

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ ТАТАРСТАНА ПО СОСТАВУ МОНОАРОМАТИЧЕСКИХ СТЕРАНОВ

© 2022 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, ГСП-1, Москва, 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 20.04.2021 г.

После доработки 18.07.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Изучен состав и содержание моноароматических стеранов (МАС) 42 образцов нефтей Татарстана из коллекторов двенадцати горизонтов от воробьевского горизонта (средний девон) до башкирского яруса (средний карбон). Показано, что по составу и содержанию МАС нефти подразделяются на две группы. Первая – нефти из коллекторов “терригенного девона” (они же – поддоманиковые отложения) (возраст – от воробьевского горизонта среднего девона до кыновского горизонта верхнего девона). Вторая – из вышележащих коллекторов (группа “доманик+”). Каждый из выделенных типов нефтей оказался близким по содержанию МАС и распределению значений характеризующих состав МАС генетических параметров к ранее выделенным типам рассеянного органического вещества (РОВ) доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Урала: нефти из коллекторов “терригенного девона” – к РОВ из обрамления Южно-Татарского свода (Камско-Бельской впадины, Мухано-Ероховского прогиба); нефти из коллекторов “доманик+” – к РОВ Южно-Татарского свода. По параметрам, характеризующим зрелость органического вещества нефтей (диа- + рег- C_{27} ; $S/(S + R)$, $C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег: } S/(S + R)$), разницы между группами нет. Наибольшая разница между типами нефтей наблюдается по параметру $C_{28}/\Sigma C_{27}\text{--}C_{29}$ (распределения не пересекаются), по содержанию МАС и по величинам $C_{27}/\Sigma C_{27}\text{--}C_{29}$, диа- $C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$. Данные о составе и концентрации МАС свидетельствуют в пользу того, что нефтематеринскими для всех нефтей Татарстана являлись породы доманика или родственные им по составу МАС. При этом для нефтей из коллекторов возраста “доманик+” исходные породы залегают в пределах Южно-Татарского свода, а в поддоманиковые коллектора она поступала из пород его обрамления (Камско-Бельской впадины и/или Мухано-Ероховского прогиба). Кроме того, для нефтей, как и ранее для РОВ изученного региона, установлена связь между величинами $C_{28}/\Sigma C_{27}\text{--}C_{29}$ и диа- $C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$, хотя согласно имеющимся представлениям эти две величины должны быть независимы.

Ключевые слова: Волго-Уральский нефтегазоносный бассейн, нефти Татарстана, стераны, моноароматические стераны, доманик, нефтематеринские отложения

DOI: 10.31857/S0016752522060085

ВВЕДЕНИЕ

Уже не одно десятилетие нефти Татарстана привлекают внимание исследователей (Киселева и др., 2017; 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 живет-

ского яруса (средний девон) до казанского яруса (верхняя пермь) (Нефтяные..., 1987; Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007) нет ни ясности в вопросе о нефтематеринских породах, ни четкой типизации нефтей по их составу. В связи с этим нами начато детальное изучение представительного ряда нефтей данного региона по широкому набору параметров состава. В настоящему времени опубликованы работы, в которых рассмотрены насыщенные биомаркеры (главным образом – циклические), свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации, замещенные бензолы и нафталины: (Смирнов, Полудетки-



Обзорная карта расположения площадей Южно-Татарского свода

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

на, 2018; Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2019; Смирнов и др., 2021). Показано, что в пределах региона в зависимости от группы соединений, по составу которых проводится классификация, выделяются либо два, либо четыре типа нефтей. При этом по составу как насыщенных, так и многих ароматических соединений, характеризующих и степень зрелости органического вещества (ОВ), и их генезис, четко различаются нефти из коллекторов терригенного девона и нефти из отложений семилукского горизонта и вышележащие (Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2019; Смирнов и др., 2021). В связи с этим представляет очевидный интерес выяснить, проявляются ли выделенные типы нефтей по составу моноароматических стеранов (МАС), поскольку эта группа соединений является признанным маркером фациальной обстановки осадконакопления (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991). Дополнительный

