

УДК 553.98; 550.4

СОСТАВ БИОМАРКЕРОВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТЕЙ АРЫСКУМСКОГО ПРОГИБА (ЮЖНЫЙ КАЗАХСТАН)

Мадишева Рима Копбосынкызы¹,
rimma_kz@mail.ru

Серебренникова Ольга Викторовна,
ovs49@yahoo.com

Исаев Валерий Иванович³,
isaevvi@tpu.ru

Портнов Василий Сергеевич¹,
vs_portnov@mail.ru

Оздоев Султан Мажитович⁴,
ozdoyevsultan@mail.ru

¹ Карагандинский Государственный Технический Университет,
Казахстан, 100027, г. Караганды, пр. Н. Назарбаева, 56.

² Институт химии нефти СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

⁴ Институт геологических наук имени К.И. Сатпаева,
Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69/94.

На основании данных анализа индивидуального состава биомаркеров нефтей из нижнего мела, нижней юры, палеозоя и протерозоя Арыскупского прогиба Южно-Торгайского нефтегазоносного бассейна реконструируются условия формирования нефтематеринских отложений, генерировавших нефть рассматриваемой территории. Исследование актуально для обоснования стратегии поисков нефтегазовых залежей с учетом тектоники фундамента Южного Казахстана.

Цель: выявить сходство и различие состава нефтей залежей доюрского фундамента и состава нефтей залежей в перекрывающих юрско-меловых осадочных толщах, определить особенности фациальных условий накопления нефтематеринского вещества на территории Арыскупского прогиба.

Объекты и методы: нефть из нижнего мела, нижней юры, палеозоя и протерозоя Арыскупского прогиба Южно-Торгайского нефтегазоносного бассейна. Состав нефтей проанализирован методами газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Результаты и выводы. Определено распределение в нефтях и индивидуальный состав алканов, *n*-алкилбензолов, нафталинов, фенантронов, хейлантанов, пентациклических тритерпанов и стеранов, рассчитаны геохимические параметры, отражающие особенности условий формирования нефтематеринских отложений. Полученные данные продемонстрировали генетическое единство нефтей из нижнего мела и протерозоя Акшабулакской грабен-синклинали, а также единый генезис нефтей из нижнего мела и палеозоя Аксайской горст-антиклинали и отличие в фациальных условиях накопления нефтематеринских пород на этих территориях. В соответствии с данными о составе стеранов и пентациклических тритерпанов породы, продуцировавшие нефть в пределах Акшабулакской грабен-синклинали, отличаются повышенным содержанием карбонатов и накапливаются в более глубокой части моря и в менее окислительных условиях, чем на территории Аксайской горст-антиклинали, где нефтематеринская толща содержала больше глинистой составляющей и отлагалась, видимо, в условиях засоленной лагуны. Нефть из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали генерирована отложениями, сформированными в опресненной дельтовой зоне.

Ключевые слова:

Состав нефти, углеводородные биомаркеры, нефтематеринские породы, доюрские отложения, Арыскупский прогиб, Южно Торгайский бассейн.

Введение

Промышленная нефтегазоносность Южно-Торгайской впадины, относящейся по толщине осадочного чехла, особенностям тектонических и литолого-стратиграфических характеристик к внутриконтинентальному осадочному бассейну [1], была установлена в 1984 г. открытием месторождения Кумколь [2].

Впадина является крупной отрицательной структурой первого порядка, в строении которой участвуют три

структуры – Жиланшикский прогиб на севере, Арыскупский прогиб на юге и разделяющая их Мынбулакская седловина. Все месторождения (более 30) промышленной значимости открыты в Арыскупском прогибе.

Тектоническая характеристика Арыскупского прогиба подробно освещена в работах А.А. Абдуллина, С.Ж. Даукеева, Б.М. Куандыкова, А.Ш. Нажметдинова, У.А. Акчулакова, Р.Б. Сапожникова, Э.С. Воцалевского, З.Е. Булекбаева и др. [3–5].

Геодинамика, геологическое строение и нефтегазоносность впадины в разные годы были изучены В.И. Корчагиным и др. (1996), Г.Ж. Жолтаевым (1992, 2004), Т.Х. Парагульговым (2013), которые установили, что мезо-кайнозойский осадочный чехол перекрывает промежуточный комплекс средне-верхнепалеозойских отложений, который в свою очередь залегает на протерозойском плитном фундаменте [1, 6].

Нефтегазоносность Арыскупского прогиба связана с литолого-стратиграфическими комплексами юрско-меловых отложений, девонско-нижнекаменноугольными образованиями квазиплатформенного комплекса и дезинтегрированными выступами фундамента [1].

Исследования геохимической характеристики осадочного чехла показали, что юрско-меловые образования обладают превышающим кларковые значения содержанием различного типа органического вещества, преимущественно сапропелевого. В результате чего в качестве наиболее вероятной генерационной толщи приняты нижняя и среднеюрская, которые в совокупности с термобарическим условием бассейна генерировали жидкие углеводороды (УВ) [4, 7].

Предполагается наличие определенного потенциала нефтегазоносности доюрских отложений (промышленные притоки на месторождениях Акшабулак, Кызылкия, Кенлык) [8].

Ю.А. Волож с соавторами [9] относят палеозой Южно-Тургайской впадины к мало перспективным отложениям по причине дислоцированности и отсутствия хороших перекрывающих флюидоупоров. По их мнению, небольшие залежи УВ возможны в выветрелых и трещиноватых образованиях палеозоя при примыкании к ним нефтегазоносных мезозойских толщ.

М.К. Нукунов и Е. Болат [10], в свою очередь, связывают перспективы палеозоя с развитием трещиноватости эрозионных поверхностей, благоприятной для аккумуляции углеводородов, мигрировавших из мезозойских толщ.

Цель настоящего исследования – методами газожидкостной и хромато-масс-спектрометрии выявить черты сходства и различия между составом УВ нефтей, залегающих в доюрских отложениях фундамента Арыскупского прогиба, и нефтей из перекрывающих их осадочных толщ, определить особенности фациальных условий накопления нефтематеринского вещества на территории Арыскупского прогиба.

Изотопный состав углерода нефтей был изучен методом изотопной масс-спектрометрии на предыдущем этапе исследований.

Краткий обзор биомаркеров источника нефти

Об источнике нефтей, условиях накопления и преобразования исходного органического вещества (ОВ) позволяют судить данные о составе углеводородных биомаркеров, представленных в нефтях такими соединениями, как алканы (н-алканы, изопреноиды), полициклические нафтены (хейлантаны, стераны, гопаны) и арены (нафталины, фенантрены и др.) [11].

Одним из наиболее распространенных в нефти классов биогенных органических соединений являются нормальные алканы [12, 13]. Результаты исследований [14–16] концентраций и характера молекулярно-массового распределения н-алканов показывают, что эти данные обладают генетической информативностью. Они отражают вклад различных биопродуцентов в компонентный состав исходного ОВ, типичного для морских, наземных и прибрежно-морских обстановок. Отношение пристан/фитан (П/Ф) возрастает от нефтей, образованных морским сапропелевым органическим веществом, к нефтям, генерированным смешанным и континентальным гумусовым ОВ.

Но в первую очередь отношение П/Ф зависит от окислительно-восстановительных условий в бассейне седиментации [17–20]: $Pr/Ph < 1,0$ – резко восстановительная среда осадконакопления, $Pr/Ph 1,0–1,5$ – восстановительная, $Pr/Ph 1,5–2,0$ – слабо восстановительная среда или субокислительные условия осадконакопления, $Pr/Ph > 2,0$ – окислительные условия [21].

С увеличением термической преобразованности ОВ в нем снижается содержание изопреноидных алканов по отношению к нормальным и, наоборот, увеличивается при микробиальной переработке ОВ [17, 18]. Состав нефтяных стеранов – производных стеролов, присутствующих в различных представителях растительного и животного мира, также используется для распознавания источника [22] и условий накопления [23] исходного нефтематеринского вещества. Стероиды С27 являются основными в животных организмах и некоторых представителях морских красных водорослей [22, 24], стероиды С28 присутствуют в лишайниках, а придонные растения пресных водоемов и наземная растительность обогащены стероидами С29 [22, 25, 26].

Биомаркерный параметр – диастераны/регулярные стераны – применяется [27] для идентификации карбонатных нефтематеринских отложений: низкие значения параметра – бескислородная карбонатная фация, высокие – богатая глиной нефтематеринская порода. Однако на значение этого отношения оказывает влияние также термическая зрелость вследствие большей стабильности диастеранов по сравнению с регулярными стеранами [22]. Тем не менее соотношение С27, С28 и С29 регулярных стеранов и их перегруппированных изомеров часто используется для выявления взаимосвязи между нефтями и для определения источника ОВ [22, 23, 28].

Происхождение присутствующих в нефтях пентациклических гопанов относят на счет находящегося в мембранах прокариотов бактериогопанотетрола, трициклических хейлантанов – водорослевого материала. Наличие и содержание гаммацераана может указывать на соленость бассейна седиментации, а термически более устойчивый, чем гопаны, перегруппированный 17α -диагопан – на глинистые фации. Повышенное относительное содержание хейлантанов в составе нефтяных терпанов может быть следствием высокой доли в составе исходного ОВ водорослевой или бактериальной составляющей. Все эти разновидности стеранов и терпанов обычно используют для корре-

ляций нефть–нефть и для выявления специфики диа- и катагенеза нефтематеринских пород [22].

Ароматические УВ образуются в процессе преобразования ОВ в результате биохимических и термохимических реакций [29]. Тем не менее показано, что индивидуальный состав нафталинов может быть использован для определения фациальных условий отложения нефтематеринских толщ [30].

В составе нефтей и рассеянного органического вещества (РОВ) пород триароматические УВ представлены в основном фенантреном и его метилзамещенными гомологами. Распределение метилфенантренов зависит от термической зрелости нефти. Для оценки зрелости ОВ пород часто используется метилфенантреновый индекс и рассчитанная на его основе величина, альтернативная отражательной способности витринита [31].

