

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ ТАТАРСТАНА ПО СОСТАВУ НАСЫЩЕННЫХ БИОМАРКЕРОВ

© 2021 г. М. Б. Смирнов^а, *, Н. П. Фадеева^б, **, Н. А. Ванюкова^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, ГСП-1, 119991 Россия

^бМосковский Государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: m1952Ss@yandex.ru

**e-mail: fadeeva_nataly@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2020 г.

После доработки 09.08.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Установлено, что нефти Татарстана генерированы минимум двумя нефтематеринскими толщами, ОВ которых отличается генезисом, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления и зрелостью. Первый тип нефтей сосредоточен в коллекторах терригенного девона. Второй – в вышележащих коллекторах. Различия достоверно фиксируются по большей части параметров состава насыщенных биомаркеров. Для двух из них (T_s/T_m и t_{22}/t_{21}) значения для указанных двух групп нефтей не перекрываются. Зрелость нефтей первой группы достоверно выше, чем второй. На макроуровне эти материнские толщи однотипны: исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды, что соответствует литературным данным. Из сравнения состава нефтей и ОВ доманиковой формации следует, что отложения Мухано-Ероховского прогиба не участвовали в формировании нефтяных залежей Татарстана. Зафиксирована также разница в составе отдельных генетических характеристик нефтей терригенного девона и отложений доманика сводовой части региона. Значимое же участие ОВ сводовой части доманиковой формации в формировании нефтяных залежей в коллекторах от семилукского горизонта и выше возможно. Показано, что ранее делавшиеся заключения о разнице в литологии нефтематеринских пород определенных групп нефтей нельзя признать обоснованными. Для оценки достоверного интервала для медиан предложено использовать ранее не применявшийся в органической геохимии критерий знаков.

Ключевые слова: Волго-Уральский бассейн, нефти Татарстана, насыщенные биомаркеры, стераны, тритерпаны, доманиковая формация, нефтематеринские отложения

DOI: 10.31857/S0016752521050071

ВВЕДЕНИЕ

Нефти Татарстана на протяжении последних десятилетий привлекают внимание исследователей разных направлений (Галимов, Камалева, 2015; Киселева, Можегова, 2012; Каюкова и др., 2006; Арефьев и др., 1994; Гордадзе, Тихомиров, 2005, 2007; Юсупова и др., 2012; Каткова и др., 2004; Aizenshtat et al., 1998). Интерес к этой части Волго-Уральского бассейна, вероятно, обусловлен тем, что при большом разнообразии условий залегания (в пределах Татарстана выявлено более двух десятков продуктивных горизонтов в интервале от живецкого яруса (средний девон) до казанского яруса (верхняя пермь) (Нефтяные..., 1987; Ларочкина, 2008; Нефтегазность..., 2007) нет ни ясности в вопросе о нефтематеринских породах, ни четкой типизации нефтей по их составу. Последнее в первую очередь определяет-

ся отсутствием в цитированных работах полноценной статистической обработки данных.

Так, в наиболее обстоятельной работе (Гордадзе, Тихомиров, 2005), в которой обобщены сведения о составе биомаркеров по 70-ти нефтям 24-х месторождений, оперируют только средними значениями изученных параметров по основным ярусам и горизонтам и четких различий между нефтями из коллекторов разного возраста не найдено. Однако для таких объектов, как нефти, средние величины без анализа того, как значения параметров распределены вокруг этих средних (то, что в статистике называется описанием распределения величин) весьма малоинформативны (Орлов, 2007). Дело в том, что даже залегающие в пределах одного стратиграфического комплекса нефти могут оказаться разными по составу. Один из простейших возможных вариантов –

имеется две группы нефтей, отличающихся по значению некоторого параметра в несколько раз. Поскольку число проб каждого комплекса обычно невелико (даже в (Гордадзе, Тихомиров, 2005) в среднем на одно выделяемое авторами стратиграфическое подразделение приходится 10 проб), случайные вариации попавших в анализирующуюся выборку флюидов в этом случае приведут к большой вариации получающихся средних. Например, пусть значение параметра нефтей одного типа близки и примерно равны 0.1 и такие нефти составляют 90% от всех рассматриваемых флюидов некоторого комплекса. Остальные 10% – нефти 2-го типа с близкими значениями параметра около 0.5. Тогда при анализе 10-ти образцов этого комплекса с вероятностью, равной $0.9^{10} \approx 0.35$ все образцы окажутся первого типа, и измеренное среднее составит 0.1. С вероятностью же, равной $(10 \times 9/2) \times 0.9^8 \times 0.1^2 \approx 0.19$ среди изученных проб окажется две 2-го типа, и среднее получится почти вдвое больше (0.18). В (Каюкова и др., 2006), где приведен большой фактический материал по составу нефтей Ромашкинского месторождения, при выделении 3-х генетических типов по параметрам диа-/рег- и T_s/T_m отсутствует совершенно необходимая оценка значимости различий между группами, без чего надежность вывода оказывается неопределенной.

Помимо отсутствия статистической обработки данных все работы ограничивались анализом состава стандартного набора насыщенных биомаркеров. Насколько можно понять, попыток поиска высокоспецифических маркеров не предпринимали. Вместе с тем по данным (Смирнов и др., 2018а) в органическом веществе доманикоидных отложений верхнего девона Татарстана, считающихся наиболее вероятной материнской породой, по крайней мере, для нефтей из коллекторов от семилукского горизонта и выше такие маркеры присутствуют. И практически совсем не изучен состав ароматических соединений нефтей (2 публикации: Смирнов, Полудеткина, 2018; Смирнов и др., 2018б). В связи с этим нами проведено изучение представительного набора нефтей, отобранных по всей территории Татарстана и охватывающих коллектора от воробьевского горизонта (средний девон) до башкирского яруса (средний карбон). Анализировали как фракции насыщенных, так и ароматических соединений; общее число параметров – более 70-ти. Первые результаты (изучение состава ряда алкилбензолов и алкилнафталинов (Смирнов и др., 2018б)) показали наличие четкой генетической разницы между нефтями из коллекторов разных стратиграфических комплексов. Настоящее сообщение посвящено рассмотрению состава алканов и циклических биомаркеров (стеранов, тритерпанов). Особое внимание уделено, во-первых, поиску редко встречающихся маркеров, во-вторых – использованию наиболее адекватного задаче статистического аппарата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучено 43 образца нефтей 18-ти месторождений Татарстана, распределенные по всей территории республики (рис. 1, табл. 1, 2). Возраст коллекторов – от D_2 до C_2 . Месторождения расположены в пределах всех крупных тектонических структур Татарстана, главным образом – Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, поскольку здесь сосредоточено подавляющее большинство месторождений республики. Общая характеристика состава нефтей бассейна дана в (Смирнов, Ванюкова, 2015; Смирнов и др., 2016).

Фракции насыщенных углеводородов выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (Merck), импрегнированном $AgNO_3$; элюент – гексан. Полнота разделения подтверждена данными газохроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами.

ГХ/МС анализ проводили на масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим работы: температура инжектора $300^\circ C$, начальная температура печи хроматографа – $70^\circ C$, нагрев – $2^\circ C/мин$ до $310^\circ C$, далее – изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), температура источника $250^\circ C$, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания состава фракций использован следующий набор из 24-х параметров: для алканов – Pr/Ph , K_i , TAR (равный $(n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}) / (n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19})$), стеранов – $\alpha\alpha 20S/20(S + R)$ и $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ (по C_{29}), диа-/рег- (по C_{27}), $C_{21}/\Sigma C_{29}$, $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$, $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$, $\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$ (все – в %; как обычно, только регулярные стераны), тритерпанов – T_s/T_m , M_{30}/H_{30} , H_{29}/H_{30} , H_{35}/H_{34} , H_{28}/H_{29} , t_{23}/t_{24} , t_{26}/t_{25} , t_{22}/t_{21} , T_{24}/t_{23} (Тетра-/Три-), G/H_{30} , t_{23}/H_{30} , Сумма хейлантанов/Сумма гопанов (отношение суммарных интенсивностей всех пиков хейлантанов $C_{19}–C_{30}$ на хроматограмме, построенной по иону $m/z = 191$ к суммарной интенсивности пиков на той же хроматограмме всех гопанов $C_{27}–C_{35}$; обозначение в таблицах – “ Σ Три-/ Σ Пента”), Сумма гопанов/Сумма стеранов (отношение указанной для предыдущей величины суммы для гопанов к сумме интенсивностей пиков всех стеранов $C_{21}–C_{29}$ на хроматограмме, построенной по иону $m/z = 217$), $H_{29}/\Sigma C_{29}$. Использованные обозначения: С – стеран, Н – гопан, t – хейлантан, Т – тетрациклический тритерпан, М – моретан, G – гаммацеран; численные индексы отвечают числу С-атомов в



Обзорная карта расположения площадей Южно-Татарского свода

Рис. 1. Обзорная карта размещения месторождений на территории Татарстана.