интерес к этой группе соединений вызывают данные (Смирнов, Фадеева, 2021), где было установлено, что по составу МАС ОВ из отложений доманикового типа разбивается на две группы: первая ограничена Южно-Татарским сводом, вторая – в породах его обрамления (Камско-Бельская впадина, Муханово-Ероховский прогиб).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены 42 образца нефтей 18-ти месторождений Татарстана, распределенные по всей территории республики (рис. 1, табл. 1, 2). Возраст коллекторов – от D_2 до C_2 (охвачены коллектора двенадцати горизонтов). Месторождения расположены в пределах всех крупных тектонических структур Татарстана, главным образом – Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, где сосредоточено подавляющее большинство месторождений рес-

Таблица 1. Список изученных нефтей Ромашкинского месторождения

№ п.п.	Площадь	Возраст	Скважина	Глубина, м	
				от	до
P-1	н.д.	C _{1bb}	17948	1237	1239
P-2	Восточно-Ленинградская	C _{1kz}	11 111	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-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

публики. Общая характеристика состава нефтей бассейна дана в (Смирнов, Ванюкова, 2015; Смирнов и др., 2016).

Фракции насыщенных углеводородов выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO₃. После элюирования насыщенных углеводородов гексаном фракцию ароматических соединений смывали толуолом. Полнота разделения подтверждена данными газохромато-масс-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°C, начальная температура печи хроматографа – 70°C, нагрев – 2°C/мин до 310°C, далее – изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), температура источника 250°C, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс. Методика анализа индивидуального состава МАС описана в (Смирнов, Фадеева, 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитаны следующие параметры состава МАС нефтей: отношение S/(S + R) для суммы диа- + рег-C₂₇; (диа- + рег-C₂₇:S/(S + R)), для регулярных α-изомеров C₂₉ (C₂₉-α-рег: S/(S + R)); отношение диа-/рег- для S-конфигурации МАС C₂₇ (диа-C₂₇:S/рег-C₂₇:S), C₂₇/ΣC₂₇-C₂₉; C₂₈/ΣC₂₇-C₂₉; C₂₉/ΣC₂₇-C₂₉, C₂₁/ΣC₂₇-C₂₉. Кроме того, измерена доля площади всех пиков МАС на хроматограмме с m/z = 253 к полному ионному току (ΣS_{МАС}/S_{ТIC}). Результаты суммированы в табл. 3.

Для удобства сравнения с ранее опубликованными результатами сохранены те же обозначения проб, что в (Смирнов и др., 2021). Образцы в табл. 3 расположены в порядке убывания возраста коллектора. Поскольку ранее (Смирнов и др., 2021; Смирнов и др., 2019) по составу насыщенных биомаркеров, n-алкилбензолов и n-алкилнафталинов было показано, что нефти региона в целом четко делятся на два типа – из коллекторов поддоманиковых отложений (часто называемых коллекторами терригенного девона) и из коллекторов доманика и вышележащих (до башкирского яруса включительно; далее – образцы “дома-

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	Уральминское	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.

ник+”), в таблице они разбиты на те же две группы. При этом пробы Тюгеевского месторождения в соответствии с результатами (Смирнов и др., 2021; Смирнов и др., 2019) объединены с образцами “доманик+”. В той же таблице приведены медианы распределений каждого параметра для каждой из этих двух групп проб, а также их наибольшие и наименьшие значения.