О методах исследований

Концентраты УВ из всех нефтей получали по единой методике. Нефти разделяли методом адсорбционной хроматографии на колонки с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. За элюированием ароматических УВ следили спектрофотометрически и методом ТСХ на алюминиевых пластинах с силикагелем (УФ 254). Разделение и идентификацию состава алканов проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газожидкостных хроматографах МОЗ «Хроматограф» (Модель 3700) и Perkin-Elmer Sigma 2В с применением пламенно-ионизационного детектора, в качестве газа носителя использовали гелий. Длина капиллярной колонки, смоченной фазой SE-52, составляла 33 м. Режим съемки – линейное программирование температуры со скоростью 4 градуса в минуту от начальной температуры 100 до 290 °С. По полученным данным ГЖХ были определены максимумы молекулярно-массового распределения n-алканов (Max), рассчитаны параметры состава алканов: отношение П/Ф, П/н-С₁₇ и Ф/н-С₁₈.

Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра Trace-DSQ фирмы «Thermo Scientific» (Германия) определено относительное содержание в нефтях алканов (Alks), алкилбензолов (ABs), нафталинов (Nfs), фенантренов (Ps), хейлантанов (Chs), гопанов и гаммацера (Hs), диа- (DSts) и регулярных (Sts) стеранов. Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы «Thermo Scientific» внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с фазой – TR-5MS, толщиной 0,25 мкм; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 250 °С. Масс-спектрометр: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м.; длительность развертки спектра – 1 с. Идентификацию индивидуальных УВ проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литера-

турным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе. Содержание отдельных групп УВ рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: для молекулярных ионов алканов (m/z 57), би- (m/z 128, 142, 156, 170) и трициклических (m/z 178, 192, 206, 220) ароматических УВ, для фрагментных ионов стеранов (m/z 217, 218), хейлантанов и пентациклических терпанов (m/z 191).

Объекты исследования

Арыкумский прогиб имеет два структурных этапа – нижний представлен складчатым фундаментом палеозойского, протерозойского возраста, и верхний платформенный чехол – мезозойского и кайнозойского возраста. Основные залежи нефти сосредоточены в мезозойских песчано-алевролитовых отложениях.

Слагающие домезозойский фундамент протерозойские образования представлены в различной степени метаморфизованными кварц-хлоритовыми, кварц-биотитовыми, хлорит-серицитовыми, глинисто-кремнистыми и кремнистыми сланцами, гнейсами, а также эффузивными породами. Эти породы часто выветрелые и представлены под чехлом корой выветривания. На отдельных месторождениях породы коры выветривания нефтегазоносные.

К палеозойской группе отнесены породы, вскрытые скважинами в призабойных частях и представленные песчаниками, аргиллитами, алевролитами с прослоями известняков, туфов – как средневерхнедевонские, а известняки, доломиты с прослоями терригенных пород – как нижнекаменноугольные, которые в некоторых месторождениях являются главными нефтепродуктивными коллекторами.

Объектами исследования послужили три образца из осадочных отложений мезозоя (юра, мел) и два образца из доюрского комплекса месторождений Арыкумского прогиба (рис. 1, 2, табл. 1).

Таблица 1. Геологическая характеристика образцов нефтей
Table 1. Geological characteristics of oil samples

Индекс нефти Oil index	Возраст Age	Глубина, м Depth, m	Структурный элемент Structural element	Месторождение, скважина Field, well
Боз-11 Bos-11	J ₁₋₂ kr, J ₁₋₂ ds	1703,3	Бозингенская грабен-синклиналь Bosingen graben-synclinal	Сорколь, 101 Sorkol, 101
Акш-К1 Aksh-K1	K1nc1ar	1623,0	Акшабулакская грабен-синклиналь Akshabulak graben-synclinal	Акшабулак, 12 Akshabulak, 12
Акш-PR Aksh-PR	PR	1900,0	Акшабулакская грабен-синклиналь Akshabulak graben-synclinal	Акшабулак, 18 Akshabulak, 18
Акс-К1 Aks-K1	K1nc1ar	1468,0	Аксайская горст-антиклиналь Aksay horst-anticline	Кенлык, 101 Kenlyk, 101
Акс-Пз Aks-Pz	PZ	1439,5	Аксайская горст-антиклиналь Aksay horst-anticline	Кенлык, 141 Kenlyk, 101

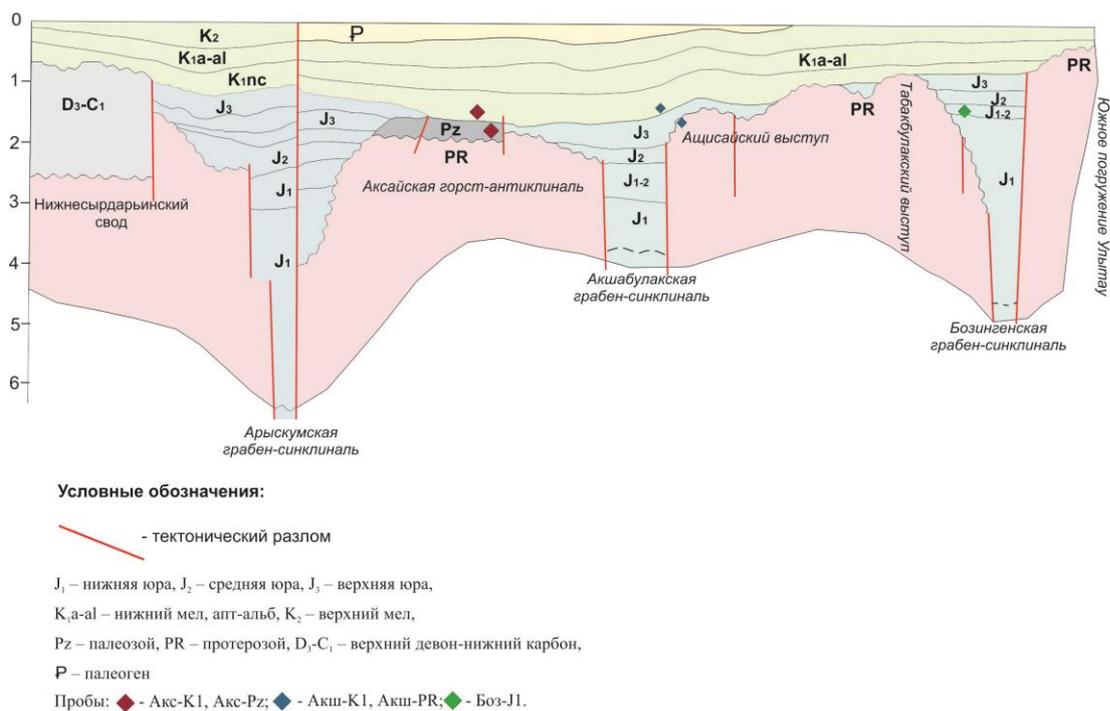


Рис. 1. Стратиграфическое положение исследованных проб нефти на сводном ортогональном геологическом разрезе Арыскупского прогиба [4]

Fig. 1. Stratigraphic position of the studied oil samples in the combined orthogonal geological section of the Arysium depression [4]

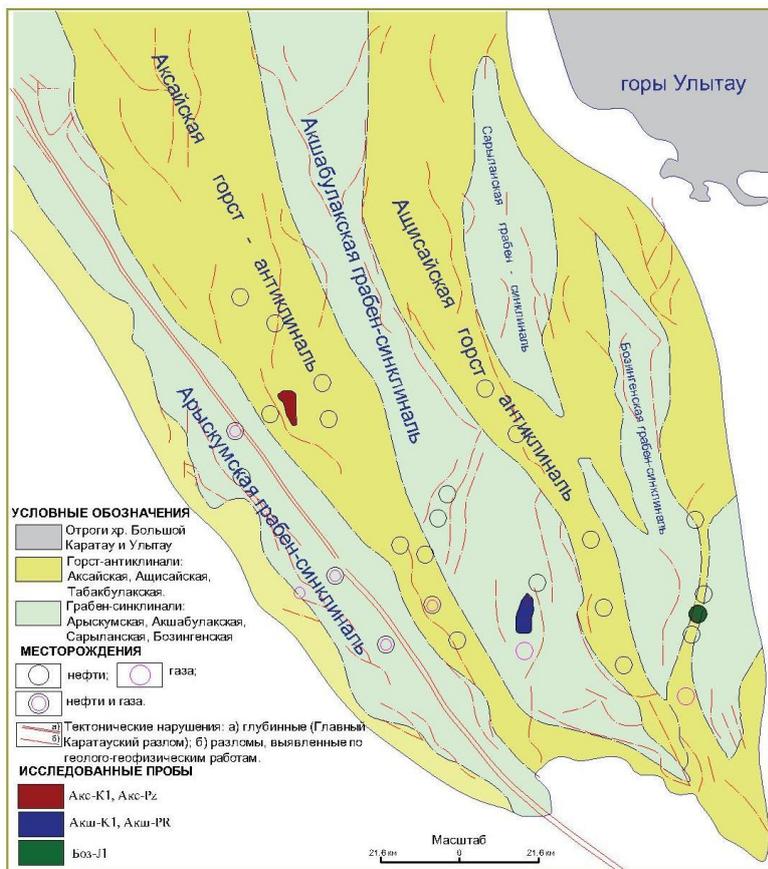


Рис. 2. Схема положения месторождений углеводородов и отбора исследуемых проб нефти на тектонической карте Арыскупского прогиба (по Э.С. Воцалевскому [4])

Fig. 2. Diagram of location of hydrocarbon deposits and selection of the studied oil samples on the tectonic map of the Arysium depression (by E.S. Votsalevskiy [4])

Большинство нефтей Арыскупского прогиба парафинистые (содержание парафина до 15 % и более), малосернистые. Анализ физико-химических свойств нефтей исследованных месторождений приведен в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства нефтей Арыскупского прогиба

Table 2. Physicochemical properties of oil of the Aryskaum depression

Месторождение Field	Возраст Age	Содержание, %/Content, %				Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³
		Сера Sulfur	Асфальтены Asphaltenes	Смолы Resins	Парафины Paraffins	
Кенлык Kenlyk	K1nc1ar	0,32	0,07	5,7	12,9	0,81
Кенлык Kenlyk	PZ	0,28	0,05	3,6	17,3	0,78
Сорколь Sorkol	J ₁₋₂ kr, J ₁₋₂ ds	0,08	0,2	4,2	10,1	0,82
Акшабулак Akshabulak	K1nc1ar	0,23	–	8,44	14,38	0,82

Литокомплексы, формирующие юрский и мел-палеогеновый структурные этажи осадочного чехла Южно-Торгайского нефтегазоносного бассейна (НГБ), существенно отличаются друг от друга. Особенностью юрских литокомплексов является формирование их в исключительно внутриконтинентальных условиях, характеризующихся активным тафрогенным тектоническим режимом, обусловившим, в свою очередь, формирование узких линейно-вытянутых грабенов, расширяющихся вверх по разрезу по каждому выполняющему их ритмокомплексу отложений и разделенных относительно плоскими, устойчивыми выступами фундамента, не испытавшими активного воздымания (рис. 1).