молекуле. Рассчитывали также величины $Pg/n-C_{17}$, $Ph/n-C_{18}$, диа-/рег- по стеранам C_{29} , отношения диастеранов к $\alpha\alpha$ -регулярным стеранам (по C_{27}), нео-гопана C_{29} к адиантану (везде не более 0.03). Однако они по сравнению с включенными в перечень из 24-х параметров ничего не добавляли и далее не рассматриваются. Полученные результаты приведены в табл. 3, 4. Частично данные по 10-ти пробам нефтей Ромашкинского месторождения были опубликованы ранее (Смирнов, Полудеткина, 2018).

Из данных табл. 3 и 4 следует, что нефть Пионерского месторождения (кыновско-пашийский горизонт, № Т-16) сильно отличается от остальных: $Pg/Ph \sim 1.0$ (максимум для прочих нефтей – 0.72), $T_s/T_m = 0.84$, гопаны/стераны = 0.6 (для прочих – >2), C_{27} -диа-/ C_{27} -рег- = 0,8 (для остальных максимум – 0,33). То есть она явно выделяется как повышенной зрелостью, так и условиями формирования нефтематеринского вещества. Этот образец отобран не из залежи, а из притока нефти, выявленного разведочной скважиной.

Так что его и прочие нефти целесообразно рассматривать отдельно. Обобщенные данные для нефтей с исключенным образцом Т-16 приведены в табл. 5 и 6.

Поиск специфических биомаркеров дал следующие результаты. Во-первых – во всех нефтях обнаружен 29,30-бисноргопан. Как правило, его пик составляет примерно 1/10 от пика адиантана. Согласно (Peters et al., 2005), он встречается в нефтях и ОВ пород крайне редко. При этом данное соединение примерно в той же относительной концентрации найдено в разновозрастных отложениях доманиковой формации центральных и северных районов Волго-Урала (Смирнов и др., 2018а). Во-вторых, к специфическим показателям можно отнести величину t_{22}/t_{21} (значения >0.5), так как исходя из данных (Peters et al., 2005) и общих соображений следует, что концентрации компонентов с изопренановой цепью, которые не могут образоваться при разрыве одной С–С-связи цепи, понижены. Повышенное содержание хейланта C_{22} практически во всех нефтях (ис-

Таблица 1. Список изученных нефтей Ромашкинского месторождения

№ п.п.	Площадь	Возраст	Скважина	Глубина, м	
				от	до
P-1		C _{1bb}	17948	1237	1239
P-2	Восточно-Ленинградская	C _{1kz}	11111	1211	1216
P-3	н.д.	D _{3d-lb}	19819	н.д.	н.д.
P-4	н.д.	D _{3d-lb}	19742	1399.6	1412
P-5	н.д.	D _{3d-lb}	28370	н.д.	н.д.
P-6	н.д.	D _{3d-lb}	19817	н.д.	н.д.
P-7	н.д.	D _{3dm}	22712	1462	1467
P-8	Азнакаевская	D _{3dm}	4560	1605	1611
P-9	Березовская	D _{3dm}	11988	1663	1671
P-10	Азнакаевская	D _{3md-dm}	4371	1858.5	2031.7
P-11	Березовская	D _{3md-dm}	25276	н.д.	н.д.
P-12	Чишминская	D _{3kn}	13394	1851	1854
P-13	Чишминская	D _{3psh}	6945	1814	1817.6
P-14	Чишминская	D _{3psh}	21914	1760.8	1764.0
P-15	Зеленогорская	D _{3psh}	19949	1698	1699
P-16	Северо-Альметьевская	D _{3psh}	14707	н.д.	н.д.
P-17	Северо-Альметьевская	D _{3psh}	14708	н.д.	н.д.
P-18	Чишминская	D _{2ar}	21914	1837.2	1840.4
P-19	Зеленогорская	D _{2vr}	29206	1801	1803

ключение – образец Бавлинского месторождения из ардатовского горизонта № Т-24) соответствует в целом тому, что наблюдалось в первую очередь в отложениях доманика сводовой части изученного в (Смирнов и др., 2018а) района. Таким образом, нефти Татарстана содержат высокоспецифические маркеры, которые можно использовать при поиске нефтематеринских пород. Следует отметить, что повышенные концентрации хейланта C₂₂ были зафиксированы в некоторых нефтях Бузулукской впадины (Киселева и др., 2017).

Рассматривая нефти в целом, следует отметить, что по ряду параметров наблюдается большая разница их состава. Из представляющих интерес это диа-/рег- (отношение наибольшей величины к наименьшей – 12,5), T_s/T_m (почти в 8 раз), T₂₄/t₂₃ (в 5.8 раза). Несколько меньше различия по параметрам H₂₉/ΣC₂₉ (в 4.7 раза), t₂₂/t₂₁ (в 4.4 раза), C₂₁/ΣC₂₉ (в 4.3 раза), K_i (в 3.9 раза), TAR и Σ хейлтанов/Σ гопанов (в 3.7 раза). Интересно, что в отличие от параметра H₂₉/ΣC₂₉ различия между нефтями при рассмотрении всех гопанов и стеранов (величина Σ гопанов/Σ стеранов) – только в 3.0 раза. Наименьшие различия (менее чем в полтора раза) – по большей части состава стеранов (показатели зрелости и соотношение между компонентами C₂₇, C₂₈, C₂₉).

Как было показано ранее (Смирнов и др., 2018а), наиболее полное представление о значениях, принимаемых параметром для любой достаточно большой совокупности нефтей, являются графики плотности распределения параметра.

Методика их построения описана в (Смирнов и др., 2018а; Смирнов, 2013). Полученные для 18-ти представляющих интерес параметров результаты приведены на рис. 2–4. Для сравнения там же показаны графики, полученные для проб доманиковых отложений из сводовой части и из области Мухано-Ероховского прогиба (Смирнов и др., 2018а). Причины, по которым опущены данные для остальных параметров, таковы. Разница между нефтями по “стерановым показателям зрелости” (αα20S/20(S + R) и ββ/(αα + ββ)) мала настолько, что интерпретировать ее с учетом точности измерения бессмысленно. Просто следует признать все нефти по этим показателям достаточно зрелые. То же справедливо для величины M₃₀/H₃₀. Вариация значений гаммацеранового индекса хотя и велика (отношение крайних значений – около 7.5), но при наибольшей величине, равной 0.4 она не поддается интерпретации. Можно лишь для всех нефтей говорить о том, что накопление их материнского вещества шло в солоноватых бассейнах (или – одном бассейне). Значения параметров ΣC₂₇/ΣC_{27–29}, ΣC₂₉/ΣC_{27–29} близки между собой с учетом ошибки измерения. Графики унимодальные с максимумами в области средних значений.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что распределение специфического маркера H₂₈/H₂₉ для основной части нефтей Татарстана бимодальное с близкими максимумами в интервалах 8.3–9.1 и 10.1–10.5%. Узкий максимум около 6.5% обусловлен всего двумя образцами с очень близкими значениями этого отношения. При этом для