Общая картина распределения значений всех измеренных параметров приведена на рис. 2. Если говорить об основной части образцов, то простейшие унимодальные распределения с невысокой степенью асимметрии наблюдаются для величин $C_{29}/\Sigma C_{27}-C_{29}$, диа- + рег- $C_{27}S/(S + R)$, $C_{29}-\alpha$ -рег: $S/(S + R)$. В малые максимумы (наименьшие значения) $C_{29}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ и $C_{29}-\alpha$ -рег: $S/(S + R)$ попадают всего по 2 образца. Для $\Sigma S_{MAC}/S_{TIC}$ распреде-

ление бимодальное. Как о бимодальном можно говорить и о распределениях диа- $C_{27}S/\text{рег-}C_{27}S$ и $C_{21}/\Sigma C_{27}-C_{29}$. Самое сложное распределение – для величины $C_{28}/\Sigma C_{27}-C_{29}$.

Из сравнения медиан, наибольших и наименьших значений однозначно следует, что по составу и содержанию МАС нефти делятся на те же две группы, что и по составу насыщенных циклических биомаркеров. Для нефтей из поддоманиковых отложений характерны более низкие концентрации МАС, меньшее содержание компонентов C_{27} (от суммы $C_{27}-C_{29}$), большее – компонентов C_{28} и большая величина отношения диа- $C_{27}S/\text{рег-}C_{27}S$.

Для корректного анализа различий между нефтями поддоманиковых коллекторов и выше лежащих построены графики плотности распре-

Таблица 3. Состав моноароматических стеранов в нефтях Татарстана

№ п.п	253-й, % суммы от ПС	% C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	% C ₂₇ /ΣC ₂₇₋₂₉	% C ₂₈ /ΣC ₂₇₋₂₉	% C ₂₉ /ΣC ₂₇₋₂₉	C ₂₇ -диа-S/ C ₂₇ -рег-S	диа- + рег-C ₂₇ : S/(S + R)	C ₂₉ -α-рег: S/(S + R)
Коллектора поддоманиковых горизонтов								
P-19	0.014	3.3	35.0	16.5	48.6	0.82	0.58	0.46
P-18	0.020	3.7	34.2	18.8	47.0	0.67	0.52	0.49
T-24	0.007	4.3	30.6	24.0	45.4	1.06	0.55	0.57
T-22	0.013	4.7	34.9	21.5	43.6	0.87	0.56	0.54
T-21	0.015	5.2	34.7	18.5	46.8	0.80	0.58	0.52