Мел-палеогеновый структурный этаж Южно-Торгайского НГБ формировался в период длительных прерывисто-пульсационных прогибаний Туранской плиты, сопровождавшихся морскими трансгрессиями [32].

К началу мелового периода относится формирование постепенно расширяющейся Арыскупской синеклизы, в контуры которой в верхнемеловую и палеогеновую эпохи были вовлечены обрамляющие ее территории в связи со сменой внутриконтинентального режима осадконакопления морским.

Таким образом, фациальные условия накопления осадков продуктивного разреза менялись от внутриконтинентального режима в юре до осадконакопления в морском режиме в мел-палеогене.

По стратиграфической приуроченности в разрезе впадины выделяют три нефтегазоносных комплекса: юрский, нижнемеловой и нефтегазоносный комплекс коры выветривания доюрских образований.

Как уже было отмечено выше, домезозойский нефтегазоносный комплекс ранее не выделялся как самостоятельный [33]. Но к настоящему времени установлены нефтегазопрооявления в доюрских обра-

зованиях, включая промышленные притоки на месторождениях Акшабулак, Кызылкия, Кенлык и др.

Геохимическая характеристика нефтей Арыскупского прогиба

Основным классом биогенных органических соединений в исследованных нефтях являются алканы (табл. 3). Их содержание среди идентифицированных соединений в нефтях Бозингенской и Акшабулакской грабен-синклинали составляет 92–94 % и возрастает в нефтях Аксайской горст-антиклинали до 98 %.

Таблица 3. Относительное содержание отдельных классов соединений в нефтях Арыскупского прогиба

Table 3. Relative content of individual classes of biomarkers in oils of the Aryskaum depression

Индекс нефти Oil index	Боз-J1	Акш-К1	Акш-PR	Акс-К1	Акс-Пз
Группа соединений* Group of compounds	Содержание, % относительный Content, % relative				
Alks (m/z 57)	94,2	93,5	93,0	98,1	98,3
ABs (m/z 92)	0,35	0,22	0,24	0,11	0,09
Nfs (m/z 128+142+156+170)	3,05	2,40	3,24	1,01	0,97
Ps (m/z 178+192+206+220)	1,27	0,91	1,29	0,23	0,24
PCTs (m/z 191)	0,93	2,70	1,98	0,44	0,35
Dsts (m/z 217)	0,08	0,09	0,09	0,04	0,03
Sts (m/z 217)	0,09	0,18	0,17	0,04	0,03

*Alks – алканы, ABs – n-алкилбензолы, Nfs – нафталины, Ps – фенантрены, PCTs – пентациклические тритерпаны, Dsts – диастераны, Sts – регулярные стераны.

*Alks – alkanes, ABs – n-alkylbenzenes, Nfs – naphthalenes, Ps – phenanthrenes, PCTs – pentacyclic triterpans, Dsts – diasterans, Sts – regular steranes.

Газовая хроматография показывает, что нефти залежей фундамента и перекрывающего мезозоя имеют схожее распределение n-алканов (рис. 3). Подобная схожесть распределения может свидетельствовать о генетическом единстве нефтей из мезозоя и доюрского комплекса.

Величина отношения П/Ф, которая используется в качестве показателя обстановок диагенеза, свидетельствует о сходстве нефтей из отложений мела и протерозоя Акшабулакской грабен-синклинали (1,6 и 1,8), также практически идентична для нефтей из мела и палеозоя Аксайской горст-антиклинали (2,7 и 2,6) и несколько выше (3,1) в нефти из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали. Это показывает, что исходное ОВ, продуцировавшее нефти Акшабулакской грабен-синклинали, формировалось в субокислительных, Аксайской горст-антиклинали и Бозингенской грабен-синклинали – в окислительных условиях.

Выполнены расчеты геохимических параметров – отношение пристана к n-C₁₇ и фитана к n-C₁₈, дающие оценку степени зрелости нефтей. Расчеты показывают, что все исследованные нефти мало отличаются по своей термической преобразованности и относятся к категории «зрелые» (рис. 4). Коэффициент нечетности (CPI) по ряду C₂₀–C₃₂ меняется в пределах 1,11–1,17.

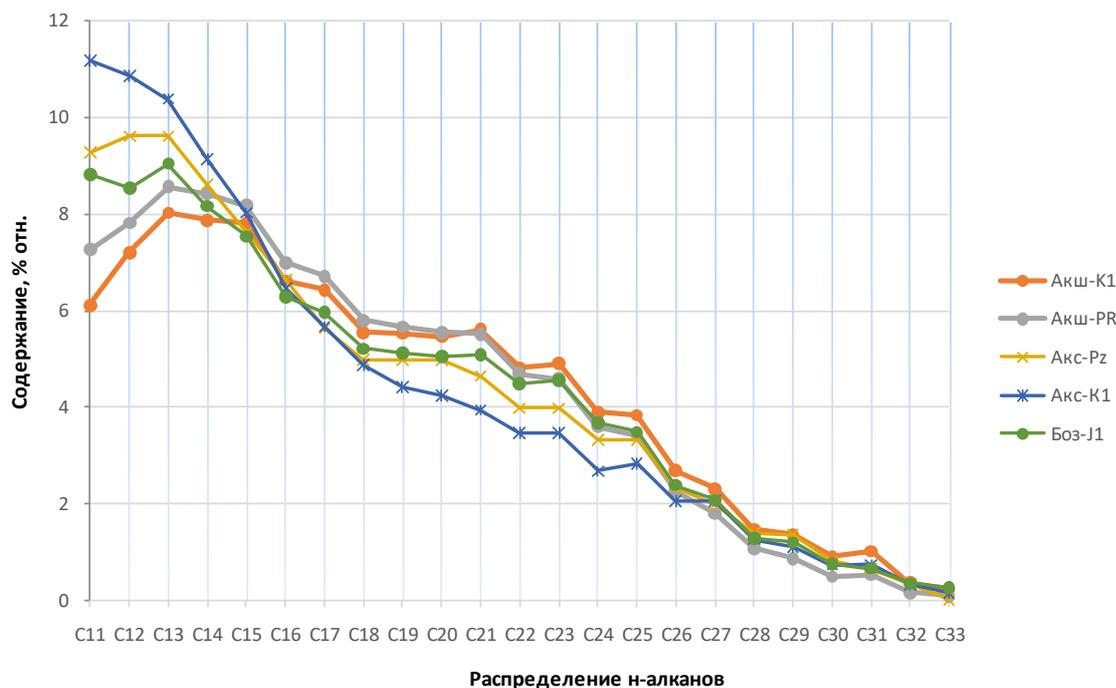


Рис. 3. Распределение нормальных алканов

Fig. 3. Distribution of normal alkanes

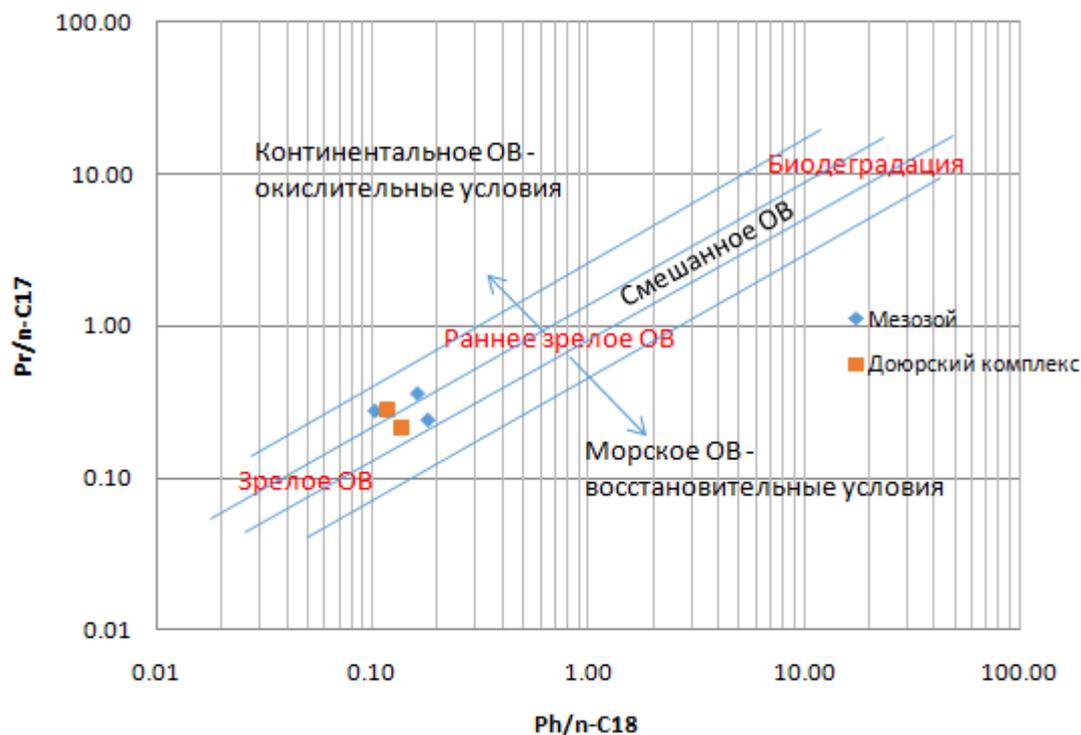


Рис. 4. Зрелость нефтей Арыскупского прогиба по соотношению изопреноидных и нормальных алканов

Fig. 4. Oil maturity of the Aryskum depression by the ratio of isoprenoid and normal alkanes

Состав одной из основных групп биомаркеров – стеранов, несмотря на их низкое содержание в нефтях Арыскупского прогиба, демонстрирует идентичность палеогеографических условий формирования исходного нефтематеринского вещества нефтей из меловых отложений, отлагавшихся, видимо, в морских, возможно, мелководных условиях, и нефтей из прилегающих к ним коллекторов фундамента (рис. 5).

