

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЖАНБАС



Е.Ш. СЕЙТХАЗИЕВ^{1*},
зав. лабораторией геохимических
исследований нефти, воды и породы
Атырауского филиала
ТОО «НИИ ТДБ «КазМунайГаз»



Н.Д. САРСЕНБЕКОВ¹,
управляющий директор
по лабораторным исследованиям
Атырауского филиала
ТОО «НИИ ТДБ «КазМунайГаз»



Ш.С. ПАНГЕРЕЕВА²,
главный геолог
АО «Каражанбасмунай»



С.Б. КАИРБЕКОВ¹,
руководитель экспертной группы
Атырауского филиала
ТОО «НИИ ТДБ «КазМунайГаз»

*Автор для переписки. E-mail: Seitkhasiyev.Y@llpcmg.kz

¹ТОО НИИ «Каспиймунайгаз»,
Республика Казахстан, 060011, г. Атырау, ул. Жарбосынова, 89 А

²АО «Каражанбасмунай»,
Республика Казахстан, 130000, г. Актау, 12 мкр, 74/1.

Рассматриваются результаты геохимических исследований нефти месторождения Каражанбас, приуроченного к Бузачинскому своду. Приведены выводы, основанные на результатах исследований резервуарной геохимии нефти (фингерпринтинга) и полного комплексного геохимического анализа – газохроматографии, изотопного анализа углерода и биомаркерного распределения нефти.

Основными целями исследований были выявление источника происхождения нефти, изучение характеристики нефтематеринских пород в плане термической зрелости во время генерации, условий осадконакопления, определение типа керогена и исходного органического вещества, окислительно-восстановительных условий седиментации и других видоизменений нефти в пластовых условиях, а также в процессе ее миграции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: геохимические исследования, газовая хроматография, корреляция нефть-нефть, алмазодобный анализ, биомаркерный анализ, пристан, фитан, n-алканы, изопреноиды, стеран, гопан, генезис морской среды.

ҚАРАЖАНБАС КЕН ОРНЫНЫҢ ГЕОХИМИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Е.Ш. СЕЙТХАЗИЕВ¹, «Каспиймунайгаз» тау-жынысы, су және мұнайды геохимиялық зерттеу зертханасының меңгерушісі – «ҚазМунайГаз» бұрғылау және өндіру технологиясы ғылыми-зерттеу институтының Атыраудағы филиалы

Н.Д. САРСЕНБЕКОВ¹, «Каспиймунайгаз» зертханалық зерттеулер бойынша басқарушы директоры – «ҚазМунайГаз» бұрғылау және өндіру технологиясы ғылыми-зерттеу институтының Атыраудағы филиалы

Ш.С. ПАНГЕРЕЕВА², «Караж анбасмунай» АҚ компаниясының бас геологы

С.Б. КАИРБЕКОВ¹, «Каспиймунайгаз» эксперттер тобының басшысы– «ҚазМунайГаз» бұрғылау және өндіру технологиясы ғылыми-зерттеу институтының Атыраудағы филиалы

¹«Каспиймунайгаз»,
Қазақстан Республикасы, 060011, Атырау қаласы, Жарбосынов көшесі, 89 А

²«Караж анбасмунай» АҚ,
Қазақстан Республикасы, 130000, Ақтау қаласы, 12 ықшам аудан, 74/1

Бұл ғылыми мақалада Бозашы түбегінде орналасқан Қаражанбас кенорының мұнайларын геохимиялық зерттеу нәтижелері қарастырылған. Резервуарлық мұнай геохимиясын зерттеудің (фингерпринтинг) және кешенді геохимиялық талдаудың– газ хроматографиясының, көміртегінің изотоптық талдауының және мұнайдың биомаркерлік құрамының нәтижелеріне негізделген қорытындылар келтірілген.

Зерттеулердің негізгі мақсаттары мұнайдың пайда болу ортасын, термиялық пісіп-жетілу ретінде мұнай тудырушы таужыныстардың генерациялау кезіндегі сипаттамасын, шөгінді жаралу жағдайларын, кероген және бастапқы органикалық заттегінің түрлерін, седиментацияның тотығу-тотықсыздану жағдайларын анықтау, және мұнайдың қойнауқаттық жағдайындағы мен миграциялау кезіндегі құрамының түрленуін айқындау болып табылады.

НЕГІЗГІ СӨЗДЕР: геохимиялық зерттеу, газ хроматографиясы, мұнай-мұнай корреляциясы, диамандоидтық зерттеу, биомаркерлік зерттеу, пристан, фитан, n-алкандар, изопреноидтар, стеран, гопан, теңіздік орта генезисі

GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF THE KARAZHANBAS OIL FIELD

Y.SH. SEITKHAZIEV¹, Head of the laboratory of geochemical analysis of oil, water and rock samples «Caspimunaigas» – Atyrau Branch of LLP Scientific Research Institute of production and drilling technology «KazMunayGas»

N.D. SARSENBEKOV¹, Managing Director for Laboratory Research «Caspimunaigas» – Atyrau Branch of LLP Scientific Research Institute of production and drilling technology «KazMunayGas»

SH.S. PANGEREEVA², Chief Geologist JSC «Karazhanbasmunai»

S.B. KAIRBEKOV¹, Head of the Expert Group «Caspimunaigas» – Atyrau Branch of LLP Scientific Research Institute of production and drilling technology «KazMunayGas»

¹ LLP «Caspimunaigas»

Republic of Kazakhstan, 060011, Atyrau city, Zharbosynov street 89 A

² JSC «Karazhanbasmunai»,

Republic of Kazakhstan, Atyrau city, microdistrict 12, 74/1 building

This article discusses the results of geochemical studies of oil of Karazhanbas field, which belongs to the Buzachi arch. Conclusions were presented based on the results of reservoir geochemistry of oil (fingerprinting) and the complete geochemical analysis such as gas chromatography, carbon isotope analysis and biomarker distributions studies.