P-15	0.013	4.1	28.1	24.7	47.2	1.33	0.61	0.56
P-14	0.015	9.0	35.6	23.9	40.5	0.78	0.53	0.53
P-13	0.018	4.2	34.1	18.2	47.7	0.74	0.59	0.51
P-17	0.012	3.2	24.6	18.4	57.0	1.70	0.57	0.47
P-16	0.014	3.9	30.3	28.8	40.9	1.18	0.60	0.51
T-20	0.048	2.1	30.4	14.4	55.3	0.31	0.60	0.58
T-15	0.022	1.8	31.4	17.3	51.3	0.74	0.60	0.55
P-12	0.019	2.4	25.3	29.5	45.2	1.56	0.54	0.52
T-18	0.010	3.3	29.7	23.6	46.7	0.70	0.60	0.62
T-19	0.058	2.4	36.3	7.8	56.0	0.23	0.59	0.55
Медиана	0.015	3.7	31.4	18.8	47.0	0.80	0.58	0.53
Макс.	0.058	9.0	36.3	29.5	57.0	1.70	0.61	0.62
Мин.	0.007	1.8	24.6	7.8	40.5	0.23	0.52	0.46
Коллектора горизонтов от доманика и выше								
T-23	0.105	1.9	44.2	3.6	52.1	0.16	0.58	0.55
T-17	0.095	2.1	43.8	4.3	51.9	0.14	0.56	0.59
P-7	0.19	2.1	42.7	5.2	52.1	0.22	0.56	0.53
P-8	0.06	3.1	45.3	6.0	48.6	0.17	0.56	0.54
P-10я	0.06	3.8	47.7	5.2	47.1	0.25	0.58	0.51
P-11	0.10	2.6	48.5	3.5	48.1	0.12	0.57	0.56
T-14	0.12	2.1	42.2	10.4	47.4	0.41	0.57	0.52
P-4	0.13	1.9	39.0	6.9	54.1	0.26	0.56	0.55
P-6	0.08	2.1	41.1	5.7	53.3	0.21	0.55	0.55
P-5	0.09	2.5	42.7	4.2	53.1	0.20	0.58	0.52
P-3	0.31	2.1	42.6	3.5	54.0	0.13	0.57	0.56
P-2	0.05	3.2	38.2	10.1	51.7	0.31	0.56	0.52
T-11	0.09	2.6	40.5	4.9	54.6	0.22	0.57	0.53
T-12	0.09	2.9	44.3	6.6	49.1	0.19	0.55	0.50
T-13	0.05	2.8	39.8	7.6	52.6	0.25	0.58	0.53
T-10	0.15	2.0	43.8	10	46.0	0.33	0.54	0.54
P-1	0.09	2.4	42.1	4.6	53.3	0.21	0.57	0.53
T-6	0.12	2.0	41.9	5.4	52.6	0.17	0.56	0.56
T-4	0.07	2.1	42.2	4.0	53.9	0.14	0.58	0.54
T-8	0.08	3.1	44.0	5.2	50.9	0.13	0.57	0.55
T-9	0.15	2.5	43.0	3.6	53.4	0.12	0.57	0.55
T-7е	0.17	2.1	43.6	3.6	52.8	0.11	0.57	0.56
T-5	0.04	2.7	41.3	7.5	51.2	0.19	0.56	0.57
T-3	0.17	2.3	38.5	5.5	56.0	0.17	0.59	0.56
T-2	0.20	2.3	43.5	3.8	52.7	0.12	0.56	0.56
T-1	0.26	1.9	42.0	6.5	51.5	0.10	0.56	0.45
Медиана	0.095	2.3	42.6	5.2	52.1	0.19	0.57	0.55
Макс.	0.31	3.8	48.5	10.4	56.0	0.41	0.59	0.59
Мин.	0.037	1.9	38.2	3.5	46.0	0.10	0.54	0.45