Исходное ОВ нефти, залегающей в отложениях нижней юры Бозингенской грабен-синклинали, на востоке исследованной территории, накапливалось, видимо, вблизи дельты, что согласуется с повышенным в этой нефти значением отношения П/Ф, свидетельствующим о более высоком окислительно-восстановительном потенциале в бассейне седиментации.

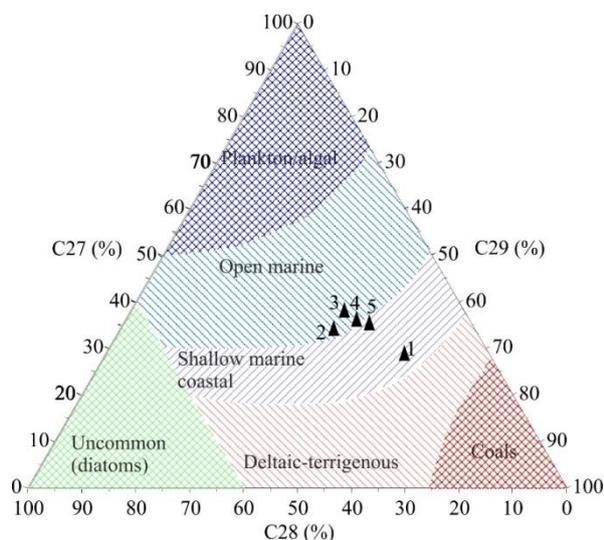


Рис. 5. Тройная диаграмма состава изостеранов (m/z 218) [19] нефтей Арыкумского прогиба: 1 – Боз-Ж1; 2 – Акш-К1; 3 – Акш-ПР; 4 – Акш-К1; 5 – Акш-Пз

Fig. 5. Triple diagram of composition of the steranes [19] of the Aryskum depression oils: 1 – Boz-J1; 2 – Aksh-K1; 3 – Aksh-PR; 4 – Aks-K1; 5 – Aks-Pz

Нефти из мела и протерозоя Акшабулакской грабен-синклинали, наряду с пониженной величиной П/Ф, отличаются от залегающих западнее более низким содержанием в составе стеранов перегруппированных структур диастеранов (табл. 4). Это может быть следствием возрастания содержания карбонатов и снижения доли обломочного материала в отложениях, генерировавших нефти на этом участке, по сравнению с расположенной западнее областью Аксайской горст-антиклинали, а утяжеление в этом направлении изотопного состава углерода свидетельствует, в соответствии с [30], о преимущественно сапропелевом исходном ОБ акшабулакских нефтей и возрастании в нем доли гумусовой составляющей на западе исследованной территории и в пределах Бозингенской грабен-синклинали.

Таблица 4. Значения генетических параметров состава биомаркеров и изотопный состав углерода нефтей Арыкумского прогиба

Table 4. Values of the genetic parameters of composition of biomarkers and isotopic composition of carbon oils of Aryskum depression

Индекс нефти Oil index	Боз-Ж1	Акш-К1	Акш-ПР	Акш-К1	Акш-Пз
P/Ph	3,1	1,6	1,8	2,6	2,7
Sts	C27<C29	C27<C29	C27<C29	C27<C29	C27<C29
Sts27/ Sts29	0,50	0,66	0,77	0,64	0,63
Dst27/St29	0,36	0,29	0,31	0,47	0,46
St29/H30	0,31	0,15	0,19	0,24	0,30
H29/H30	0,48	0,54	0,58	0,47	0,48
G/H30	0,04	0,08	0,07	0,16	0,13
$\delta^{13}C$, ‰	-28,3	-30,7	-29,4	-28,7	-28,2
Ki	0,20	0,21	0,18	0,21	0,27
Ts/Tm	1,05	1,14	1,26	0,69	0,91
Sts29 20S/20R	0,53	0,78	0,79	0,48	0,59
Sts29 Iso/Regular	1,08	0,75	1,02	0,71	0,84
MPI	0,54	0,45	0,42	0,41	0,48

Основным классом среди насыщенных циклических биомаркеров в исследованных нефтях являются пентациклические тритерпаны. Они представлены C₂₇ (Ts и Tm), C₂₉ и C₃₀ гопанами, S и R эписмерами гомогопанов C_{31–35} и гаммацераном. Состав пентациклических тритерпанов для всех нефтей идентичен, но в их распределении фиксируются незначительные отличия (рис. 6, табл. 3). Так, на фоне преобладающего в их составе C₃₀ гопана, в разных нефтях незначительно варьирует доля норгопана (C₂₉), высокое содержание которого отвечает богатой карбонатами нефтематеринской породе [22].

Для нефтей, залегающих в пределах Аксайской горст-антиклинали, зафиксировано повышенное относительное содержание гаммацерана (гаммацерановый индекс G/H30 составляет 0,13–0,16), что указывает, в соответствии с [22, 34, 35], на более высокую соленость участка бассейна, в котором проходило накопление их исходного ОБ. Минимальным значением G/H30 и одновременно максимальным значением П/Ф отличается нефть из нижней юры (табл. 3), что свидетельствует о накоплении ее исходного нефтематеринского вещества в условиях опресненного водоёма.

Хейлантаны отсутствуют в нефти из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали. В остальных нефтях присутствуют в следовых количествах, показывая низкий вклад водорослевого материала в исходное нефтематеринское вещество по сравнению с содержащими гопановые структуры прокариотическими организмами [22]. Наличие C₂₄ тетрациклического терпана зафиксировано в нефтях Акшабулакской грабен-синклинали и Аксайской горст-антиклинали. Величина отношения tetraacyclic-C24/H30 для них составляет 0,007–0,009 и 0,014–0,015, соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что нефтепродуцировавшая толща, по всей вероятности, мелового возраста, в пределах Акшабулакской грабен-синклинали накапливалась в более глубокой части моря, чем одновозрастные осадки Аксайской горст-антиклинали, отлагавшиеся, видимо, в лагунных условиях, а нижнеюрские осадки Бозингенской грабен-синклинали – в опресненной дельтовой зоне.

В составе ароматических УВ всех исследованных нефтей преобладают бициклические нафталины (табл. 2), представленные преимущественно нафталином, монометил- (МН), диметил- (ДМН) и триметилзамещенными (ТМН) нафталинами (рис. 7).

Наряду с ними зафиксировано наличие этил- и метил, пропил-замещенных нафталинов. Распределение содержания изомеров внутри ДМН и ТМН для всех нефтей, независимо от возраста вмещающих отложений, практически идентично. В то же время нефти из меловых отложений и палеозоя Аксайской горст-антиклинали отличаются от остальных повышенной долей в составе нафталинов монометилзамещенных соединений, а среди них – значительным преобладанием 2-метилнафталина над его изомером (1-метилнафталином). Это свидетельствует о меньшей степени термической преобразованности ОБ [36], продуцировавшего нефти Аксайской горст-антиклинали. В нефти из нижней юры Бозингенской гра-

бен-синклинали заметно выше относительное содержание нафталина с пропильным заместителем (2-метил, 1-пропил-нафталина), источник которого пока не опреде-

лен, но повышенное содержание этого соединения может быть обусловлено спецификой условий накопления ОВ в осадках нижней юры.