Таблица 2. Список изученных нефтей прочих месторождений Татарстана

№ п.п.	ТС*	Месторождение	Возраст	Скв.	Глубина, м	
					от	до
T-1	МВ	Аканское	C _{2b}	2263	н.д.	н.д.
T-2	МВ	Нурлатское	C _{2b}	9447	н.д.	н.д.
T-3	ЮТС	Уратьминское	C _{1tl}	862	1077	1079
T-4	МВ	Аксубаево-Мокшинское	C _{1bb}	114	1204	1209
T-5	ЮТС	Беркет-Ключевское	C _{1bb}	1952	1258	1261
T-6	ЮТС	Ивашкино-Малосульчинское	C _{1bb}	1565	н.д.	н.д.
T-7	МВ	Енорускинское	C _{1bb}	84	1220	1224
T-8	БС	Актанышское	C _{1bb}	122	1273	1274
T-9	МВ	Пионерское	C _{1bb}	462	н.д.	н.д.
T-10	МВ	Нурлатское	C _{1bb+rd}	9816	н.д.	н.д.
T-11	НСЛД	Первомайское	C _{1el}	740	1118	1124
T-12	ЮТС	Ново-Елховское	C _{1t}	6766	н.д.	н.д.
T-13	СС	Бастрыкское	C _{1t}	455	н.д.	н.д.
T-14	ЮТС	Бавлинское	D _{3d-lb}	1144	н.д.	н.д.
T-15	МВ	Нурлатское	D _{3kn}	1703	н.д.	н.д.
T-16	МВ	Пионерское	D _{3kn+psh}	33	1938	1951
T-17	ЮТС	Тюгеевское	D _{3kn}	2617	н.д.	н.д.
T-18	МВ	Кутушское	D _{3kn}	596-д	1605.2	1606.2
T-19	НСЛД	Первомайское	D _{3kn}	689	1605	1606
T-20	НСЛД	Бондюжное	D _{3kn+psh}	266д	н.д.	н.д.
T-21	ЮТС	Бавлинское	D _{3psh}	488	н.д.	н.д.
T-22	ЮТС	Сабанчинское	D _{3psh}	40	н.д.	н.д.
T-23	ЮТС	Тюгеевское	D _{3psh}	2642	н.д.	н.д.
T-24	ЮТС	Бавлинское	D _{2ar}	558д	н.д.	н.д.

* ТС – крупные тектонические структуры: ЮТС – Южно-Татарский свод, БС – Бирская седловина, МВ – Мелекесская впадина, НСЛД – Нижнекамская система линейных дислокаций, СС – Сарайлинская седловина. То же – в табл. 3 и 4.

отложений доманика как для сводовой части, так и для органического вещества (ОВ) впадины распределение унимодальное. По области распределения значений H_{28}/H_{29} нефти близки к доминирующему типу ОВ доманиковой фации. Наблюдавшихся в последней крайних значений в нефтях не встречается. Близость значений двух выделяющихся по этому параметру групп нефтей указывает на то, что реально они неразличимы и все нефти следует рассматривать так же, как ОВ доманика, т.е. как одну группу.

Распределение второго специфического маркера – t_{22}/t_{21} тоже бимодально (исключая 2 пробы, образовавшие узкий максимум около 0.35). Максимумы в интервалах 0.52–0.66 и 0.91–1.04. При таком различии можно говорить, что по этому параметру имеем реальные две группы нефтей. По сравнению с ОВ доманика первый максимум сдвинут слегка в сторону меньших значений относительно одного из максимумов как для сводов, так и для впадины (рис. 2), а второй – ближе к последнему максимуму для сводовой части.

Распределения параметров, характеризующих генетический тип нефтей (рис. 2, 3), существенно разные. Унимодальное распределение наблюда-

ется для величин P_T/Ph , TAR , H_{35}/H_{34} . Близкое к ним распределение у t_{26}/t_{25} (два малых дополнительных максимума образованы тремя образцами со значением $t_{26}/t_2 \sim 1$ и одним – равным 1.35) и H_{29}/H_{30} (разница плотностей в интервалах 1.13–1.21 и 1.21–1.33 может быть случайной). Бимодальное распределение для подавляющего большинства проб выявлено для t_{23}/t_{24} , и $\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$. Такое распределение указывает на то, что, скорее всего, имеется две генетически разные группы нефтей, различающихся характерными значениями этих параметров состава. Для T_{24}/t_{23} , $\Sigma Гопанов/\Sigma Стеранов$, $H_{29}/\Sigma C_{29}$ распределения имеют сложный вид.

Из величин, на которые может оказывать существенное влияние зрелость нефтей (рис. 4), унимодальное распределение у основной части проб наблюдается для t_{23}/H_{30} , бимодальное – для K_1 и $C_{21}/\Sigma C_{29}$, для остальных – полимодальное.

Для дальнейшего анализа была выполнена сортировка по возрастанию по каждой из рассмотренных величин. Она показала, что четких различий между нефтями разных тектонических структур не наблюдается, тогда как различия

Таблица 3. Состав алканов и стеранов в нефтях Татарстана

Образец	Pr/Ph	K _i	TAR	$\alpha\alpha 20S/20(S + R)$	$\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$	диа-/рег- (C ₂₇)	C ₂₁ /ΣC ₂₉	$\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	$\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	$\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$
P-1	0.56	0.8	0.38	0.45	0.61	0.13	0.12	33.7	17.4	48.8
P-2	0.53	0.8	0.31	0.49	0.60	0.09	0.14	33.8	17.8	48.4
P-3	0.42	0.8	0.39	0.50	0.57	0.10	0.08	34.1	15.7	50.2
P-4	0.40	1.7	0.94	0.50	0.56	0.20	0.05	36.1	18.5	45.4
P-5	0.47	1.2	0.48	0.50	0.59	0.19	0.07	34.6	18.3	47.1
P-6	0.49	1.2	0.46	0.48	0.60	0.16	0.06	37.1	18.1	44.8
P-7	0.50	1.2	0.44	0.47	0.59	0.18	0.06	34.3	18.9	46.8
P-8	0.41	0.8	0.43	0.46	0.65	0.06	0.10	36.2	16.1	47.7
P-9	0.34	1.0	0.70	0.48	0.62	0.09	0.07	36.0	16.0	48.0
P-10	0.40	0.7	0.44	0.51	0.64	0.10	0.16	39.1	16.9	44.0
P-11	0.42	1.0	0.49	0.49	0.60	0.07	0.08	39.6	15.9	44.5
P-12	0.72	0.8	0.32	0.49	0.60	0.32	0.14	30.8	19.4	49.8
P-13	0.66	0.6	0.29	0.50	0.60	0.21	0.16	33.8	19.5	46.7
P-14	0.70	0.7	0.32	0.52	0.57	0.22	0.17	38.8	17.2	44.0
P-15	0.62	0.6	0.31	0.48	0.61	0.24	0.15	32.8	19.4	47.8
P-16	0.67	1.0	0.39	0.51	0.59	0.27	0.16	33.0	18.8	48.2
P-17	0.65	0.7	0.30	0.49	0.62	0.27	0.14	33.0	18.5	48.5
P-18	0.65	0.6	0.27	0.50	0.60	0.21	0.17	33.8	19.1	47.1
P-19	0.54	0.7	0.58	0.47	0.59	0.22	0.17	36.5	18.1	45.4
T-1	0.44	0.7	0.35	0.46	0.63	0.10	0.09	32.1	13.3	54.5
T-2	0.39	0.7	0.40	0.48	0.61	0.09	0.11	31.2	16.9	51.9
T-3	0.52	1.3	0.31	0.50	0.65	0.14	0.06	34.9	15.2	50.0
T-4	0.47	0.7	0.41	0.51	0.61	0.10	0.10	32.3	16.2	51.5
T-5	0.20	1.0	н.д.	0.48	0.58	0.13	0.13	35.2	15.9	48.9
T-6	0.52	0.7	0.35	0.44	0.64	0.11	0.10	32.5	16.0	51.5
T-7	0.45	0.6	0.83	0.48	0.63	0.06	0.12	31.2	14.3	54.5
T-8	0.44	0.7	0.29	0.48	0.62	0.03	0.14	34.9	15.6	49.5
T-9	0.46	0.7	0.39	0.48	0.61	0.14	0.10	31.0	16.7	52.2
T-10	0.54	1.1	0.38	0.48	0.59	0.16	0.09	37.0	18.0	44.9
T-11	0.57	1.2	0.25	0.48	0.60	0.15	0.07	36.7	16.4	46.9
T-12	0.55	0.8	0.30	0.49	0.62	0.15	0.14	35.8	17.9	46.3
T-13	0.58	0.8	0.25	0.53	0.61	0.23	0.11	32.6	17.6	49.8
T-14	0.50	1.1	0.42	0.51	0.60	0.19	0.09	34.3	16.5	49.2
T-15	0.57	1.0	0.49	0.48	0.62	0.25	0.16	36.5	18.1	45.4
T-16	1.04	0.4	0.21	0.55	0.67	0.81	0.35	27.9	24.0	48.1
T-17	0.51	0.9	0.39	0.49	0.61	0.08	0.08	34.3	16.6	49.1
T-18	0.61	0.7	0.35	0.47	0.63	0.24	0.15	29.4	18.7	51.9
T-19	0.57	0.8	0.34	0.43	0.66	0.21	0.13	37.1	17.0	46.0
T-20	0.56	0.9	0.34	0.47	0.61	0.23	0.11	33.2	19.3	47.5
T-21	0.65	0.5	0.30	0.50	0.61	0.24	0.20	37.2	17.6	45.2
T-22	0.63	0.5	0.28	0.49	0.63	0.28	0.19	34.6	18.6	46.8
T-23	0.45	0.9	0.49	0.46	0.51	0.14	0.09	30.5	17.2	52.2
T-24	0.62	0.4	0.32	0.48	0.60	0.33	0.21	36.4	17.1	46.5