The main tasks of the research were identification the source of oil origin and characterization of the source rocks of oil samples in terms of thermal maturity during generation, environmental conditions, type of kerogen and organic matter (OM), oxic-reducing conditions and determination of other compositional alterations of crude oil in reservoir conditions as well as during its migration.

KEY WORDS: geochemical research, gas chromatography, oil-oil correlation, diamandoid analysis, biomarker analysis, pristane, phytane, n-alkanes, isoprenoids, sterane, hopane, genesis of marine environmental condition.

Газожидкостная хроматография нефти. Газожидкостная хроматография (далее – ГЖХ) позволяет изучить состав и характер распределения алканов нормального и изопреноидного строения, по результатам чего можно оценить качество образца и его пригодность для дальнейших анализов. Почти все хроматограммы нефти представляют лишь «шум» нефтяного фона с присутствием некоторых изопреноидов и отсутствием пиков высокомолекулярных n-алканов, что свидетельствует о высокой биодеградации нефти. В связи с таким плохим качеством образцов, было отдано предпочтение использованию только четырех компонентов (пристан, C_{17} , фитан и C_{18}). На рисунке 1–а представлена типичная хроматограмма одной представительной пробы со скважины б35, из которой видно, что наибольшая концентрация приходится на пики нормальных алканов C_{10} – C_{12} , а концентрация более тяжелых компонентов снижается вправо. Такое распределение характерно для нефтей, образовавшихся из пород морского происхождения. Аналогичный характер распределения n-алканов и изопреноидов прослеживается по всем исследованным образцам.

Далее была построена зависимость соотношений изопреноидов пристан и фитан (Pr и Ph) и нормальных алканов C_{17} и C_{18} (рисунки 2–б), которая дает информацию о биодеградационности, степени зрелости нефти и условиях диагенеза. Большинство образцов приходится на зону морского генезиса (Рисунок 1–б), в то время как некоторые образцы относятся к биодеградирующей нефти. Дальнейшие характеристики НМП по составу нефти определены в результате биомаркерного анализа, который является более достоверным [16, 17].

Биомаркерный анализ нефти. Биомаркерный анализ проводился по данным хромато-массо-спектрометрического анализа для тех же образцов насыщенных и ароматических фракций сырой нефти. Данный анализ, в дополнение к ГЖХ, ставит своей задачей выявление характеристик НМП, а именно условий осадконакопления, литологии НМП, а также термической зрелости породы, ее относительного возраста и степени видоизменения углеводородов во время пребывания в резервуаре (т. е. биодеградационности и т. д.).

а) *Определение условий осадконакопления нефтематеринских пород.* НМП углеводородов осаждаются в разных условиях (морских, озерных, дельтовых), в которых развиваются определенные микроорганизмы и биомасса. Биомаркеры сохраняют информацию об исходных организмах, и их анализ также используется для выявления характеристик НМП. Для определения фациальных обстановок накопления исходного органического вещества (ОВ) и различия морских и озерных условий раннего диагенеза были использованы шесть параметров, по величине которых можно прийти к выводу, что НМП исследуемых нефтей осаждалась в морской среде. Вкратце, как интересный феномен, можно отметить присутствие в нефтях C_{30} -стеранов, что несомненно указывает на морской генезис ОВ, так как предшественниками этих стеранов являются морские водоросли и стеролы. Затем была построена зависимость соотношений пристана к фитану от соотношения C_{29} стеран / C_{30} гопан (рисунки 1–в) для выявления различий между нефтематеринскими породами, образовавшимися в морских, озерных или дельтовых условиях. Соотношение стеранов к гопанам C_{29}/C_{30} отражает относительный вклад эукариотов (в основном водорослей) и бактерий во всех нефтях. В данном случае данное соотношение колеблется от 1,89 до 2,62 и указывает на ОВ морского происхождения. Для установления типа исходного органического вещества, участвовавшего в образовании нефти, также построено распределение гомологов стеранов C_{27} , C_{28} , и C_{29} , так как терригенные, озерные и морские породы обычно имеют высокие концентрации стеранов C_{29} , C_{28} и C_{27} , соответственно.

По распределению стеранов видно (рисунки 1–г), что мелководно-морской источник имеют все нефти. Для подтверждения вывода также использовались тригонограмма гопанов (рисунки 1–д), соотношения в нефтях трициклических терпанов C_{26}/C_{25} и гопанов $C_{31}R/C_{30}ab$ (рисунки 1–е), на основе которых можно прийти к аналогичным выводам.