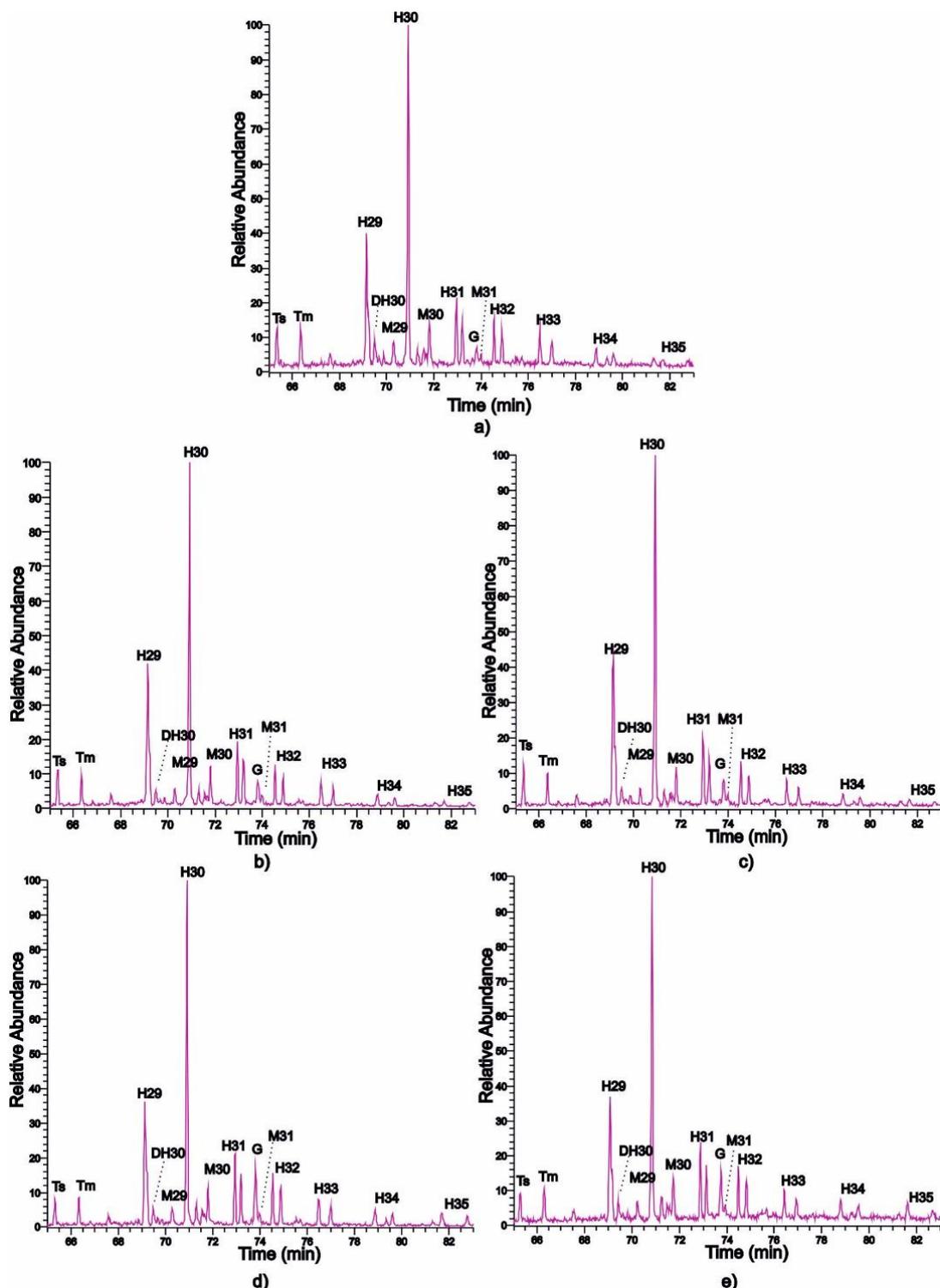


Рис. 6. Масс-фрагментограммы пентациклических терпанов нефтей Арыкумского прогиба: а) Боз-Ж1; б) Ақи-К1; в) Ақи-Р1; д) Ақс-К1; е) Ақс-Р2 по m/z 191: H29, H30 – C₂₉, C₃₀ гопаны (17 α , 21 β); М – моретаны (гопаны 17 β , 21 α); H31–H35 – гомогопаны C₃₁–C₃₅ (17 α , 21 β); DH – диагопан; G – гаммацеран; Ts – триснорнеогопан; Tm – трисноргопан

Fig. 6. Mass fragmentograms of pentacyclic terpanes of oils from the Aryskum depression: a) Boz-J1; b) Aksh-K1; c) Aksh-PR; d) Aks-K1; e) Aks-Pz in m/z 191: H29, H30 – C₂₉, C₃₀ hopanes (17 α , 21 β); M – Moretans (Gopans 17 β , 21 α); H31–H35 – homogopans C₃₁–C₃₅ (17 α , 21 β); DH – diopopan; G – gammaceran; Ts – trisnornorogopane; Tm – Trisnorgopane

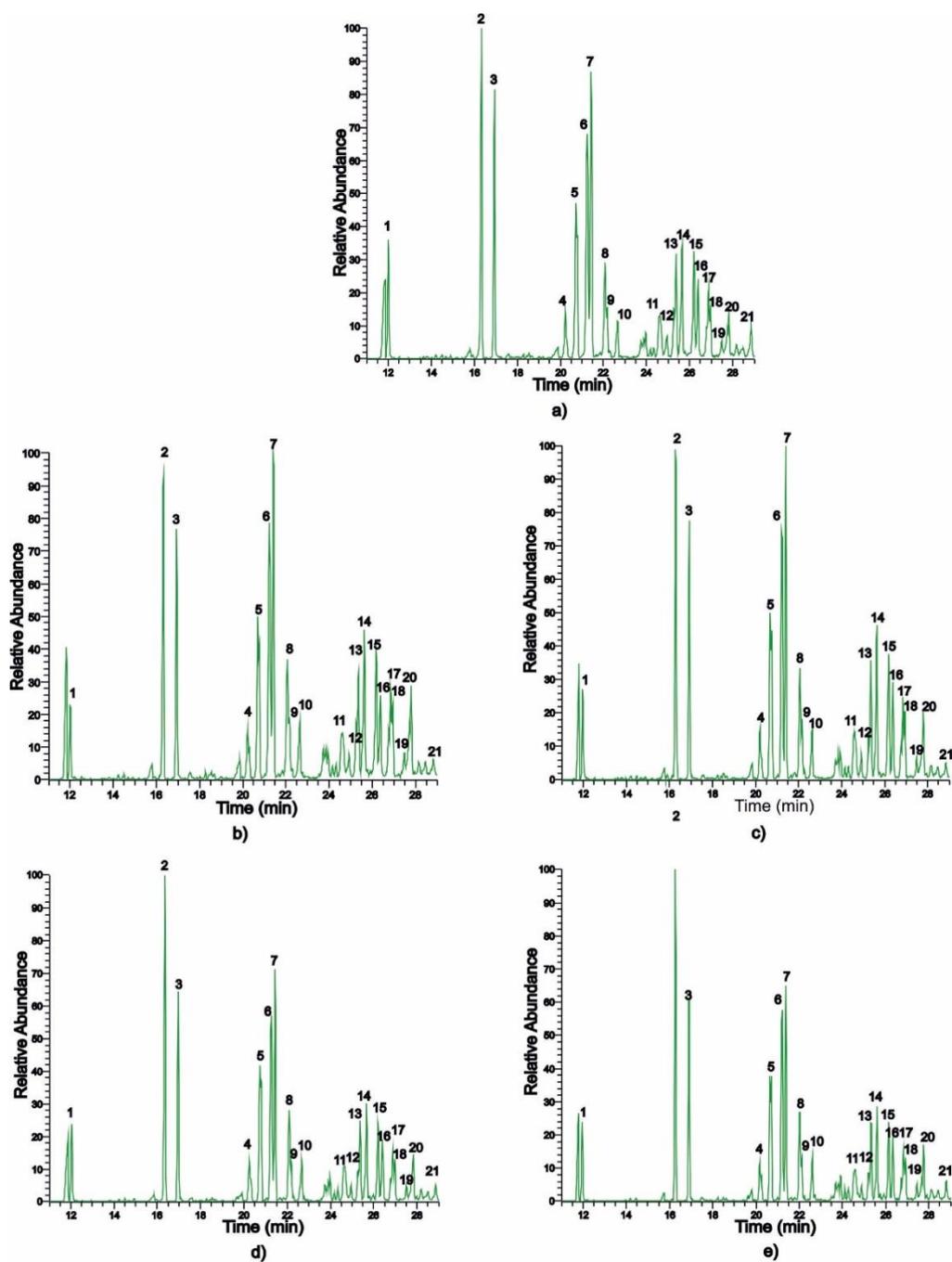


Рис. 7. Масс-фрагментогаммы нафталинов нефтей Арыскупского прогиба: а) Боз-Ж1; б) Аки-К1; в) Аки-РР; д) Акс-К1; е) Акс-Рз по m/z 128; 142; 156; 170: 1 – нафталин; 2 – 2-МН; 3 – 1-МН; 4 – 2-этилнафталин; 5 – 2,6-ДМН; 6 – 2,7-ДМН; 7 – (1,3+1,7)-ДМНы; 8 – 1,6-ДМН; 9 – 1,5-ДМН; 10 – 1, 2-ДМН; 11, 12 – этил, метилнафталины; 13 – 1,3,7-ТМН; 14 – 1,3,6-ТМН; 15 – (1,3,8+1,4,5)-ТМНы; 16 – 2,3,6-ТМН; 17 – 1,2,7-ТМН; 18 – (1,6,7+1,2,6)-ТМНы; 19 – 1,2,4-ТМН; 20 – 1,2,5-ТМН; 21 – 2-метил, 1-пропил-нафталин

Fig. 7. Mass fragmentograms of naphthalene oils of the Arysium depression: а) Boz-J1; б) Aksh-K1; в) Aksh-PR; д) Aks-K1; е) Aks-Pz in m/z 128; 142; 156; 170: 1 – naphthalene; 2 – 2-MN; 3 – 1-MN; 4 – 2-ethylnaphthalene; 5 – 2,6-DMN; 6 – 2,7-DMN; 7 – (1,3+1,7)-DMNs; 8 – 1,6-DMN; 9 – 1,5-DMN; 10 – 1, 2-DMN; 11, 12 – ethyl, methyl naphthalenes; 13 – 1,3,7-TMN; 14 – 1,3,6-TMN; 15 – (1,3,8+1,4,5)-TMNs; 16 – 2,3,6-TMN; 17 – 1,2,7-TMN; 18 – (1,6,7+1,2,6)-TMN; 19 – 1,2,4-TMN; 20 – 1,2,5-TMN; 21 – 2-methyl, 1-propyl-naphthalene

Все исследованные нефти характеризуются низким содержанием моноциклических ароматических УВ (алкилбензолов). Их состав для всех нефтей идентичен. Они представлены набором гомологов C_{10} – C_{34} преимущественно с одним алкильным заместителем, среди которых преобладают C_{12} – C_{14} .

Содержание фенантронов – трициклических ароматических УВ – в нефтях Арыскупского прогиба выше, чем алкилбензолов, но ниже, чем нафталинов. Отношение содержания нафталинов к фенантрамам повышено в нефтях на западе исследованной территории в отложениях мела и палеозоя Аксайской

горст-антиклинали (4,0–4,4) по сравнению с нефтями из юры, мела и протерозоя Акшабулакской и Бозингенской грабен-синклиналей (2,4–2,6), что указывает

на особенность состава исходного нефтематеринского вещества и, как следствие, нефтей западного участка.