между нефтями двух основных стратиграфических комплексов (коллектора терригенного девона и вышележащие коллектора (далее называемые “прочими” коллекторами)) должны быть значимыми. Для корректной статистической оценки значимости этих различий на первом этапе рассчитаны наибольшие и наименьшие значения, средние и медианы распределений величин для нефтей терригенного девона и “прочих”. Далее, поскольку распределения значений параметров в общем случае отличаются от нормального, при сравнении коллекторов двух стратиграфических

комплексов использовали аппарат непараметрической статистики, то есть сравнивали не средние, а медианы. Доверительные интервалы для медиан при уровне значимости 0.05 вычисляли, используя стандартный при решении этой задачи аппарат – критерий знаков (Большев, Смирнов, 1983; Смирнов, 2013). Результаты сведены в табл. 5 и 6. Получено, что доверительные интервалы для медиан распределений при указанном уровне значимости не перекрываются для большинства величин: Pr/Ph, TAR, диа-/рег- (по C₂₇), C₂₁/ΣC₂₉, ΣC₂₈/ΣC₂₇₋₂₉, T_s/T_m, t₂₃/H₃₀, ΣТри-/ΣПен-

Таблица 4. Состав тритерпанов в нефтях Татарстана

Образец	T_s/T_m	H_{29}/H_{30}	M_{30}/H_{30}	t_{23}/H_{30}	T_{24}/t_{23}	H_{35}/H_{34}	$H_{29}/\Sigma C_{29}$	t_{23}/t_{24}	G/H_{30}	t_{22}/t_{21}	t_{26}/t_{25}	$H_{28}/H_{29}, \times 100$	$\Sigma \text{Три-}/\Sigma \text{Пента-}$	$\Sigma \text{Гопанов}/\Sigma \text{стеранов}$
P-1	0.17	1.10	0.05	0.32	0.19	1.23	3.03	2.80	0.14	0.86	0.66	10.0	0.19	6.6
P-2	0.14	1.30	0.07	0.38	0.18	1.04	3.33	2.58	0.17	1.03	0.67	12.3	0.21	6.4
P-3	0.14	0.99	0.05	0.30	0.17	1.42	2.22	3.20	0.18	1.11	0.72	9.1	0.16	5.9
P-4	0.17	0.79	0.05	0.28	0.13	1.16	1.67	2.65	0.14	0.92	0.75	8.6	0.18	4.3
P-5	0.14	0.82	0.06	0.33	0.11	1.09	1.70	2.41	0.15	0.84	0.63	9.6	0.22	4.4
P-6	0.17	0.84	0.07	0.36	0.12	1.25	1.69	2.82	0.17	0.93	0.65	10.3	0.21	4.4
P-7	0.15	0.85	0.05	0.33	0.12	1.09	1.47	2.67	0.19	0.91	0.69	8.7	0.20	3.8
P-8	0.20	1.27	0.04	0.41	0.13	1.09	4.60	3.01	0.18	1.24	0.68	9.5	0.22	9.0
P-9	0.09	0.93	0.04	0.40	0.08	1.36	2.96	3.36	0.16	1.44	0.63	11.4	0.20	7.7
P-10	0.21	1.32	0.04	0.39	0.11	1.14	6.56	3.70	0.16	1.46	0.58	8.4	0.18	11.2
P-11	0.11	0.97	0.06	0.44	0.08	1.27	3.14	3.29	0.19	1.44	0.76	10.4	0.22	7.3
P-12	0.38	1.22	0.05	0.39	0.25	0.85	3.11	2.50	0.14	0.56	0.70	10.2	0.26	5.3
P-13	0.34	1.22	0.05	0.36	0.28	1.09	3.65	2.06	0.20	0.58	0.75	7.1	0.28	5.8
P-14	0.29	1.24	0.07	0.38	0.33	1.14	3.78	1.89	0.38	0.59	0.87	10.8	0.27	6.6
P-15	0.32	1.08	0.06	0.44	0.31	1.11	2.70	2.02	0.25	0.57	0.77	11.2	0.32	5.3
P-16	0.39	1.17	0.06	0.40	0.29	0.90	2.78	2.20	0.20	0.58	0.71	9.1	0.28	5.1
P-17	0.38	1.12	0.06	0.39	0.28	0.91	2.80	2.14	0.19	0.54	0.73	8.7	0.29	5.1
P-18	0.34	1.11	0.06	0.44	0.26	0.95	2.91	2.10	0.22	0.59	0.73	10.3	0.32	5.4
P-19	0.32	1.14	0.05	0.49	0.37	1.21	3.63	2.23	0.19	0.64	1.04	11.5	0.35	6.4
T-1	0.16	1.23	0.08	0.33	0.21	1.37	3.09	3.72	0.14	0.98	0.73	8.9	0.15	7.5
T-2	0.15	1.22	0.05	0.31	0.20	1.36	2.92	3.40	0.16	1.06	0.70	9.0	0.15	6.6
T-3	0.08	0.78	0.06	0.22	0.14	1.24	3.05	2.92	0.11	0.95	0.68	9.1	0.13	9.4
T-4	0.16	1.12	0.06	0.30	0.23	1.47	2.44	3.01	0.05	0.98	0.59	10.2	0.15	6.5
T-5	0.19	1.12	0.07	0.27	0.32	1.32	3.76	2.60	0.18	1.02	0.71	10.9	0.16	8.1
T-6	0.15	1.25	0.07	0.35	0.21	1.24	3.60	3.27	0.15	0.92	0.82	9.9	0.18	7.7
T-7	0.16	1.26	0.06	0.35	0.21	1.36	3.37	3.46	0.05	1.03	0.69	8.7	0.16	8.0
T-8	0.09	1.18	0.05	0.52	0.11	1.27	2.53	2.55	0.22	1.13	0.86	12.8	0.28	5.7
T-9	0.20	1.10	0.05	0.32	0.24	1.21	2.34	2.92	0.17	0.84	0.66	8.8	0.18	5.6
T-10	0.15	1.01	0.05	0.29	0.15	1.10	3.85	3.04	0.13	1.29	0.64	12.1	0.16	7.7
T-11	0.13	0.72	0.06	0.35	0.10	1.29	1.38	2.45	0.15	0.81	0.77	9.1	0.22	4.2
T-12	0.17	1.12	0.06	0.35	0.23	1.42	3.69	2.52	0.17	0.99	0.68	10.0	0.21	7.1
T-13	0.20	1.01	0.06	0.46	0.19	1.04	2.26	2.39	0.26	0.74	0.69	11.4	0.30	5.1
T-14	0.15	0.97	0.06	0.29	0.16	1.16	3.27	2.81	0.17	1.28	0.70	11.0	0.17	7.2
T-15	0.34	1.17	0.07	0.45	0.28	0.94	2.50	2.10	0.24	0.65	0.80	10.7	0.32	4.1
T-16	0.84	0.88	0.09	0.73	0.40	1.07	0.60	1.51	0.21	0.34	0.73	7.0	0.73	1.0
T-17	0.15	1.05	0.04	0.33	0.19	1.26	3.05	3.15	0.17	0.97	0.68	10.4	0.17	7.6
T-18	0.33	1.22	0.05	0.43	0.30	1.19	3.13	2.51	0.09	0.65	0.72	9.1	0.29	5.9
T-19	0.21	1.00	0.08	0.48	0.17	0.99	2.17	2.69	0.12	0.71	1.35	11.3	0.29	4.3
T-20	0.25	1.03	0.06	0.37	0.20	0.95	2.13	2.29	0.19	0.58	1.06	8.8	0.28	4.2
T-21	0.37	1.14	0.06	0.48	0.37	0.97	2.90	1.94	0.25	0.60	0.76	10.4	0.35	5.0
T-22	0.40	1.06	0.05	0.55	0.34	1.15	2.99	1.76	0.31	0.53	0.87	9.0	0.39	5.9
T-23	0.15	1.04	0.12	0.34	0.19	1.20	2.56	2.83	0.18	0.97	0.71	9.7	0.19	6.3
T-24	0.64	0.91	0.06	0.57	0.49	0.85	2.85	1.91	0.19	0.33	0.98	10.3	0.47	5.3

та, T_{24}/t_{23} , H_{35}/H_{34} , t_{23}/t_{24} , G/H_{30} , t_{22}/t_{21} , t_{26}/t_{25} , $\Sigma \text{Гопанов}/\Sigma \text{Стеранов}$. При этом различия фиксируются как по генетическим характеристикам, так и по показателям зрелости нефтей. Следовательно, нефти из коллекторов терригенного девона достоверно отличаются по генезису и степени зрелости от прочих нефтей Татарстана.