б) *Определение типа нефтематеринских пород.* Литология НМП также влияет на состав биомаркеров в нефти во время ее образования. Хотя ни один биомаркерный параметр не способен с точностью идентифицировать тип литологии НМП, можно всего лишь различить глинистую или карбонатную НМП. В рассматриваемом

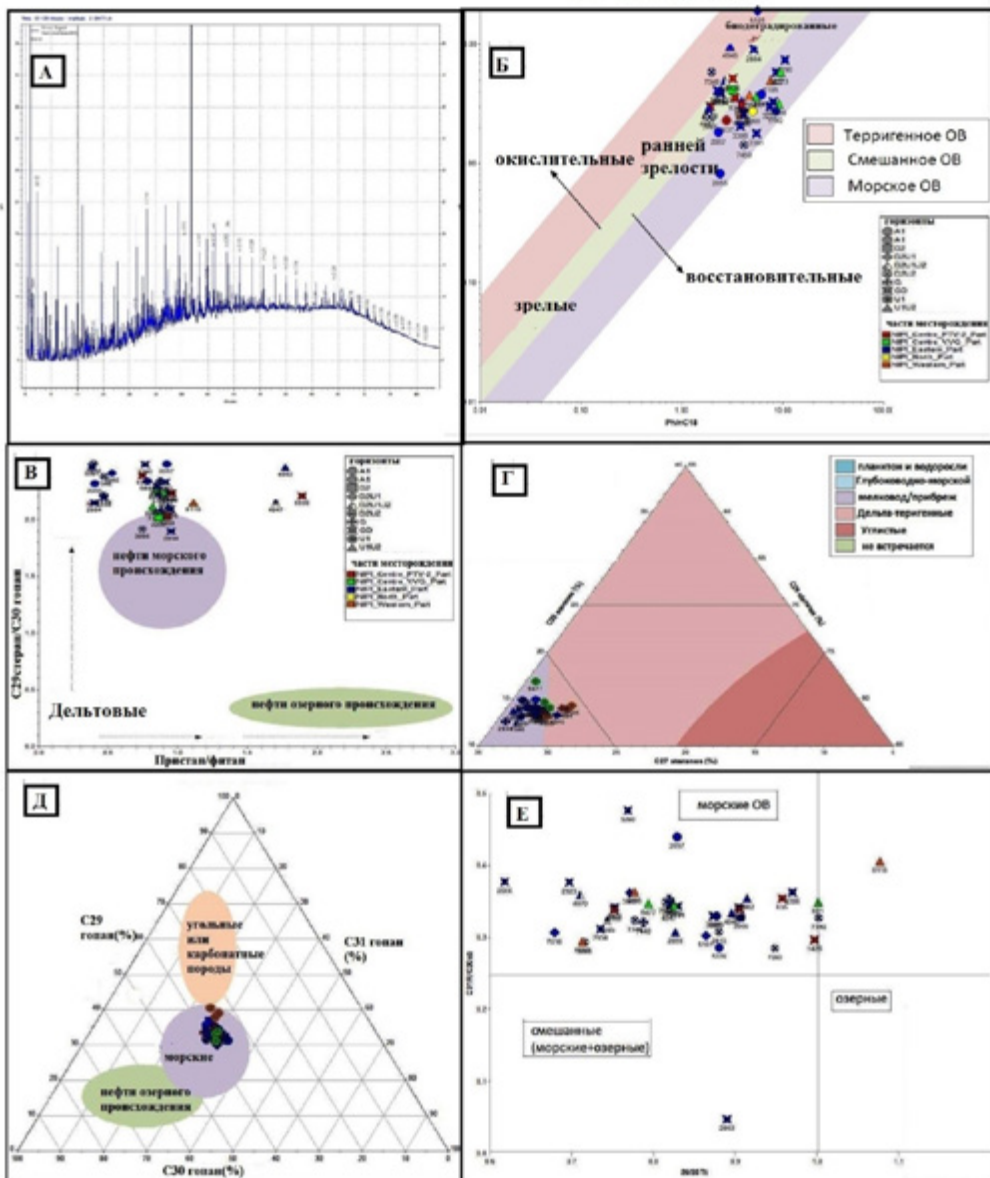


Рисунок 1 – Параметры, использованные для определения среды осадконакопления НМП

исследовании применены два параметра для определения типа нефтематеринских пород, по величинам которых можно сделать вывод, что ОБ исследуемых нефтей образовалось в карбонатной породе с небольшой глинистой составляющей. Соотношение стераны/диастераны обычно используется для выявления различий глинистой и карбонатной породы, так как стераны преобразуются в диастераны в реакциях катализации глин. В связи с этим, низкие концентрации диастеранов в

сравнении со стеранами, высокие значения C_{29} гопана по сравнению с C_{30} гопана означают обычно превалирование карбонатных пород. Для исследуемых нефтей характерны низкие значения диастеранов по сравнению со стеранами (рисунк 2), что явно свидетельствует о повышенной карбонатности НМП. Эти же наблюдения подтвердились ранее соотношением C_{29}/C_{30} гопанов (рисунк 2–а).

Аналогично применяется параметр C_{27} диастераны/ $C_{27-28-29}$ стераны. Для карбонатных пород этот коэффициент обычно менее 0,3, для терригенных пород – более 0,3 (рисунк 2–б). То есть, с определенной долей уверенности можно сделать вывод, что все изученные нефти образовались морскими карбонатными породами с небольшой глинистостью.

в) *Окислительно-восстановительные условия осадконакопления.* Наличие кислорода в среде осадконакопления определяет тип организмов, которые в ней обитают. Степень обогащения среды кислородом определяется глубиной и геометрией водоема, подпиткой водой, температурой и соленостью воды (если это водная среда) или наличием растительных организмов и минералов (если это наземная среда). Все эти условия оказывают влияние на седиментацию органического вещества и преобладание в нем бескислородных (анаэробных) или аэробных элементов. Для определения степени обогащения среды кислородом применялись изопреноиды пристан, фитан, гопаны C_{34} , C_{35} и 28,30–бисноргопан.