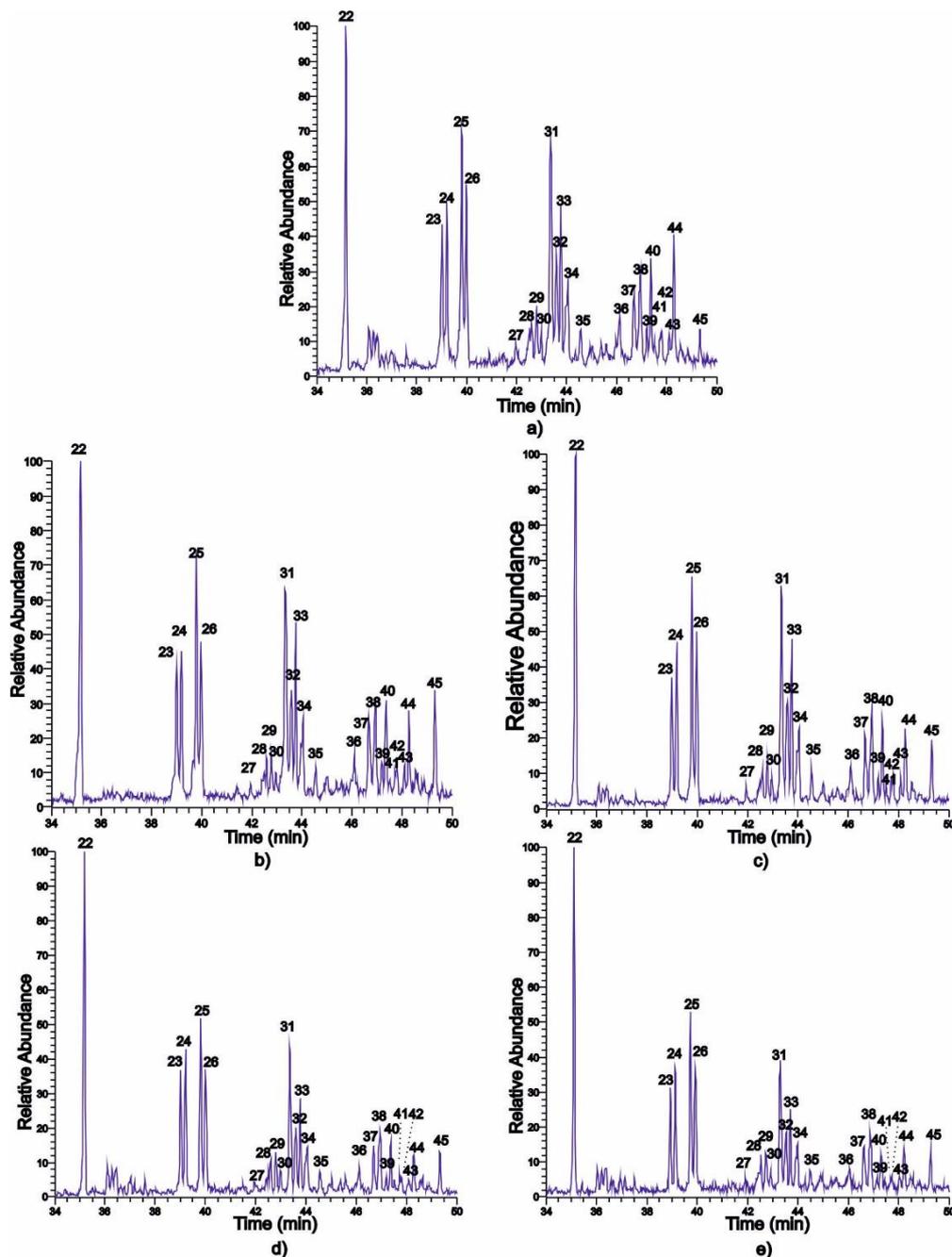


Рис. 8. Масс-фрагментограммы фенантронов нефтей Арыскупского прогиба: а) Боз-Ж1; б) Аки-К1; в) Аки-РР; д) Акс-К1; е) Акс-Рз по m/z 178; 192, 206, 220: 22 – фенантрен; 23 – 3-МФ; 24 – 2-МФ; 25 – 9-МФ; 26 – 1-МФ; 27 – этилфенантрен; 28 – 3,6-ДМФ; 29 – 2,6-ДМФ; 30 – 2,7-ДМФ; 31 – (3,9+3,10+2,10+1,3)-ДМФы; 32 – (2,9+1,6)-ДМФы; 33 – 1,7-ДМФ; 34 – 1,9-ДМФ; 35 – 1,8-ДМФ; 36 – метил,этил-фенантрен; 37 – (1,3,6+1,3,10+2,6,10)-ТМФы; 38 – (1,3,7+2,6,9+2,7,9)-ТМФы; 39 – (1,3,9+2,3,6)-ТМФы; 40 – (1,6,9+1,7,9+2,3,7)-ТМФы; 41 – 1,3,8-ТМФ; 42 – 2,3,10-ТМФ; 43 – 1,6,7-ТМФ; 44 – 1,2,6-ТМФ; 45 – 1,2,8-ТМФ. Идентификация пиков ди- и триметилфенантронов соответствует [39, 40]

Fig. 8. Mass fragmentograms of phenanthrenes of oils from the Arysium depression: а) Aksh-J1; б) Aksh-K1; в) Aksh-PR; д) Aks-K1; е) Aks-Pz in m/z 178; 192, 206, 220: 22 – phenanthrene; 23 – 3-MF; 24 – 2-MF; 25 – 9-MF; 26 – 1-MF; 27 – ethylphenanthrene; 28 – 3,6-DMF; 29 – 2,6-DMF; 30 – 2,7-DMF; 31 – (3,9+3,10+2,10+1,3)-DMFs; 32 – (2,9+1,6)-DMFs; 33 – 1,7-DMF; 34 – 1,9-DMF; 35 – 1,8-DMF; 36 – methyl, ethyl-phenanthrene; 37 – (1,3,6+1,3,10+2,6,10)-TMFs; 38 – (1,3,7+2,6,9+2,7,9)-TMFs; 39 – (1,3,9+2,3,6)-TMFs; 40 – (1,6,9+1,7,9+2,3,7)-TMFs; 41 – 1,3,8-TMF; 42 – 2,3,10-TMF; 43 – 1,6,7-TMF; 44 – 1,2,6-TMF; 45 – 1,2,8-TMF. The identification of the peaks of di- and trimethylphenanthrenes corresponds to [39, 40]

В индивидуальном составе фенантронов во всех нефтях доминирует незамещенный фенантрен (рис. 8), среди метилфенантронов – 9-метилфенантрен, преобладание которого указывает на морские условия накопления исходного органического материала [37]. Особенностью состава фенантронов нефти из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали является повышенная доля 1,2,6-триметилфенантрена, происхождение которого связывают с наземным источником [38].

Выводы

1. В нефтях Арыскупского прогиба определен индивидуальный состав и относительное содержание алканов, n-алкилбензолов, нафталинов, фенантронов, пентациклических тритерпанов и стеранов, рассчитаны геохимические параметры, отражающие особенности условий формирования нефтематеринских отложений.
2. Близкие значения геохимических параметров и одинаковый характер распределения n-алканов, стеранов, хейлантанов, пентациклических терпанов, алкилбензолов, нафталинов и фенантронов в нефтях из мезозойского и доюрского комплексов в пределах отдельных структур свидетельствуют о генетическом единстве нефтей из нижнего мела и протерозоя Акшабулакской грабен-синклинали, а также генетическом единстве нефтей из нижнего мела и палеозоя Аксайской горст-антиклинали.
3. Нефти, залегающие в отложениях нижнего мела и протерозоя в пределах Акшабулакской грабен-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Торгайско-Сырдарьинский регион – эволюция глубинного строения и проблемы минерагении / Т.Х. Парагульгов, Х.Х. Парагульгов, Е.М. Фазылов, Л.В. Шабалина // Региональная геология, Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан. – 2013. – № 2. – Р. 8–18.
2. Месторождения нефти и газа Казахстана. Справочник / под ред. А.М. Кажегельдина, А.А. Абдуллина, Х.А. Беспаява, Э.С. Воцалевского, С.Ж. Даукеева, Л.А. Мирошниченко. – Алматы: Минеральные ресурсы Казахстана, 1996. – 324 с.
3. Куандыков Б.М., Нажметдинов А.Ш., Сапожников Р.Б. Строение глубокопогруженных отложений Арыскупского прогиба Южно-Торгайской впадины по сеймостратиграфическим данным // Геология нефти и газа. – 1992. – № 11. – С. 22–27.
4. Глубинное строение и минеральные ресурсы Казахстана. Нефть и газ. Т. III / С.Ж. Даукеев, Б.С. Ужженов, А.А. Абдуллин, Х.А. Беспаяв, Э.С. Воцалевский, В.Н. Любецкий, А.К. Мазуров, Л.А. Мирошниченко. – Алматы: Республиканское Государственное предприятие «Информационно-аналитический центр геологии и минеральных ресурсов Республики Казахстан», 2002. – 248 с.
5. Акчулаков У.А., Бигараев А.Б., Абдазимов У.А. Арыскупский трансконтинентальный рифтовый пояс и его нефтегазоносность // Нефть и газ. – 2013. – № 5 (77). – С. 75–81.
6. Корчагин В.И., Карлов В.И., Пузанова И.В. Геологическое строение и нефтегазоносность Тургайской нефтегазоносной области // Геология нефти и газа. – 1996. – № 5. – С. 38–46.
7. Оздоев С.М. Перспективы нефтегазоносности осадочных бассейнов Казахстана // Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан, Серия геологии и технических наук. – 2012. – № 1 (435). – С. 61–76.
8. Южно-Торгайский осадочный бассейн – вещественный состав и нефтегазоносность докембрийских образований / Т.Х. Парагульгов, Х.Х. Парагульгов, Е.М. Фазылов, Э.С. Мусина // Из-

вестия Национальной Академии наук Республики Казахстан, Серия геологии и технических наук. – 2013. – № 1. – С. 44–54.

9. Особенности строения палеозойских отложений Тургайско-Сырдарьинского и Устюртского регионов (в связи с перспективами нефтегазоносности глубоких горизонтов осадочного чехла) / Ю.А. Волож, В.А. Быкадоров, М.П. Антипов, Р.Б. Сапожников // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2016. – Т. 11. – № 4. – С. 1–46.

10. Нуменов М.К., Болат Е. Строение и перспективы нефтегазоносности Нижнесырдарьинского свода в зоне сочленения с Южно-Торгайским бассейном // Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан, Серия геологии и технических наук. – 2015. – № 4. – С. 43–52.

11. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide I. Biomarkers and isotopes in the environment. 2nd ed. V. 1. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 474 p.

12. Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum formation and occurrence. – New York: Springer-Verlag, 1984. – 699 p.

13. Murillo W.A., Horsfield B., Vieth-Hillebrand A. Unraveling petroleum mixtures from the South Viking Graben, North Sea: a study based on $\delta^{13}C$ of individual hydrocarbons and molecular data // Organic Geochemistry. – 2019. – V. 137. – P. 103900.

