consultations.

The authors are very grateful to the anonymous reviewers for their valuable comments and suggestions that contributed to the improvement of the work.

Recommended citation: Timoshina I.D., Ivanova E.N. (2024). Organic Geochemistry of Bituminous Shales in the Kashpirskoe field (Samara region). *Georesursy = Georesources*, 26(4), pp. 32–44. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.17>

References

- Affouri H., Sahraoui O. (2017). The sedimentary organic matter from a Lake Ichkeul core (far northern Tunisia): Rock-Eval and biomarker approach. *Journal of African Earth Sciences*, 129, pp. 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.01.017>
- Borisova L.S., Fursenko E.A., Kostyreva E.A., Timoshina I.D. (2019). A complex of chemical and physical methods for obtaining and researching components of organic matter of rocks and naphthides. Novosibirsk: IPC NGU, 84 p. (In Russ.)
- Borisova L.S., Timoshina I.D. (2021). Geochemistry of Asphaltenes in Organic Matter of Low Thermal Maturity. *Geochemistry International*, 59 (3), c. 290–300. <https://doi.org/10.1134/S0016702921030034>
- Bushnev D.A. (2022). Geochemistry of the organic matter of anoxic basins. *Bulletin of Geosciences*, 2(326), pp. 3–11. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/geov.2022.2.1>
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. (2008). Organic matter and deposition conditions of the Kashpir oil shales. *Geochem. Int.*, 46, pp. 971–984. <https://doi.org/10.1134/S0016702908100029>
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. (2003). Organosulfur compounds of the Upper Jurassic shale-bearing strata of the Sysolsky district. *Petroleum Chemistry*, 43(4), pp. 256–265. <https://doi.org/10.1134/S0016702908100029>
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Ryabinkin S.V., Kuzmin D.V., Mokeev M.V. (2017). Vorkuta district coal: the composition of biomarker hydrocarbons, the possibility of obtaining a de-salted concentrate. *Vestnik IG Komi NC URO RAN = Bulletin of the IG Komi National Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, (9), pp. 3–11. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-9-3-11>
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Snigirevsky S.M., Beznosov P.A., Kotik O.S., Pronina N.V., Grinko A.A. (2024). Geologic and Geochemical Features of the Upper Devonian Coals of the North Timan (the Sula River Coal Field). *Russian Geology and Geophysics*, 65 (1), pp. 137–153. <https://doi.org/10.2113/RGG20234283>
- Bushnev D.A., Smoleva I.V. (2011). Carbon isotopes of organic matter from the upper Jurassic oil shales from the Volgian-Pechora shale province and its accumulation mechanisms. *Dokl. Earth Sc.*, 441, pp. 1543–1545. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11110122>
- Chakhmakhchev V.A., Kartsev A.A., Prasolov E.M. (2005). Geochemical indicators of the biogenic nature of naphthides. *Geologiya Nefti I Gaza = Russian Oil And Gas Geology*, (1), pp. 47–52. (In Russ.)
- Coolen M.J.L., Orsi W.D. (2015). The transcriptional response of microbial communities in thawing Alaskan permafrost soils. *Frontiers in Microbiology*, 6, pp. 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00197>
- Douglas A. G., Sinninghe Damste J. S., Fowler M. G., Eglinton T. I., and De Leeuw J. W. (1991). Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilized alga Gloecapsomorpha prisca, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, pp. 275–291. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90417-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90417-4)
- Dzyuba O.S., Urman O.S., Shurygin B.N. (2015). Belemnites and bivalves from the jurassic-cretaceous boundary interval of the Kashpir section, Middle Volga basin, Russia: implications for biostratigraphy and panboreal correlation. *The International Scientific Conference on the Jurassic/Cretaceous boundary*. Togliatti: Kassandra, pp. 36–41.
- Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. (2000). An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic geochemistry*, 31, pp. 745–749. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
- Geology of the places of origin of coal and oil shales of the USSR (1968). V.11. Goryuchie slancy SSSR = Oil shales of the USSR. Moscow: State University. NTI literature on geology and subsoil protection, 608 p. (In Russ.)
- Huang W.-Y., Meinschein W.G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, pp. 739–745. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90257-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90257-6)
- Kashirtsev V.A., Gayduk V.V., Chalaya O.N., Zuyeva I.N. (2012). Geochemistry of biomarkers and catagenesis of organic matter of the Cretaceous and Cenozoic deposits of the Indigiro-Zyryansk trough. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 53 (8), pp. 1027–1039. (In Russ.)
- Kashirtsev V.A., Dzyuba O.S., Nikitenko B.L., Kostyreva E.A., Ivanova I.K., Shevchenko N.P. (2021). Geochemistry of high molecular weight dimethylalkanes. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 62 (8), pp. 1056–1068. (In Russ.) DOI: 10.15372/GIG20211008
- Kashirtsev V.A., Dolzhenko K.V., Fomin A.N., Kontorovich A.E., Shevchenko N.P. (2017). Hydrocarbon composition of bitumen from deeply buried terrestrial organic matter (zone of apocatagenesis). *Russian Geology and Geophysics*, 58(6), pp. 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.03.018>
- Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E., Moskvina V.I. (2008). Biomarker hydrocarbons in the organic matter of Paleogene sediments in southern West Siberia. *Petrochemistry*, 48, pp. 269–276. <https://doi.org/10.1134/S096554410804004X>
- Kashirtsev V.A., Moskvina V.I., Fomin A.N., Chalaya O.N. (2010). Terpanic and steranic hydrocarbons in coals of various genetic types of Siberia. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 51(4), pp. 516–524. (In Russ.)
- Kashirtsev V.A., Nikitenko B.L., Peshchevickaya E.B., Fursenko E.A. (2018a). Biogeochemistry and microfossils of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous, Anabar Bay, Laptev Sea. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 59 (4), pp. 386–404. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.09.004>
- Kashirtsev V.A., Nikitenko B.L., Peshchevitskaya E.B., Fursenko E.A., Shevchenko N.P. (2020). Organic geochemistry and microfossils of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous of the lower reaches of the Olenek River (northeastern framing of the Siberian platform, Arctic Siberia). *Russian*