В первую очередь, наличие изопреноидов, таких как пристан и фитан, позволяет определить характер окислительно-восстановительной обстановки в диагенезе исходного ОВ. При наличии кислорода в среде фитол окисляется, образуя пристан. А при дефиците кислорода в аноксии фитол образует фитан. Подсчитанные значения соотношения пристана к фитану Pg/Ph для большинства образцов менее 1,5 свидетельствуют о бескислородных и малоокислородных условиях (рисунк 3). Обычно при отсутствии кислородной среды карбоксильные группы гомогопанов (C_{34} – C_{35}) сохраняются в керогене, в связи с чем относительно высокие значения гомогопанового индекса C_{35}/C_{34} во всех исследованных нефтях свидетельствуют о бескислородном режиме осадконакопления и морских биопродуцентов, участвующих в

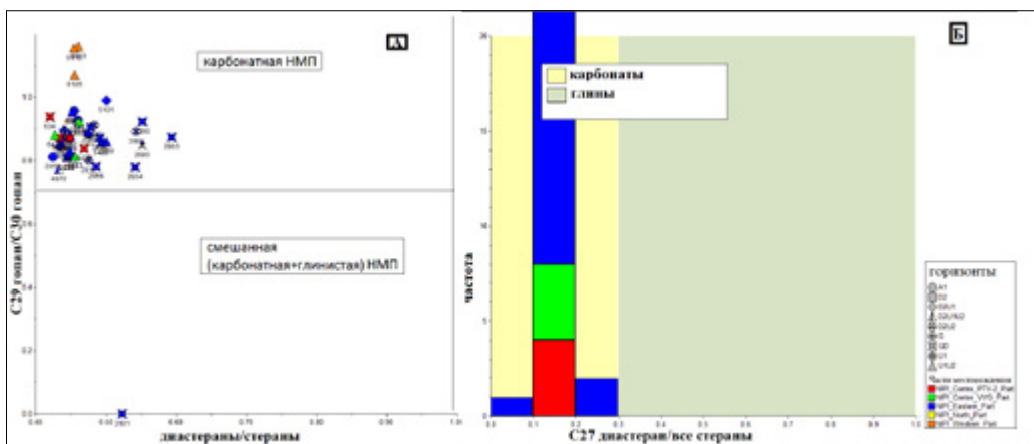


Рисунок 2 – Параметры, использованные для определения типа материнских пород

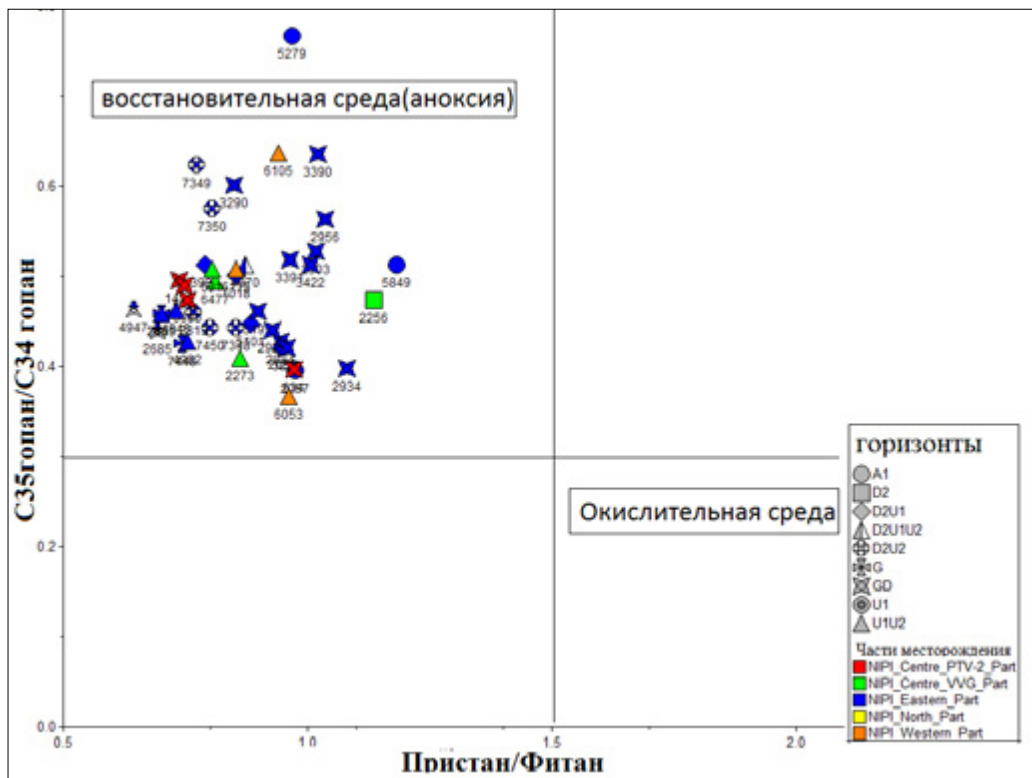


Рисунок 3 – Зависимость C_{35}/C_{34} гомогопана от соотношения пристан/фитан

генерации нефтей. Наличие «нетрадиционного биомаркера» C28,30–бисноргопана во всех нефтях указывает на аналогичный вывод [2, 13, 14, 19].

г) *Термическая зрелость нефти и нефтематеринских пород.* Определение термической зрелости нефтематеринских пород проб нефти осуществляется при помощи компонентов насыщенных и ароматических УВ.

К параметрам зрелости компонентов насыщенных УВ относятся нормальные алканы, индекс преобладания углерода (ИПУ), биомаркеры (стераны, гопапы). Однако в связи с тем, что нормальные алканы подвержены биодеградации, биомаркеры являются более предпочтительными и достоверными. К широко распространенным биомаркерам насыщенных УВ относятся стераны, терпаны (гопапы) и другие биомаркеры.