14. Hunt J. Petroleum geochemistry and geology. 2nd ed. – New York: Freeman and Company, 1996. – 743 p.

15. Oil-source correlation in the West Esh El Mellaha, southwestern margin of the Gulf of Suez rift, Egypt / W.S.E. Diasty, S.Y. Beialy, R.M. El Attar, A. Khairy, K.E. Peters, D.J. Batten // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 180. – P. 844–860.

16. Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I.P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – P. 3581–3598.

4. Особенности состава УВ нефти из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали являются отсутствием в ней хейлантанов и C_{24} тетрациклического терпана, а также низкая доля стеранов C_{27} , указывающие на незначительный вклад водорослевого материала в исходное нефтематеринское вещество, повышенная доля в составе фенантронов 1,2,6-триметилфенантрена, происхождение которого связывают с наземным источником, максимальное значение отношения пристана к фитану, характеризующее окислительные условия в диагенезе, и очень низкое содержание гаммацераана. По-видимому, нефть из нижней юры Бозингенской грабен-синклинали генерирована отложениями, сформированными в опресненной дельтовой зоне.

17. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
18. Серебренникова О.В., Филлипова Т.Ю., Красноярова Н.А. Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока Западной Сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 3. – С. 163–167.
19. Nwadinigwe C.A., Alumona T.N. Assessment of n-alkanes and acyclic isoprenoids (geochemical markers) in crudes: A case study of Iraq and Niger delta, Nigeria // Egyptian Journal of Petroleum. – 2017. – V. 27. – № 1. – P. 111–116.
20. Особенности определения характеристических отношений изопреноидных алканов C15-C20 в нефтях Казахстана / А.Б. Жаманбаева, О.Ю. Куртова, М.Б. Алимжанова, И.Г. Зенкевич // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23. – № 2. – С. 237–246.
21. French K., Birdwell J., Whidden K. Geochemistry of a thermally immature Eagle Ford Group drill core in central Texas // Organic Geochemistry. – 2019. – V. 31. – P. 19–33.
22. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker guide II. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history. 2nd ed. V. 2. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 1156 p.
23. Huang Wen-Yen, Meinschein W.G. Sterols as ecological indicators // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – V. 43. – № 5. – P. 739–745.
24. Combaut G., Saenger P. Sterols of the amansieae (rhodomelaceae: Rhodophyta) // Phytochemistry. – 1984. – V. 23. – Iss. 4. – P. 781–782.
25. Особенности химического состава растений пресноводного карбонатного озера подтайги Западной Сибири / О.В. Серебренникова, Е.Б. Стрельникова, Е.В. Гулая, П.Б. Кадычагов, Ю.И. Прейс, М.А. Дучко // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 139–144.
26. Chromatographic study of the organic matter from Moroccan Rif bituminous rocks / Kh. Groune, M. Halim, L. Lemée, M. Benmakhlouf, A. Amblès // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 12. – Iss. 7. – P. 1552–1562.
27. Nazir A., Fazeelat T. Petroleum geochemistry of lower Indus basin, Pakistan: I. geochemical interpretation and origin of crude oils // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. – V. 122. – P. 173–179.
28. Geochemical characteristics of oil from Oligocene Lower Ganchaigou formation oil sand in Northern Qaidam Basin, China / Y. Liang, X. Shan, Y.M. Makeen et al. // Natural Resources Research. – 2019. – V. 28. – Iss. 4. – P. 1521–1546.
29. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
30. Alexander R., Larcher A.V., Kagi R.I. The use of plant derived biomarker for correlation of oils with source rocks in the Cooper/Eromango basin systems, Australia // APEA journal. – 1988. – V. 28 (1). – P. 310–321.
31. Radke M., Welte D.H., Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type // Organic Geochemistry. – 1986. – V. 10. – № 1–3. – P. 51–63ю
32. Бисенгалиев Д.Л., Темиргасов А.М. Строение и перспективы меловых отложений западной части Южно-Торгайского бассейна по новым сейсморазведочным данным // Известия НАН РК, Серия геологии и технических наук. – 2015. – № 4. – С. 33–42.
33. Бувалкин А.К., Котова Л.И. Геология, угленосность и нефтегазоносность нижнемезозойских отложений Торгайского прогиба. – Алматы: Гылым, 2001. – 278 с.
34. Oil-oil and oil-source rock correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: New insights from molecular markers analyses / H. Xiao, M. Li, J. Liu, F. Mao, D. Cheng, Zh. Yang // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 103. – P. 351–365.
35. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China / S. Tao, Ch. Wang, J. Du, L. Liu, Z. Chen // Marine and Petroleum Geology. – 2015. – V. 67. – P. 460–467.
36. Killops S.D., Killops V.J. An introduction to organic geochemistry. 2nd ed. – USA: Blackwell Publishing Ltd, 2005. – 406 p.
37. Sarmah M.K., Borthakur A., Dutta A. Pyrolysis of petroleum asphaltene from different geological origins and use of methyl-naphthalenes and methyl-phenanthrenes as maturity indicators for asphaltene // Bull. Mater. Sci. – 2013. – V. 36. – № 2. – P. 311–317.
38. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts / H. Budzinski, Ph. Garrirues, J. Connan, J. Devillers, D. Domine, M. Radke, J.L. Oudin // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – № 10. – P. 2043–2056.
39. Ogala E.J., Akaegbobi I.M. Using aromatic biological markers as a tool for assessing thermal maturity of source rocks in the Campano-Maastrichtian Mamu Formation, southeastern Nigeria // Eart Sci. Res. J. – 2014. – V. 18. – № 1. – P. 51–62.
40. Novel maturity parameters for mature to over-mature source rocks and oils based on the distribution of phenanthrene series compounds / Z. Wang, Y. Wang, B. Wu, G. Wang, S. Sun, L. Xu, Sh. Zhu, L. Sun, Z. Wei // Heliyon. – 2016. – V. 2. – № 3. – P. 1–19.

Поступила: 27.11.2019 г.

Информация об авторах

Мадишева Р.К., докторант кафедры геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Карагандинского Государственного Технического Университета.

Серебренникова О.В., доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии нефти СО РАН.

Исаев В.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геофизики Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Портнов В.С., доктор технических наук, профессор кафедры геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Карагандинского Государственного Технического Университета.

Оздоев С.М., доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик Национальной академии наук Республики Казахстан, руководитель лаборатории нефти и газа Института геологических наук имени К.И. Сатпаева.

UDC 553.98; 550.4

COMPOSITION OF BIOMARKERS AND ORIGIN OF OILS OF THE ARYSKUM DEPRESSION (SOUTH KAZAKHSTAN)

Rima K. Madisheva¹,
rimma_kz@mail.ru

Olga V. Serebrennikova²,
ovs49@yahoo.com

Valery I. Isaev³,
isaevvi@tpu.ru

Vasily S. Portnov¹,
vs_portnov@mail.ru

Sultan M. Ozdoyev⁴,
ozdoyevsultan@mail.ru

¹ Karaganda State Technical University,
56, N. Nazarbayev avenue, Karaganda, 100027, Kazakhstan.

² Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, 634050, Russia.

⁴ Institute of Geological Sciences n.a. K.I. Satpayev,
69/94, Kabanbai batyr street, Almaty, 050010, Kazakhstan.

Based on the analysis of the individual composition of biomarkers of oils from the Lower Cretaceous, Lower Jurassic, Paleozoic and Proterozoic of the Arysium depression of the South Torgai oil and gas basin, the conditions for formation of oil source deposits generating oil of the territory under consideration are reconstructed. The study is relevant to justify the search strategy for oil and gas deposits, taking into account the tectonics of the foundation of South Kazakhstan.

The aim of the study was to identify similarities and differences between the oils lying in the pre-Jurassic deposits of the Arysium trough basement and oils from sedimentary strata overlapping them, to determine the features of facies conditions for accumulation of oil source material in this territory.

Objects and methods. Oil from the Lower Cretaceous, Lower Jurassic, Paleozoic, and Proterozoic of the Arysium depression of the South Torgai oil and gas basin was studied. The composition of the oils was analyzed by gas-liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry.

Results and conclusions. The distribution in oils and the individual composition of alkanes, *n*-alkylbenzenes, naphthalenes, phenanthrenes, cheilants, pentacyclic triterpanes and steranes were determined, geochemical parameters reflecting the peculiarities of the conditions for formation of oil source deposits were calculated. The data obtained demonstrated the genetic unity of the oils from the Lower Cretaceous and Proterozoic of the Akshabulak graben-synclinal, as well as the unified genesis of oils from the Lower Cretaceous and Paleozoic of the Aksai horst-anticline and the difference in the facies conditions of accumulation of source rocks in these territories. According to the data on composition of steranes and pentacyclic triterpanes, rocks that produced oil within the Akshabulak graben syncline are characterized by a high content of carbonates, accumulated in the deeper part of the sea and in less oxidizing conditions than in the Aksai horst anticline, where the oil source layer contained more clay component and deposited, apparently in a salted lagoon. Oil from the Lower Jurassic of the Bosingen graben-synclinal is generated by sediments formed in the desalinated delta zone.

Key words:

Oil composition, hydrocarbon biomarkers, source rocks, pre-Jurassic deposits, Arysium depression, South Torgai basin.

REFERENCES

1. Paragulgov T.H., Paragulgov H.H., Fazylov E.M., Shabalin L.V. Torgaysko-Syrdarynsky region – evolyutsiya glubinnogo stroeniya i problem mineragenii [Torgaysko-Syrdarya region – evolution of the deep structure and problems of mineralogy]. *Regional Geology, News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 2013, no. 2, pp. 8–18.
2. *Mestorozhdeniya nefi i gaza Kazahstana. Spravochnik* [Oil and gas fields of Kazakhstan. Handbook]. Eds. A.M. Kazhegeldin, A.A. Abdullina, H.A. Bespayeva, E.S. Votsalevsky, S.Zh. Daukeeva, L.A. Miroshnichenko. Almaty, Mineral resources of Kazakhstan Publ., 1996. 324 p.
3. Kuandykov B.M., Naymetdinov A.Sh., Sapozhnikov R.B. Stroenie glubokopogruzhennykh otlozheniy Arysiumskogo progiba Yuzhno-Torgajskoy vpadiny po seismostratigraficheskim dannym [The structure of deeply submerged deposits of the Arysium trough of the South Torgai depression according to seismic stratigraphic data]. *Geology of Oil and Gas*, 1992, no. 11, pp. 22–27.
4. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Abdulin A.A., Bespaev H.A., Votsalevsky E.S., Lyubetskiy V.N., Mazurov A.K., Miroshnichenko L.A. *Glubinnoe stroenie i mineralnye resursy Kazahstana. Nefi i gaz*. T. III [Deep structure and mineral resources of Kazakhstan. Oil and gas. Vol. III]. Almaty, Information and Analytical Center of Geology and Mineral Resources of the Republic of Kazakhstan Publ., 2002. 248 p.