Количественную меру значимости различий между двумя выделенными группами нефтей проще всего получить, используя критерий Манна–Уитни (Орлов, 2007; Смирнов, 2013). Уровень

значимости различий между двумя группами образцов тем выше, чем меньше значение критерия Манна–Уитни U ; при полностью не перекрывающихся областях значений параметра для двух групп $U = 0$. Результаты расчетов приведены в табл. 7.

Из данных табл. 7 следует, что области значений двух параметров состава – T_s/T_m и t_{22}/t_{21} у нефтей из терригенного девона и прочих полностью не перекрываются: коэффициент Манна–Уитни для них равен нулю. Значимость различий по каждому из этих параметров очень высокая –

Таблица 5. Средние характеристики состава алканов и стеранов в нефтях Татарстана

Величина	Pr/Ph	K _i	TAR*	$\alpha\alpha 20S/20(S+R)$	$\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$	диа-/рег- (C ₂₇)	C ₂₁ /ΣC ₂₉	ΣC ₂₇ /ΣC ₂₇₋₂₉	ΣC ₂₈ /ΣC ₂₇₋₂₉	ΣC ₂₉ /ΣC ₂₇₋₂₉
Все нефти										
Мин.	0.20	0.42	0.25	0.43	0.51	0.03	0.05	29.4	13.3	44.0
Макс.	0.72	1.65	0.94	0.55	0.66	0.33	0.21	39.6	19.5	54.5
Среднее	0.53	0.84	0.40	0.49	0.61	0.18	0.12	34.3	17.4	48.2
Медиана (М)	0.53	0.77	0.37	0.48	0.61	0.16	0.12	34.3	17.4	48.0
Коллектора терригенного девона*										
Мин.	0.54	0.42	0.27	0.43	0.57	0.21	0.11	29.4	17.0	44.0
Макс.	0.72	1.01	0.58	0.52	0.66	0.33	0.21	38.8	19.5	51.9
Среднее	0.63	0.71	0.35	0.49	0.61	0.25	0.16	34.4	18.4	47.1
Медиана (М)	0.63	0.69	0.32	0.49	0.61	0.24	0.16	33.8	18.6	46.8
М, доверит. интервал	0.57	0.60	0.30	0.47	0.60	0.22	0.14	33.0	17.6	45.4
	0.66	0.81	0.35	0.50	0.62	0.27	0.17	36.5	19.3	48.2
Прочие коллектора (семилукский горизонт – башкирский ярус)										
Мин.	0.20	0.63	0.25	0.44	0.51	0.03	0.05	30.5	13.3	44.0
Макс.	0.58	1.65	0.94	0.53	0.65	0.23	0.16	39.6	18.9	54.5
Среднее	0.46	0.93	0.43	0.48	0.61	0.12	0.10	34.5	16.7	48.8
Медиана (М)	0.47	0.79	0.40	0.48	0.61	0.13	0.09	34.3	16.6	48.9
М, доверит. интервал	0.44	0.76	0.35	0.48	0.60	0.10	0.08	33.7	16.0	47.1
	0.51	1.02	0.44	0.49	0.62	0.15	0.11	35.8	17.4	50.0

* За исключением нефти Т-16. То же – в табл. 6.

достигаемый уровень значимости около 3×10^{-6} . Уровень значимости не хуже 1×10^{-4} фиксируется еще по семи параметрам: Pr/Ph, диа-/рег- (C₂₇), C₂₁/ΣC₂₉, T₂₄/t₂₃, H₃₅/H₃₄, t₂₃/t₂₄, ΣТри-/ΣПента-. У стандартных же “стерановых” показателей зрелости ($\alpha\alpha 20S/20(S+R)$ и $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$), а также величин ΣC₂₇/ΣC₂₇₋₂₉, M₃₀/H₃₀, H₂₉/ΣC₂₉, H₂₈/H₂₉, ×100 распределения значений практически совпадают (U > 0.5).

Полученные результаты статистической обработки данных позволяют утверждать, что нефти из коллекторов терригенного девона (группа I) отличаются от прочих (группа II) как генезисом исходного ОВ, так и степенью его зрелости. А именно, зрелость нефтей первой группы, во-первых, достоверно выше. Во-вторых, в пределах каждой группы подавляющее большинство нефтей очень близки между собой. Например, для группы I показатель T_s/T_m 12-ти из 15-ти проб лежит в интервале 0.29–0.40 а C₂₁/ΣC₂₉ – в интервале 0.14–0.21, а для группы II – у 25-ти из 27-ми проб T_s/T_m – в интервале 0.09–0.20, C₂₁/ΣC₂₉ – в интервале 0.06–0.14. В-третьих, зрелость нефтей обеих групп достаточно высока для достижения состояния, близкого к равновесному при изомеризации стеранов. Следует отметить, что хотя обычно величину диа-/рег- интерпретируют как показатель минерального состава материнской породы (карбонаты – глины), в данном случае учитывая, что его поведение аналогично тому, что наблюдается для T_s/T_m и C₂₁/ΣC₂₉, вариации диа-/рег- явно обусловлены зрелостью. Более того, согласно данным (Смирнов, Фадеева, 2019),

для отложений доманика ни один из предлагавшихся критериев выделения нефтематеринского вещества карбонатных пород неработоспособен. В генетическом плане исходное ОВ нефтей различается в первую очередь составом хейлантанов, так как наибольшие различия фиксируются по параметрам, отражающим их состав (табл. 7). Из собственно “гопановых” показателей значимая разница наблюдается для H₃₅/H₃₄. Кроме того, эти группы нефтей отличаются окислительно-восстановительными условиями осадконакопления материнского вещества (величина Pr/Ph) и долей стеранов C₂₈ от всех стеранов C₂₇–C₂₉, хотя абсолютная разница по последнему параметру невелика (табл. 5). Следует отметить, что по содержанию высокоспецифического маркера H₂₈/H₂₉ группы нефтей не отличаются друг от друга.

В методическом плане интересно отметить разницу в результатах при разном способе оценки соотношения между хейлантанами и гопанами (t₂₃/H₃₀, ΣТри-/ΣПента-) и между гопанами и стеранами (H₂₉/ΣC₂₉, Σ гопанов/Σ стеранов). И для первой, и для второй величины различия между группами нефтей проявляются намного резче, если использовать более корректные методы их оценки (когда берутся не содержания отдельных компонентов, а полные суммы всех членов каждого ряда). Для соотношения между гопанами и стеранами стандартная оценка вообще показывает полное совпадение распределений значений для обеих групп нефтей, хотя при корректной оценке уровень значимости различий – 0.005 (в группе I гопанов меньше). Следовательно, обще-