Geology and Geophysics, 61 (2), pp. 1412–1428. <https://doi.org/10.15372/RGG2020131>

Kashircev V.A., Parfenova T.M., Golovko A.K., Nikitenko B.L., Zueva I.N., Chalaya O.N. (2018b). Phenanthrene biomarkers in the organic matter of Precambrian and Phanerozoic deposits and in the oils of the Siberian Platform. *Russian Geology and Geophysics*, 59(10), pp. 1380–1388. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.09.013>

Kashircev V.A., Sovetov Yu.K., Kostyreva E.A., Melenevskiy V.N., Kuchkina A.Yu. (2009). New homologous series of biomarker molecules from Vendian deposits of the Sayan-adjacent Biryusa area. *Russian Geology and Geophysics*, 50(6), pp. 541–545. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.12.001>

Kontorovich A.E., Verkhovskaya N.A., Timoshina I.D., Fomichev A.S. The carbon isotopic composition of dispersed organic matter and bitumoids and some controversial issues in the theory of oil formation. *Geologiya i geofizika*, 1986, (5), pp. 3–12. (In Russ.)

Lopatin N.V., Yemets T.P. (1987). Pyrolysis in oil and gas geochemistry. Moscow: Nauka Publ., 144 p. (In Russ.)

Matthews D.E., Hayes J.M. (1978). Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 50(11), pp. 1465–1473. <https://doi.org/10.1021/ac50033a022>

Otto A., Simoneit B.R.D. (2001). Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossils and conifer species and sediment from the Eocene Zeititz formation, Saxony Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, pp. 3505–3527. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00693-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00693-7)

Parfenova T.M., Suslova E.A. (2019). New information on the geochemistry of scattered organic matter of Neoproterozoic rocks in the southeast of the Siberian platform. *New ideas in the geology of oil and gas: Proceedings of the international scientific and practical conference*. Moscow, p. 363. (In Russ.)