Химическая молекула стерана с увеличением термической зрелости НМП видоизменяется в пространственные изомеры по положению в цепи метильной группы CH_3 . Поэтому по степени видоизменения стеранов определяют степень зрелости НМП. Однако также следует помнить, что термическая зрелость также зависит от типа нефтематеринской породы, чаще всего глинистая порода будет проявлять высокие значения биомаркеров зрелости по сравнению с карбонатами.

Изомеры стерана $C_{29} \alpha\alpha\alpha (S/S+R)$ и $C_{29} \alpha\beta\beta(S+R)/\alpha\beta\beta(S+R)+\alpha\alpha\alpha(S+R)$ эффектив-

ны для диагностики уровня зрелости ОБ пород. Их значения обычно увеличиваются от 0 до 0,7 с увеличением зрелости нефтематеринской породы, при этом состояние равновесия нефтематеринской породы (пик генерации или зрелости) достигается при значениях 0,67–0,71. Согласно результатам, соотношения стеранов $C_{29} \alpha\alpha\alpha S/S+R$ демонстрируют одинаковый тренд зрелости и варьируют от 0.52 до 0.59. В таком случае, порода определенно еще не достигла пика своей зрелости, но пребывала уже в состоянии средней зрелости (рисунки 4–а). Но недостатком графика изомеризации стерана является то, что он представлен только для нефтей низкой и средней зрелости [9, 10, 20]. То есть для перезрелых образцов не выявится никакого практического результата.

Помимо соотношений стереоизомеров стеранов также применяются изомеры терпанов (гопанов). К таким относятся триснорнеогопан (Ts) и трисноргопан (Tm), которые применимы даже для относительно перезрелых образцов. Tm характеризуется относительно низкой стабильностью по сравнению с Ts, поэтому с термической зрелостью породы их концентрация постепенно уменьшается. Как видно, все изучаемые пробы относятся к нефти средней зрелости (рисунки 4–б).

д) *Определение степени биodeградации.* Перед проведением корреляции «нефть-нефть» необходимо понять степень биodeградации нефти, так как именно она влияет на присутствие в составе нефти некоторых биомаркеров. Под биodeградацией понимается микробное видоизменение состава углеводов в нефти в неглубоких резервуарах при температурах менее 80°C. Особенно часто такое случается на границе водонефтяного контакта. Высокая степень биodeградации обычно повышает кислотность, состав металлов, серы и снижает вязкость и плотность [6, 7, 8]. В случае биodeградации в резервуарах изменению подвергается состав углеводов и другие свойства жидкостей. Хроматографический анализ образцов показал незначительные остатки n-алканов с присутствием изопреноидов, что соответствует третьей и четвертой степени биodeградации (таблица 1).

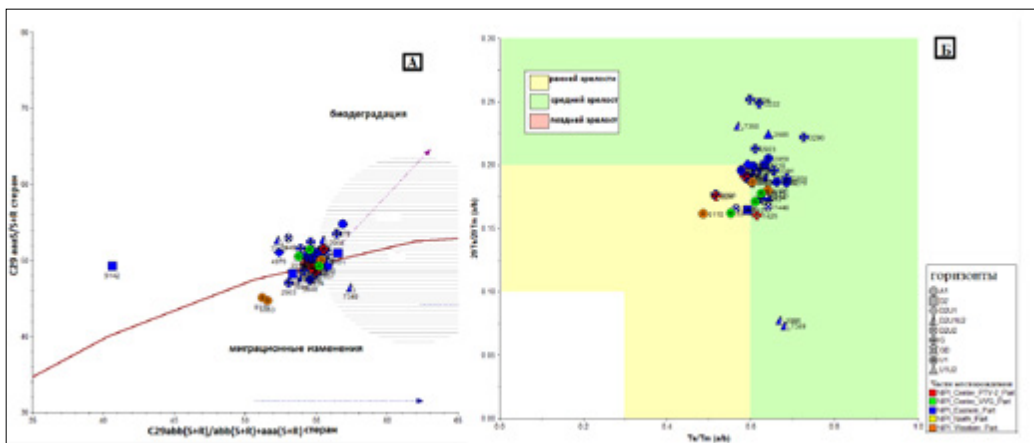


Рисунок 4 – Зависимости стерана $C_{29} \alpha\alpha\alpha (S/S+R)$ от $C_{29} \alpha\beta\beta(S+R)/\alpha\beta\beta(S+R) + \alpha\alpha\alpha(S+R)$ (а) и гопанов $C_{29} TS/Tm$ от $C_{27} Ts/Tm$ (б)

Таблица 1 – Десятибалльная шкала степени биodeградации нефти (Соппап, 1984)

Балл по шкале	Степень биodeградации	Вид изменений в составе УВ
1	Легкая	Уменьшение количества низкомолекулярных н-алканов
2	Легкая	Отсутствие низкомолекулярных н-алканов
3	Легкая	Незначительные остатки н-алканов
4	Средняя	Отсутствие н-алканов, видоизменения в изопреноидах
5	Средняя	Отсутствие ациклических изопреноидов
6	Высокая	Частичное изменение состава стеранов
7	Высокая	Отсутствие стеранов, частичное изменение диастеранов
8	Очень высокая	Частичное изменение состава гопанов
9	Очень высокая	Отсутствие гопанов, частичное изменение диастеранов
10	Критическая	Отсутствие диастеранов и ароматических стероидов

е) *Определение возраста нефтематеринских пород.* Как и в палеонтологии, эволюции биомассы и микроорганизмов происходили в разные эры. В результате поступательного развития жизни, на смену одним группам организмов приходили другие. НМП, осажженные в разные периоды времени, содержат определенные биомассы, которые послужили источником ОВ. Обнаруженные останки и относительные концентрации этих микроорганизмов в составах нефти позволяют определить возраст НМП исследуемых нефтей.