Таблица 6. Средние характеристики состава тригерпанов в нефтях Татарстана

Величина	T_s/T_m	H_{29}/H_{30}	M_{30}/H_{30}	t_{23}/H_{30}	T_{24}/t_{23}	H_{35}/H_{34}	$H_{29}/\Sigma C_{29}$	t_{23}/t_{24}	G/H_{30}	t_{22}/t_{21}	t_{26}/t_{25}	H_{28}/H_{29} , *100	$\Sigma \text{Три-}/$ $\Sigma \text{Пента-}$	$\Sigma \text{гопанов}/$ $\Sigma \text{стеранов}$
Все нефти														
Мин.	0.08	0.72	0.04	0.22	0.08	0.85	1.38	1.8	0.05	0.33	0.58	7.1	0.13	3.8
Макс.	0.64	1.32	0.12	0.57	0.49	1.47	6.56	3.7	0.38	1.46	1.35	12.8	0.47	11.2
Среднее	0.24	1.07	0.06	0.39	0.22	1.16	2.89	2.6	0.18	0.86	0.75	9.9	0.25	6.1
Медиана (М)	0.17	1.10	0.06	0.37	0.20	1.16	2.92	2.6	0.17	0.91	0.71	10.0	0.22	5.9
Коллектора терригенного девона*														
Мин.	0.21	0.91	0.05	0.36	0.17	0.85	2.13	1.8	0.09	0.33	0.70	7.1	0.26	4.1
Макс.	0.64	1.24	0.08	0.57	0.49	1.21	3.78	2.7	0.38	0.71	1.35	11.5	0.47	6.6
Среднее	0.35	1.12	0.06	0.44	0.30	1.01	2.93	2.2	0.21	0.58	0.86	9.9	0.32	5.3
Медиана (М)	0.34	1.14	0.06	0.44	0.29	0.97	2.90	2.1	0.20	0.58	0.77	10.3	0.29	5.3
М, доверит. интервал	0.32	1.06	0.05	0.39	0.26	0.91	2.70	1.9	0.19	0.56	0.73	9.0	0.28	5.0
	0.38	1.22	0.06	0.48	0.34	1.14	3.13	2.3	0.25	0.64	0.98	10.8	0.35	5.9
Прочие коллектора (семилуцкий горизонт – башкирский ярус)														
Мин.	0.08	0.72	0.04	0.22	0.08	1.04	1.38	2.4	0.05	0.74	0.58	8.4	0.13	3.8
Макс.	0.21	1.32	0.12	0.52	0.32	1.47	6.56	3.7	0.22	1.46	0.86	12.8	0.30	11.2
Среднее	0.15	1.05	0.06	0.35	0.17	1.24	2.95	2.9	0.16	1.04	0.69	10.0	0.19	6.7
Медиана (М)	0.15	1.05	0.06	0.33	0.17	1.24	3.03	2.9	0.17	0.98	0.69	9.9	0.18	6.6
М, доверит. интервал	0.15	0.97	0.05	0.32	0.13	1.16	2.44	2.7	0.15	0.93	0.67	9.1	0.17	5.9
	0.17	1.12	0.06	0.35	0.19	1.29	3.27	3.2	0.18	1.06	0.71	10.4	0.21	7.6

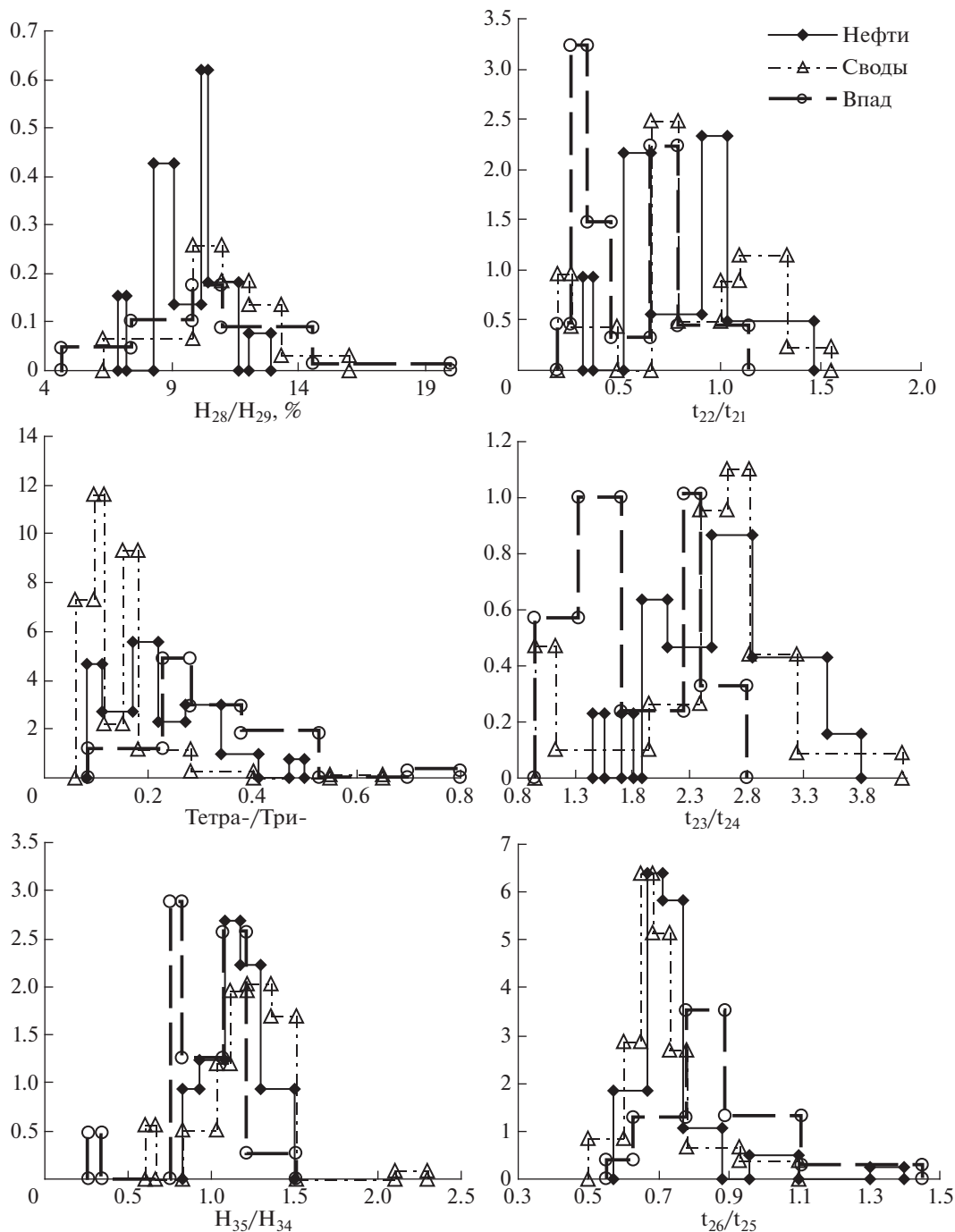


Рис. 2. Графики плотности распределения параметров состава тритерпанов, представляющих наибольший интерес для генетической типизации нефтей.

принятые характеристики состава t_{23}/H_{30} и $H_{29}/\Sigma C_{29}$ нельзя признать удачными. Их лучше заменить на рассмотренные в настоящей работе Σ Три-/ Σ Пента- и Σ гопанов/ Σ стеранов.

Из сказанного следует, что нефти Татарстана генерированы минимум двумя нефтематеринскими толщами, ОВ в которых отличалось генезисом, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления и зрелостью. При этом

если рассматривать ситуацию на макроуровне, эти материнские толщи однотипны: исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды. Последнее соответствует ранее сделанным выводам (Каюкова и др., 2006; Арефьев и др., 1994; Гордадзе, Тихомиров, 2007; Гордадзе, Тихомиров, 2005), В целом эти выводы согласуются с результатам, полученным ра-