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2007). The biomarker guide. Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040>

Peters K.E., Moldowan J.M. (1993). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363 p.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10, pp. 51–63. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90008-2)

Radke M., Willsch H., Leuthaeuser D., Teichmüller M. (1982). Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, pp. 1831–1848. DOI: 10.1016/0016-7037(82)90122-3

Riboulleau A., Baudin F., Deconinck J.-F., Derenne S., Largeau C., Tribouillard N. (2003). Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 197, pp. 171–197. DOI: 10.1016/S0031-0182(03)00460-7

Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Baudin F. (2001). Origin of contrasted features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian platform). *Org. Geochem.*, 32, pp. 647–665. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00017-1)

Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C. (2000). Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the “Kashpir oil shales” (Upper Jurassic, Russian platform). *Org. Geochem.*, 31, pp. 1641–1661. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00088-7)

Schou L., Myhr M.B. (1988). Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry*, 13, pp. 61–66. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90025-3)

Strakhov N.M. (1934). Oil shales of the Perisphinctes panderi d’Orb zone. *Byul. MOIP. Otd. geol.*, 12(2), pp. 200–250. (In Russ.)

Summons R.E., Powell T. G. (1986). Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 319, pp. 763–765. <https://doi.org/10.1038/319763a0>

Timoshina I.D., Boldushevskaya L.N. (2020). Geochemistry of Neoproterozoic organic matter in the southeast of the Siberian Platform. *Georesursy = Georesources*, 22(4), pp. 41–54. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.41-54>

Timoshina I.D., Ivanova E.N. (2023). On the geochemistry of the organic matter of the oil shales of the Kashpirskoye deposit of the Volga-Ural basin. *Geochemistry and petrography of coal, oil shale and bituminous rocks: Proceedings of the Russian Scientific Conference*. Syktyvkar: IG Komi NC URO RAN, pp. 112–114. (In Russ.)

Timoshina I.D., Fomin A.N. (2020). Organic geochemistry of Cenozoic rocks of the Ushumun brown coal deposit of the Middle Amur sedimentary basin. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov = Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Georesource Engineering*, 331 (5), pp. 147–157. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/5/2646>

Timoshina I.D., Fomin A.N., Kontorovich A.E. (2024). Geochemistry of brown coal Organic Matter in Barzassky field, Kuznetsk Basin. *Geologiya Nefti i Gaza = Russian Oil And Gas Geology*, (2), pp. 73–86. DOI: 10.41748/0016-7894-2024-2-0-0

Tissot B.P., Welte D.H. (1978). Petroleum formation and occurrence. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 538 p.

Urman O.S., Dzyuba O.S., Shurygin B.N. (2014). Preliminary results of the study of the Kashpir section (Middle Volga region). *Proceedings of the Seventh All-Russian Meeting with international participation “The Cretaceous system of Russia and the Near Abroad: problems of stratigraphy and paleogeography”*, Vladivostok: Dal’nauka, pp. 318–322. (In Russ.)

Van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Köster J., Sinninghe Damsté J.S. (1998). Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (19–20), pp. 3259–3284. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00231-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00231-2)

Volkman J.K., Zhang Z., Xie X., Qin J., Borjigin T. (2015). Biomarker evidence for Botryococcus and a methane cycle in Eocene Huadian oil shale, NE China. *Org. Geochem.*, 78, 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.11.002>

Werner R.A., Brand W.A. (2001). Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15 (7), pp. 501–519. <https://doi.org/10.1002/rcm.258>

About the Authors

Irina D. Timoshina – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Ac. Koptyug av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Elena N. Ivanova – Leading Engineer, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Ac. Koptyug av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: IvanovaEN@ipgg.sbras.ru

Manuscript received 20 May 2024;

Accepted 22 October 2024; Published 20 December 2024

© 2024 The Authors. This article is published in open access under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)