В данной работе возраст НМП был определен при помощи следующих биомаркеров: присутствие или отсутствие триароматических стероидов и диностеранов в составе нефти, стеранов C_{28}/C_{29} . Также существует ряд возрастных параметров (диностераны, триароматические стероиды), присутствие которых в нефти характеризует мезозойский возраст, а отсутствие – домезозойский. Во всех образцах отсутствуют ароматические стероиды и диностероиды, что предполагает палеозойский возраст НМП. Соотношение стеранов C_{28}/C_{29} обычно увеличивается с геологическим временем. То есть для старых пород додевонского возраста значения будут низкими (менее 0.5). Для пород в промежутке от девона до ранней юры значения составляют 0.5–0.7, а для пород моложе юрского возраста – высокие значения – более 0.7. В данной работе низкие значения соотношения C_{28}/C_{29} (менее 0.5) во всех образцах (рисунки 5) указывают на палеозойскую НМП [3, 4, 5]. Суммируя вышеизложенное, можно констатировать, что нефтематеринская порода образовалась в палеозойское время.

Диамантоидный анализ: крекинг и источник нефти. В дополнение к биомаркерному анализу также проводился диамантоидный анализ, выполняемый чаще всего для перезревших и легких нефтей, конденсатов и даже газов. Диамантоиды – это алкановые УВ, встречающиеся в легких нефтях, конденсатах и газах и имеющие алмазную кристаллическую решетку, состоящую в основном из углерода (С) и практически утратившие водород (Н) в своем составе. Они более устойчивы к тепловым и биологическим разрушениям, чем другие УВ [11,12,18]. Анализ зависимости биомаркеров от диамантоидов очень полезен для оценки степени крекинга нефти и определения смеси разных по термической зрелости нефтей (нефти с разными

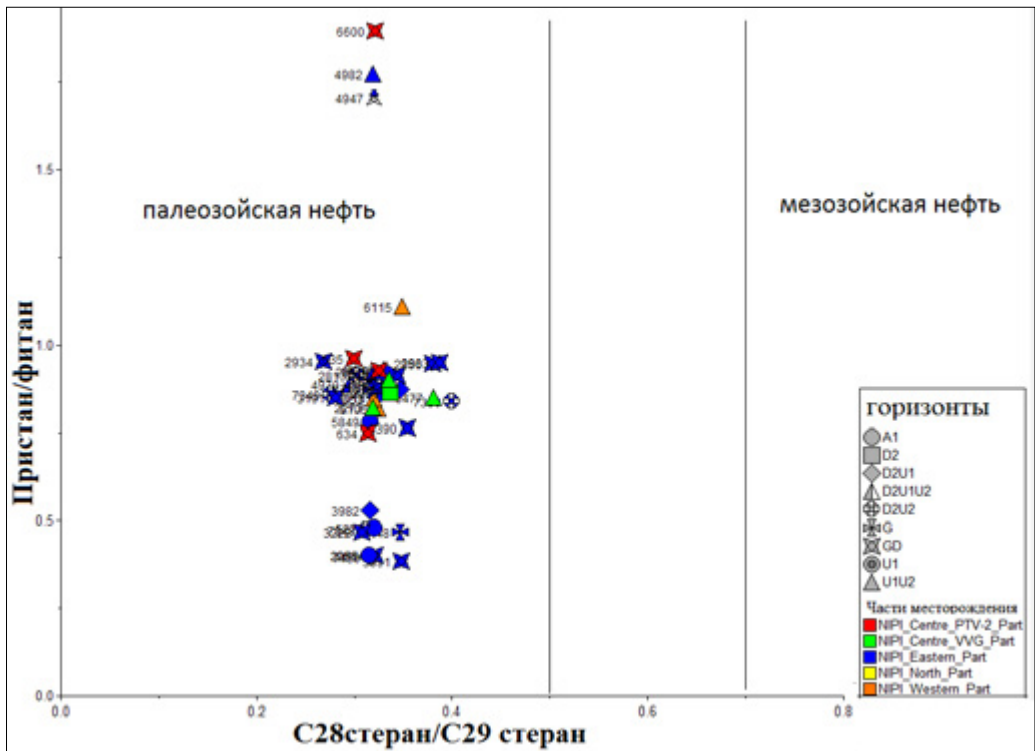


Рисунок 5 – Зависимость соотношения пристан/фитан от соотношения стеранов C_{28}/C_{29}

источниками или с одного источника, но мигрировавшие в разных резервуарных условиях), так как с увеличением зрелости концентрация биомаркеров в нефти уменьшается, а концентрация диамандоидов возрастает. Из зависимости видно, что нефти со скважин 634, 635, 3390, 7350, 5279 и других содержат в высоких концентрациях 3–4–метилдиамандоидов и в больших концентрациях биомаркер стеран, что характерно для смешанных нефтей разной зрелости. Из зависимости видно, что нефти со скважин 4946, 4947 и т. д. содержат биомаркеры (стераны) в высоких концентрациях и в низких концентрациях – метилдиамандоид (их невозможно было интегрировать), что характерно для нефтей, произошедших из одного источника (рисунок 6).

Изотопный анализ нефти и ее насыщенной и ароматической фракций.