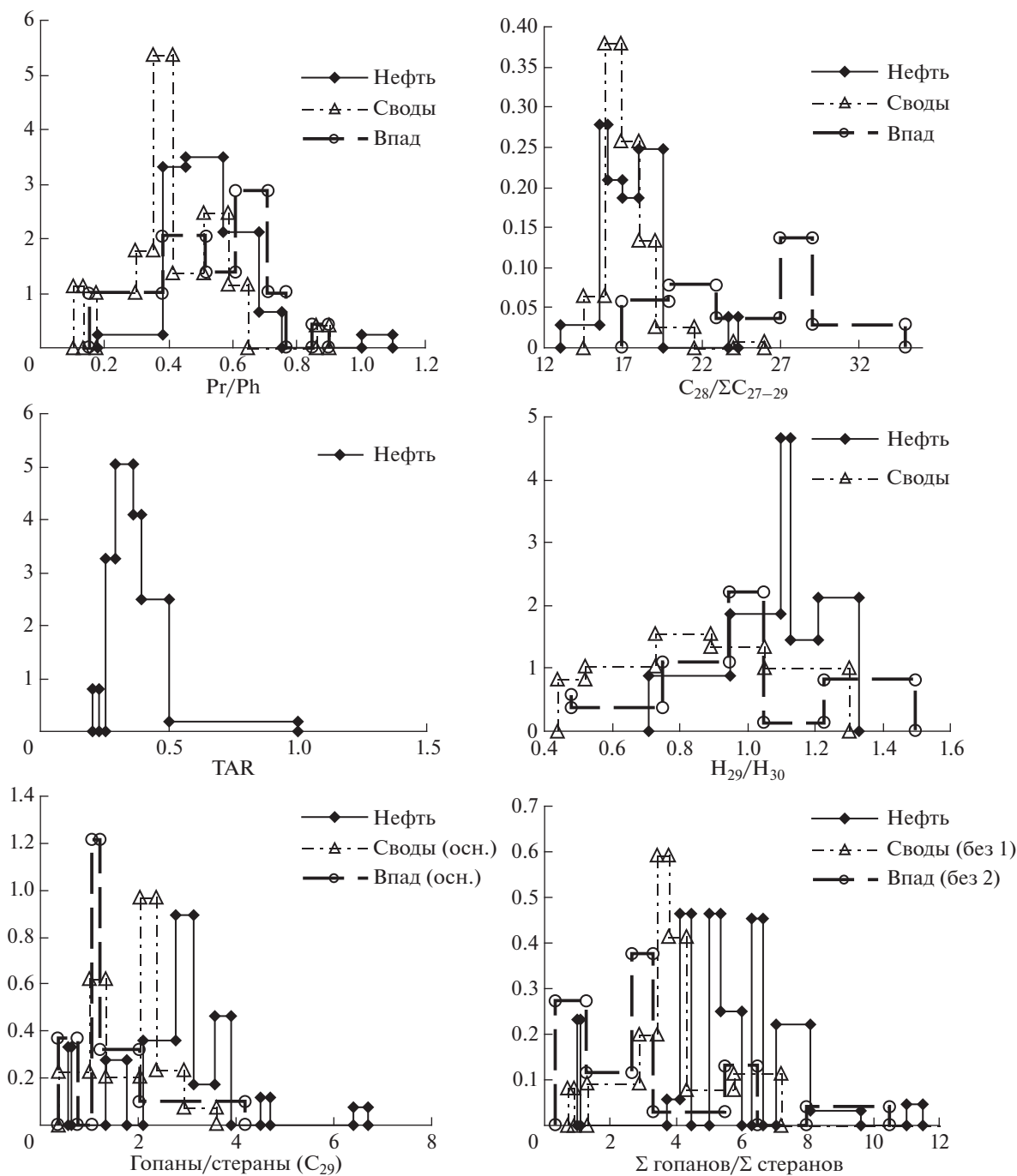


Рис. 3. Графики плотности распределения прочих генетических параметров состава.

нее при изучении в рассмотренных нефтях состава алкилбензолов и алкилнафталинов (Смирнов и др., 2018б).

Сравнение состава нефтей и ОВ доманиковых отложений позволяет прийти к следующим заключениям. По сравнению с ОВ Мухано-Ероховского прогиба нефти, во-первых, существенно менее зрелые. Во-вторых, сравнение распределений значений генетических параметров состава показывает, что по величине $\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$ и Σ го-

панов/ Σ стеранов нефти достоверно отличаются от ОВ впадины (рис. 3). Следовательно, говорить о сколько-нибудь существенном вкладе этого вещества при генерации нефтей Татарстана не приходится. Разница между нефтями из коллекторов терригенного девона и ОВ доманиковых отложений сводовой части региона четче всего проявляется по параметру T_{24}/t_{23} . Наименьшая величина для нефтей – 0.25, значения основной массы проб доманиковых отложений в интервале 0.06–

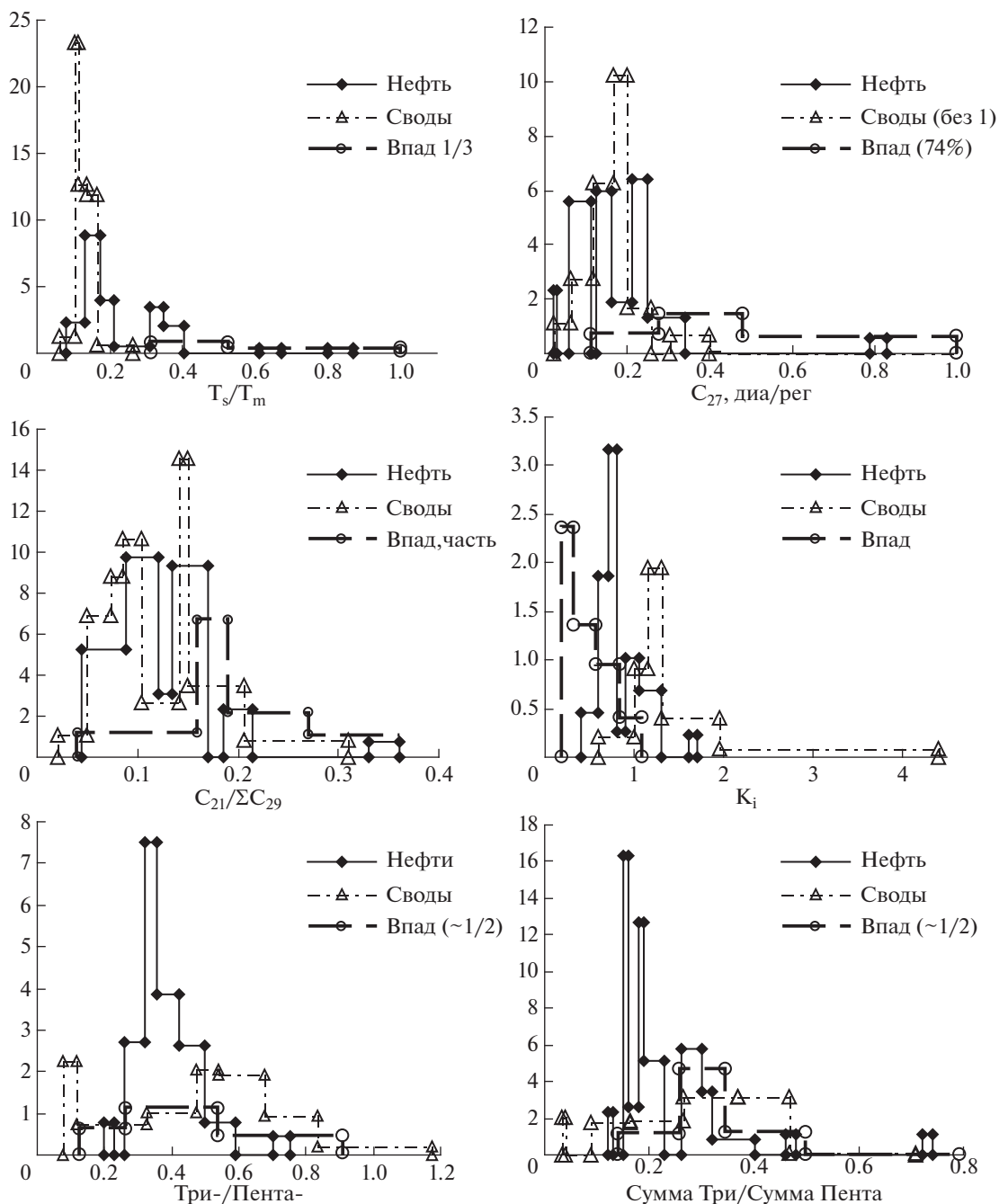


Рис. 4. Графики плотности распределения параметров состава, на которые может оказывать существенное влияние зрелость.

0.18 (рис. 2, Смирнов и др., 2018а). Примерно такая же разница наблюдается по величине t_{22}/t_{21} : для 13-ти из 15-ти нефтей значение – в интервале 0.53–0.65, тогда как для ОВ доманиковой фации сводовой части – либо менее 0.49, либо более 0.67.