5. Akchulakov U.A., Bigaraev A.B., Abdazimov U.A. Aryskumskii transkontinentalny riftovy poyas i ego neftegazonosnost [Aryskum transcontinental rift belt and its oil and gas potential]. *Oil and gas*, 2013, no. 5 (77), pp. 75–81.
6. Korzhagin V.I., Karpov V.I., Puzanova I.V. Geologicheskoe stroenie i neftegazonosnost Turgayskoy neftegazonosnoy oblasti [Geological structure and oil and gas potential of the Turgai oil and gas region]. *Geology of oil and gas*, 1996, no. 5, pp. 38–46.
7. Ozdov S.M. Perspektivy neftegazonosnosti osadochnykh basseynov Kazakhstana [Prospects of oil-and-gas-bearing sedimentary basins of Kazakhstan]. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of geology and technical sciences*, 2012, no. 1 (435), pp. 61–76.
8. Paragulgov T.Kh., Paragulgov Kh.Kh., Fazylov E.M., Musina E.S. Yuzhno-Torgayskiy osadochny basseyn – veshchestvenny sostav i neftegazonosnost domezozoykskikh obrazovaniy [South Torgai sedimentary basin – material composition and oil and gas potential of pre-Mesozoic formations]. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of geology and technical sciences*, 2013, no. 1, pp. 44–54.
9. Volozh Yu.A., Bykadorov V.A., Antipov M.P., Sapozhnikov R.B. Osobennosti stroeniya paleozoykskikh otlozheniy Turgaysko-Syrdarinskogo i Ustyurtskogo regionov (v svyazi s perspektivami neftegazonosnosti glubokikh gorizontov osadochnogo chekhla) [The structural features of the Paleozoic sediments of the Turgay-Syr Darya and Ustyurt regions (in connection with the prospects of oil and gas potential in the deep horizons of the sedimentary cover)]. *Oil and gas geology. Theory and practice*, 2016, vol. 11, no. 4, pp. 1–46.
10. Nukenov M.K., Bolat E. Stroenie i perspektivy neftegazonosnosti Nizhnesyrdarinskogo svoda v zone sochleneniya s Yuzhno-Torgayskim basseynom [The structure and prospects of oil and gas potential of the Lower Syrdarya arch in the zone of junction with the South Torgai basin]. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of geology and technical sciences*, 2015, no. 4, pp. 43–52.
11. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The biomarker guide I. Biomarkers and isotopes in the environment*. 2nd ed. Vol. 1. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. 474 p.
12. Tissot B.P., Welte D.H. *Petroleum formation and occurrence*. New York, Springer-Verlag, 1984. 699 p.
13. Murillo W.A., Horsfield B., Vieth-Hillebrand A. Unraveling petroleum mixtures from the South Viking Graben, North Sea: a study based on $\delta^{13}C$ of individual hydrocarbons and molecular data. *Organic Geochemistry*, 2019, vol. 137, pp. 103900.
14. Hunt J. *Petroleum geochemistry and geology*. 2nd ed. New York, Freeman and Company, 1996. 743 p.
15. Diasty W.S.E., Beialy S.Y., El Attar R.M., Khairy A., Peters K.E., Batten D.J. Oil-source correlation in the West Esh El Mellaha, southwestern margin of the Gulf of Suez rift, Egypt. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 180, pp. 844–860.
16. Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I.P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, pp. 3581–3598.
17. Goncharov I.V. *Geokhimiya neftey Zapadnoy Sibiri* [Petroleum geochemistry of Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 181 p.
18. Serebrennikova O.V., Filipova T.Yu., Krasnoyarova N.A. Vzaimosvyaz sostava alkanov i metalloporfirinov neftey i organicheskogo veshchestva porod yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri kak otrazhenie usloviy formirovaniya neftematerinskikh tolshch [The relationship between the composition of alkanes and metalloporphyrins of oils and organic matter of rocks of the southeast of Western Siberia as a reflection of the conditions for the formation of oil source strata]. *Petrochemistry*, 2003, vol. 43, no. 3, pp. 163–167.
19. Nwadinigwe C.A., Alumona T.N. Assessment of n-alkanes and acyclic isoprenoids (geochemical markers) in crudes: a case study of Iraq and Niger delta, Nigeria. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, vol. 27, no. 1, pp. 111–116.
20. Zhamanbaeva A.B., Kurtova O.Yu., Alimzhanova M.B., Zenkevich I.G. Osobennosti opredeleniya kharakteristicheskikh otnosheniy izoprenoidnykh alkanov S15-S20 v neftyakh Kazakhstana [Features of determining the characteristic relations of isoprenoid alkanes C15-C20 in the oils of Kazakhstan]. *Analytics and control*, 2019, vol. 23, no. 2, pp. 237–246.
21. French K., Birdwell J., Whidden K. Geochemistry of a thermally immature Eagle Ford Group drill core in central Texas. *Organic Geochemistry*, 2019, vol. 31, pp. 19–33.
22. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The biomarker guide II. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history*. 2nd ed. Vol. 2. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. 1156 p.
23. Huang Wen-Yen, Meinschein W.G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, vol. 43, no. 5, pp. 739–745.
24. Combaut G., Saenger P. Sterols of the amansieae (rhodomeleaceae: Rhodophyta). *Phytochemistry*, 1984, vol. 23, Iss. 4, pp. 781–782.
25. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Gulaya E.V., Kadychagov P.B., Preis Yu.I., Duchko M.A. Osobennosti khimicheskogo sostava rasteniy presnovodnogo karbonatnogo ozera podtaygi Zapadnoy Sibiri [Features of the chemical composition of plants of a freshwater carbonate lake in the subtaiga of Western Siberia]. *Chemistry of plant raw materials*, 2014, no. 3, pp. 139–144.
26. Groune Kh., Halim M., Lemée L., Benmakhlouf M., Amblès A. Chromatographic study of the organic matter from Moroccan Rif bituminous rocks. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, vol. 12, Iss. 7, pp. 1552–1562.
27. Nazir A., Fazeelat T. Petroleum geochemistry of lower Indus basin, Pakistan: I. geochemical interpretation and origin of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, vol. 122, pp. 173–179.
28. Liang Y., Shan X., Makeen Y.M. Geochemical characteristics of oil from Oligocene Lower Ganchaigou formation oil sand in Northern Qaidam Basin, China. *Natural Resources Research*, 2019, vol. 28, Iss. 4, pp. 1521–1546.
29. Petrov A.A. *Uglevodorody nefiti* [Hydrocarbon oil]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 264 p.
30. Alexander R., Larcher A.V., Kagi R.I. The use of plant derived biomarker for correlation of oils with source rocks in the Cooper/Eromango basin systems, Australia. *APEA journal*, 1988, vol. 28 (1), pp. 310–321.
31. Radke M., Welte D.H., Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 1986, vol. 10, no. 1–3, pp. 51–63.
32. Bisengaliev D.L., Temirkhasov A.M. Stroenie i perspektivy melovykh otlozheniy zapadnoy chasti Yuzhno-Torgayskogo basseyna po novym seysmorazvedochnym dannym [The structure and prospects of Cretaceous deposits of the western part of the South Torgai basin according to new seismic data]. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of geology and technical sciences*, 2015, no. 4, pp. 33–42.
33. Buvalkin A.K., Kotova L.I. *Geologiya, uglunosnost i neftegazonosnost nizhnemezozoykskikh otlozheniy Torgayskogo progiba* [Geology, coal content and oil and gas potential of the Lower Mesozoic sediments of the Torgai trough]. Almaty, Gylym Publ., 2001. 278 p.
34. Xiao H., Li M., Liu J., Mao F., Cheng D., Yang Zh. Oil-oil and oil-source rock correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: new insights from molecular markers analyses. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 103, pp. 351–365.
35. Tao S., Wang Ch., Du J., Liu L., Chen Z. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, vol. 67, pp. 460–467.
36. Killops S.D., Killops V.J. *An introduction to organic geochemistry*. 2nd ed. USA, Blackwell Publishing Ltd, 2005. 406 p.
37. Sarmah M.K., Borthakur A., Dutta A. Pyrolysis of petroleum asphaltenes from different geological origins and use of methyl-naphthalenes and methyl-phenanthrenes as maturity indicators for asphaltenes. *Bull. Mater. Sci.*, 2013, vol. 36, no. 2, pp. 311–317.
38. Budzinski H., Garrirues Ph., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M., Oudin J.L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 10, pp. 2043–2056.
39. Ogala E.J., Akaegbobi I.M. Using aromatic biological markers as a tool for assessing thermal maturity of source rocks in the Campano-Maastrichtian Mamu Formation, southeastern Nigeria. *Eart Sci. Res. J.*, 2014, vol. 18, no. 1, pp. 51–62.

40. Wang Z., Wang Y., Wu B., Wang G., Sun Z., Xu L., Zhu Sh., Sun L., Wei Z. Novel maturity parameters for mature to over-mature source rocks and oils based on the distribution of phenanthrene series compounds. *Heliyon*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 1–19.

Received: 27 November 2019.

Information about the authors

Rima K. Madisheva, doctoral student, Karaganda State Technical University.

Olga V. Serebrennikova, Dr. Sc., chief researcher, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Valery I. Isaev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vasiliy S. Portnov, Dr. Sc., professor, Karaganda State Technical University.

Sultan M. Ozdov, Dr. Sc., professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan; head of the Oil and Gas Laboratory, Institute of Geological Sciences n.a. K.I. Satpayev.