Изотопы имеют одинаковые атомные количества и химические свойства, но с разными атомными массами. Изотопный состав углерода нефтей, наравне с хромато-массо-спектрометрическим исследованием, позволяет определить тип и возраст исходной биомассы, условия, при которых образовывалась нефть. Определение изотопного состава углерода нефтей выполнено для наиболее представительных трех образцов исследуемого месторождения. Результаты измерения представлены в виде величины $\delta^{13}C$ (в промилле ‰) и приведены к международному стандарту PDB. Одним из направлений данной работы являлось изучение изотопного состава

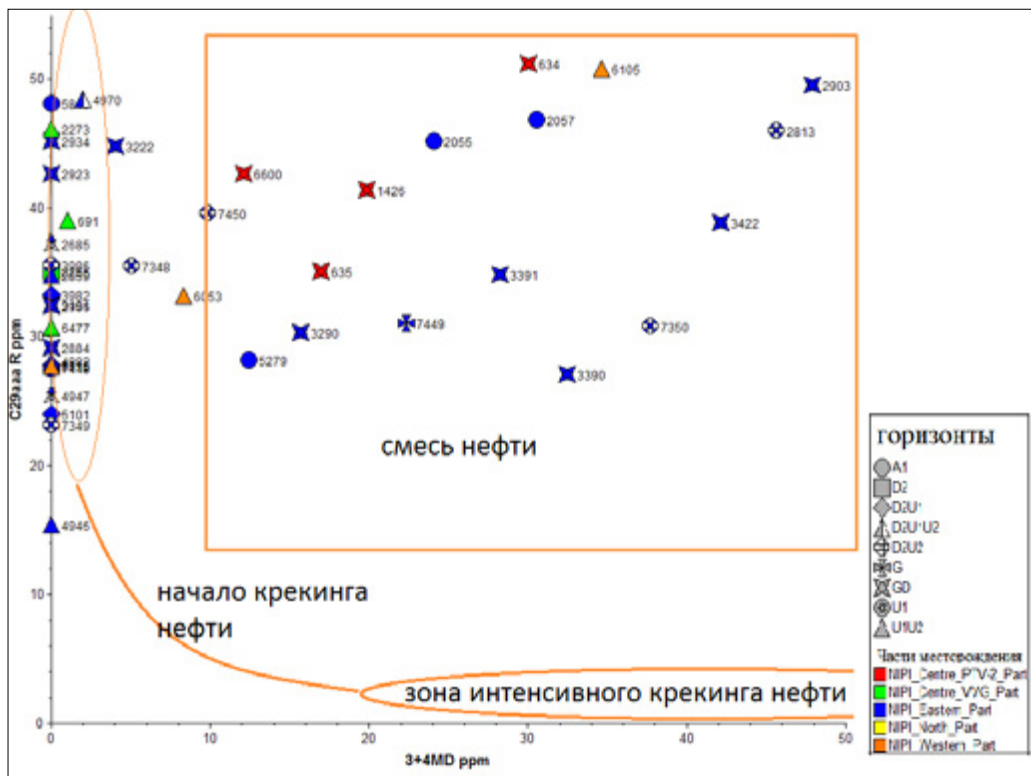


Рисунок 6 – Зависимость стерана C29aaaR от 3+4 метилдиамандоидов

ва нефти и ее насыщенной и ароматической фракции из «аномальной» скважины 634 и двух других скважин, в отношении которых, на основании научных работ, высказаны суждения о возможности их питания подтоками глубинных УВ.

Масс-спектрометрический изотопный анализ трех нефтей выявил узкий диапазон значений общего изотопного состава углерода нефтей – 29.6–29.7‰, что указывает на формирование отложений в высокой восстановительной/бескислородной обстановке осадконакопления [1, 15].

Изотопный анализ нефти показал общую тенденцию к увеличению $\delta^{13}\text{C}$ изотопа с возрастом ее (нефти) НМП. В связи с этим, зависимость соотношения пристан/фитан от изотопного состава сырой нефти используется для определения возраста и условий осадконакопления НМП исследуемых нефтей, который затем можно сравнивать с результатами биомаркерных данных. Зависимость изотопного состава сырой нефти от соотношения пристан/фитан показала, что анализируемые нефти находятся в зоне палеозойского карбонатного генезиса (рисунок 7).

Геологов и недропользователей всегда волновали вопросы возраста и литологии нефтематеринской толщи, где образовались нефти месторождения Каражанбас. Ответить на эти вопросы можно только по результатам биомаркерного, изотопного и диамандоидного анализов нефти. Раньше такие молекулярные исследования