По параметрам, сильно зависящим от зрелости ОВ, нефти группы II (коллектора от семилукского горизонта и выше) в целом соответствуют менее зрелой части ОВ доманиковых отложений сводовой части (рис. 4, Смирнов и др., 2018а). Са-

мый большой сдвиг в сторону меньших значений – по величинам K_i . По значениям генетических параметров нефти этой группы подобны тому, что наблюдалось для проб из сводовой части доманика (Смирнов и др., 2018а). Единственное существенное отличие – большая доля гопанов по сравнению со стеранами. В нефтях около 80% проб имеют значения Σ гопанов/ Σ стеранов >5 , а среди образцов из сводовой части доманика таких – около 20% (рис. 3). Прочие отличия – в нефтях не встре-

Таблица 7. Значения критерия Манна–Уитни U и достигаемые уровни значимости различия между нефтями Татарстана из коллекторов терригенного девона и прочими по составу насыщенных биомаркеров

Параметр	U^*	ДУЗ**	Параметр	U^*	ДУЗ**
Pr/Ph	8	6.6×10^{-6}	M_{30}/H_{30}	182	0.59
K_i	89	0.0044	t_{23}/H_{30}	49	0.0002
TAR*	111	0.020	T_{24}/t_{23}	28	3.6×10^{-5}
$\alpha\alpha 20S/20(S+R)$	193	0.80	H_{35}/H_{34}	43	0.0001
$\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$	190	0.74	$H_{29}/\Sigma C_{29}$	200	0.95
диа-/рег- (C_{27})	5	5.1×10^{-6}	t_{23}/t_{24}	15	1.0×10^{-5}
$C_{21}/\Sigma C_{29}$	22	2.2×10^{-5}	G/H_{30}	90	0.005
$\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	198	0.91	t_{22}/t_{21}	0	3.3×10^{-6}
$\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	48	0.0002	t_{26}/t_{25}	47	0.0002
$\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$	129	0.06	$H_{28}/H_{29}, \times 100$	196	0.86
T_s/T_m	0	3.3×10^{-6}	ΣТри-/ΣПента-	10	7.8×10^{-6}
H_{29}/H_{30}	155	0.21	Σ гопанов/Σ стеранов	92	0.0054

*Жирным курсивом выделены значения параметров, для которых в терригенном девоне распределение сдвинуто в сторону меньших величин. **ДУЗ – достигаемый уровень значимости различий между двумя группами нефтей.

чаются пробы с низкими значениями H_{29}/H_{30} (менее 0.7; в сводовой части таких проб – около 25%) и малыми величинами t_{23}/t_{24} (<1.7). То есть значимое участие ОВ сводовой части доманиковой формации в формировании нефтяных залежей в коллекторах от семилукского горизонта и выше вполне возможно.

В заключение следует отметить, что ранее в пределах изученного региона выделяли группы нефтей, различающихся, по мнению авторов, литологией материнских пород (Киселева, Можегова, 2012). Первая группа включала все нефти из коллекторов от пашийского горизонта и выше, вторая – из коллекторов живетского яруса. Дифференциацию нефтей проводили по графику в координатах T_s/T_m , стераны диа-/ $\alpha\alpha$ -рег-. Для нефтей живетского яруса значения параметров достоверно выше, из чего был сделан вывод, что нефтематеринскими породами первой группы нефтей служили “карбонатные отложения среднего франа и верхнего франа – турне” (Киселева, Можегова, 2012), второго – распространенные в Бузулукской впадине (в Мухано-Ероховском прогибе) формации среднего девона и нижнего франа. Однако в рассматриваемой работе согласно указанной в ней методике величина диа-/рег- измерена как отношение диа-стеранов C_{27} к $\alpha\alpha$ -регулярным стеранам C_{29} . Учитывая, что только для нефтей Ромашкинского месторождения согласно (Каюкова и др., 2006) отношение регулярных стеранов C_{27}/C_{29} варьировало в 1.7 раза, измеренный параметр химически бессодержателен (не отражает соотношение переходящих друг в друга изомеров), так что он не является показателем глубины протекания реакции изомеризации. В результате, во-первых, предложенная интерпретация неверна. Во-вторых, неизвестно, сохранится ли выявленная разница по показателю диа-/рег-

между нефтями выделенных групп при переходе к корректно измеренным величинам. В-третьих, в работе явно сравнивают величины измеренных отношений диа-стеранов к $\alpha\alpha$ -регулярным стеранам с типичными для карбонатов и глин значениями отношения диа-стеранов к сумме всех регулярных стеранов (не более 0.2 для карбонатов и более 0.5 или 0.7 для глин (Peters et al., 2005)), что очевидно некорректно. Наконец, согласно (Смирнов, Фадеева, 2019), величина диа-/рег- для ОВ доманиковой формации не является показателем при установлении литологии пород нефтематеринского вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных данных следует, что нефти Татарстана генерированы минимум двумя нефтематеринскими толщами, ОВ в которых отличалось генезисом, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления и зрелостью. Первый тип нефтей сосредоточен в коллекторах терригенного девона. Второй – в вышележащих коллекторах. Различия достоверно фиксируются по большей части параметров состава насыщенных биомаркеров. Для двух из них (T_s/T_m и t_{22}/t_{21}) значения для указанных двух групп нефтей не перекрываются. Зрелость нефтей первой группы достоверно выше, чем второй. При этом если рассматривать ситуацию на макроуровне, эти материнские толщи однотипны: исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды, что соответствует литературным данным.

Из сравнения состава нефтей и ОВ доманиковой формации следует, что эти отложения из Мухано-Ероховского прогиба не участвовали в формировании нефтяных залежей Татарстана. Наблюдается также разница в составе отдельных

генетических характеристик нефтей терригенного девона и отложений доманика сводовой части региона. Значимое же участие ОВ сводовой части доманиковой формации в формировании нефтяных залежей в коллекторах от семилукского горизонта и выше вполне возможно. Показано, что ранее делавшиеся заключения о разнице в литологии нефтематеринских пород определенных групп нефтей нельзя признать обоснованными.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. (1994) Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. *Нефтехимия*. 34(6), 483-502.
- Большев Л.Н., Смирнов Н.В. (1983) *Таблицы математической статистики*. М.: Наука, 416 с.
- Галимов Э.М., Камалева А.И. (2015) Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? *Геохимия*. (2), 103-122.
- Galimov E.M., Kamaleeva A.I. (2015) Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): recharge from the crystalline basement or source sediments? *Geochem. Int.* 53(2), 95-112.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия*. 47(6), 422-431.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам). *Геохимия*. (11), 1208-1223.
- Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga-Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* 43(11), 1108-1123.
- Каткова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов – биомаркеров в нефтях и битумоидах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия*. 44(6), 440-448.
- Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С. (2006) Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам. *Нефтехимия*. 46(5), 341-351.
- Киселева Ю.А., Можегова С.В. (2012) Генетические группы нефтей центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и их генерационные источники. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 7(5), 1-16.
- Киселева Ю.А., Жеглова Т.П., Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С. (2017) Роль доманиковых отложений в формировании залежей нефти в центральных районах Волго-Уральской НГП (Бузлукская впадина). *Геология и геофизика*. 58(3-4), 384-397.
- Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории республики Татарстан. Казань. ООО ПФ “Гарт”. 210 с.
- Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. (Под ред. Максимова С.П.) (1987) В 2-х тт. М. “Недра”. Т. 1. Европейская часть СССР. 358 с.
- Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений (Под ред. Муслимова Р.Х.). (2007) Казань. ФЭН, Т. 1. 524 с.
- Орлов А.И. (2007) *Прикладная статистика. Учебник для вузов*. М.: “Экзамен”. 672 с.
- Смирнов М.Б. (2013) Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М. 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part3.pdf
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2015) Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР. *Нефтехимия*. 55(6), 473-486.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Полудеткина Е.Н. (2016) Взаимосвязи основных измеряемых методами ЯМР ¹H и ¹³C структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ. *Нефтехимия*. 56(4), 315-325.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристика источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия*. (2), 175-184.
- Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018) Characteristics of Sources of Oils of Romashkino Field by Composition of Saturated and Aromatic Biomarkers. *Geochem. Int.* 56(2), 162-170.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. (2018а.) Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия*, (8), 774-790.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Borisov R.S., Poludetkina E.N. (2018а) The Characteristics of the Organic Matter of the Upper Devonian Domanik-Type Deposits in the Northern and Central Regions of the Volga-Ural Basin According to Saturated Biomarkers Composition. *Geochem. Int.* 56(8), 812-827.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018б) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика*. 59(9), 1418-1430.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П. (2019) К вопросу об информативности масс-спектральных диагностических отношений и критериев на их основе для проверки геохимических гипотез. *Масс-спектрометрия*. 16(1), 73-78.
- Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Тухватуллина А.З., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Круглов М.П. (2012) Состав нефтей в карбонатных пластах верейских и башкирских отложений Аканского месторождения республики Татарстан. *Нефтехимия*. 52(4), 243-248.
- Aizenshtat Z., Feinshtein S., Miloslavski I., Yakubson Z., Yakubson C.I. (1998) Oil-oil correlation and potential source rocks in the Tatarian and Perm basin, Russia. *Organic Geochemistry*. 29(1-3), 701-712.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) *The Biomarker Guide* Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. – Cambridge University Press. 1029 p.