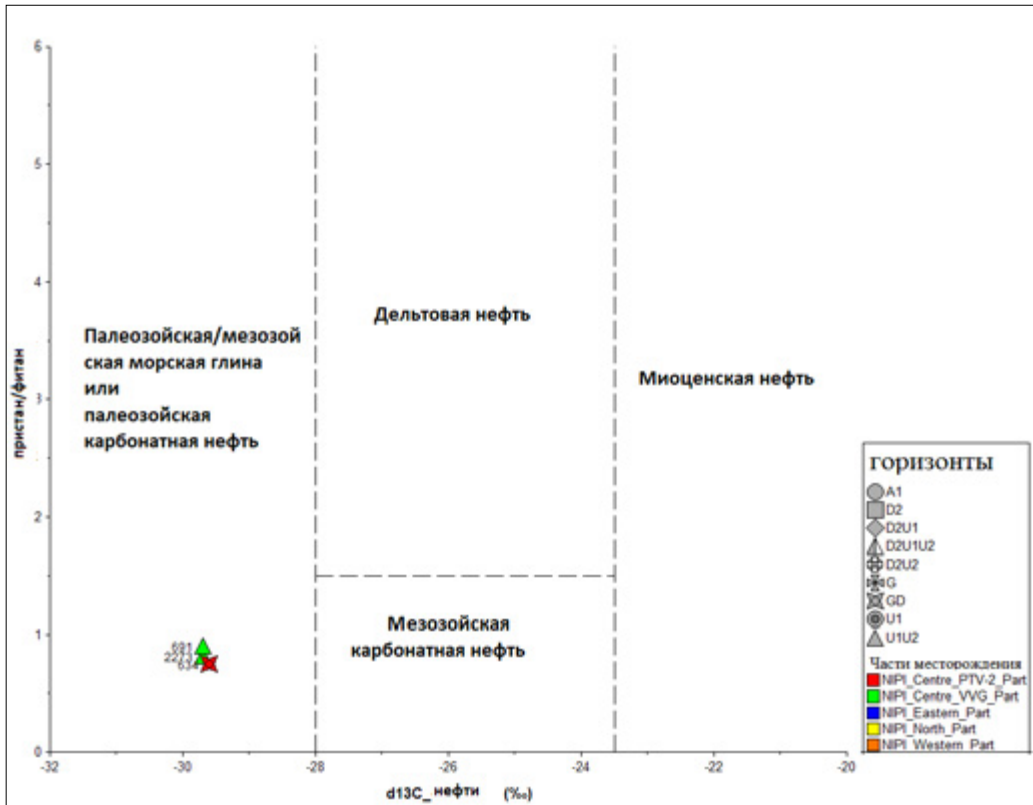


Рисунок 7 – Зависимость соотношения пристан/фитан от изотопного состава сырой нефти

не проводились комплексно для нефти месторождения Каражанбас. Данное комплексное геохимическое исследование нефти показало, что исследованные нефти на месторождении Каражанбас образовались в карбонатной нефтематеринской породе, образовавшейся в морской среде в палеозое. Смешение нефти разных возрастов зрелости на определенных участках месторождения также будет хорошей информацией для геологов в определении направления миграции УВ. Полученные данные далее будут учтены недропользователем при разведке палеозойских карбонатных отложений. 📍

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bouchard D, Hunkeler D., Hohener P., Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of n-alkanes and aromatic compounds in unsaturated sand // Organic geochemistry. – 2008. – № 39. – P. 23–33.
- 2 Bordenave M.L. Applied Petroleum Geochemistry. – Technip: Paris, 1993. 524 p.
- 3 Grantham A., Wakefield L. Variations in the steranes carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time // Organic Geochemistry. – 1988. – № 12. – P. 61–73.

- 4 Hauser A., Dashti H., Khan Z.H. Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils. // *Fuel*. – 1999. – № 78. – P. 1483–1488.
- 5 Holba A.G., Tegelaar E.W., Huizinga B.J., Moldowan J.M., Singletary M. S., Mccaffrey M. A., Dzou L. I. P. 24–norcholestanes as age-sensitive molecular fossils // *Geology*. – 1998b. – № 26. – P. 783–786.
- 6 Hunt J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. – New York, 1996. – 743 p.
- 7 Hwuang R.J. Biomarker analysis using ГХ-MCD, Chevron Oilfield Research company // *Journal of Chromatographic science*. – 1990. – № 28. – P. 109–113.
- 8 Ingi Thor Hallgrimson Kuld. The age of the source rock and its source facies for the migrated oil in rock samples from Novaya Zemlya, University of Oslo, 2009.
- 9 Ekpo B.O., Fubara E.P., Ekpa O.D., Marynowski H.L. Distribution of fossil fuel biomarkers in sediments as proxies for petroleum contamination of coastal environment of the Niger Delta, south eastern Nigeria // *Journal of applied sciences in Environmental Sanitation*. – 2012. – № 7. – P. 85–86.
- 10 Mackenzie A., Julich K.F.A. Applications of biological markers in Petroleum Geochemistry // *Advances in Petroleum geochemistry*. – 1984. – № 21. – P. 216–214.
- 11 Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. – 2005. – Vol. 2. – P. 1155.
- 12 Peters K.E., Fowler M.G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. review // *Organic geochemistry*. – 2002. – № 33. – P. 5–36.
- 13 Philp R.P., Oung J.N., Lewis C.A. Biomarker determinations in crude oils using a triple-stage quadruple mass spectrometer // *Journal of Chromatography*. – 1988. A,446. – P. 3–16.
- 14 Philippi G.T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation // *Geochem cosmochim Acta*. – 1965. – № 29. – P. 1021–1049.
- 15 Kamaleeva M.G. Study of possible sources of oil fields in Tatarstan, Moscow, Russian Academy of Sciences, 2014.
- 16 Seitkhaziyev Y.SH. Use of GCMSMS for obtaining geochemical biomarker information from crude oils compared with conventional GCMS methodology, Newcastle University, 2012.
- 17 Seytkhaziev Y.SH. Bayburina G.G., Barlybaeva L.M., Dosmuhambetov A.K., Latipova A.M. Geochemical studies of core and oil samples from the Karazhanbas field. Contract No. 80/17–n–181 / DIS dated 19.10.2017. between «KazNIPImunaygas» LLP and Caspimmunaygas Research Institute LLP
- 18 Tissot B.P., Welte G.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin. – 1984. – № 100–108. – P 699.
- 19 Warburton G.A., Zumbarg J.E. Determination of Petroleum sterane distributions by mass spectrometry with selective metastable ion monitoring, American chemical society // *Anal. Chem*. – 1983. – № 55. – P. 123–126.
- 20 Wang Z., Fingas, M., Yang, M., Hollebone C.B. Biomarker Fingerprinting: Application and limitation for correlation and source identification of oils and petroleum products. Emergencies Science & Technology Division // *Environment Canada*. – 2004. – № 49. – P. 331–334.