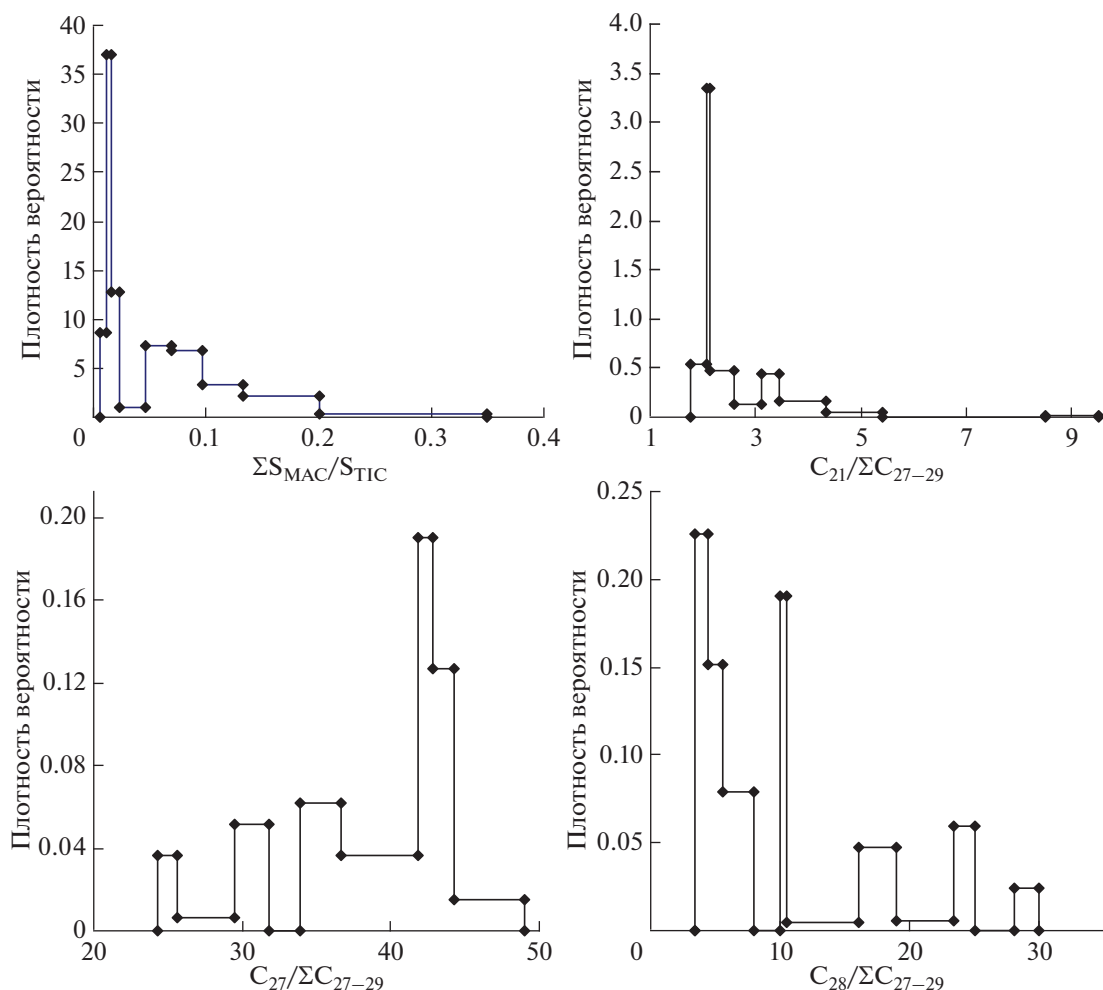


Рис. 2. Графики плотности распределения содержания и параметров состава МАС в нефтях Татарстана.

деления всех параметров табл. 3 отдельно для каждого типа нефтей. Результаты представлены на рис. 3. Кроме того, разница между распределениями значений всех параметров двух выделенных типов нефтей охарактеризована по критерию Манна–Уитни (Смирнов, 2013). Значения критерия Манна–Уитни и уровни значимости различий между распределениями приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что достоверные различия между нефтями двух типов коллекторов (с уровнем значимости $0.01-3.0 \times 10^{-6}$) наблюдаются для шести из восьми изученных параметров. Разницы нет только по двум параметрам, характеризующим зрелость образцов, что не удивительно, поскольку относительно насыщенных стеранов известно, что в типичных случаях в нефтях соотношения между R и S-изомерами стеранов близки к равновесным. Наименьшая (из значимых) разница фиксируется по величине $C_{29}/\Sigma C_{27}-C_{29}$, где для нефтей из поддоманиковых горизонтов распределение имеет сложный вид с двумя образцами, вы-

деляющимися в сторону меньших значений и тремя – в сторону больших (рис. 3). Следующий – параметр, который по аналогии с насыщенными стеранами можно интерпретировать как показатель зрелости – $C_{21}/\Sigma C_{27}-C_{29}$. Для него уровень значимости – 1.0×10^{-3} , то есть различия очень малы. Для прочих же четырех величин уровень значимости $n \times 10^{-6}$. При этом, как видно из рис. 3, значения $C_{27}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ нефтей двух типов вообще не перекрываются (величина критерия Манна–Уитни равна 0 – табл. 4).

Ранее (Смирнов, Фадеева, 2021) разница по составу МАС, аналогичная наблюдаемой в нефтях, была обнаружена в рассеянном органическом веществе (РОВ) пород доманиковой формации северных и центральных районов Волго-Урала. Различия по тем же шести параметрам состава были зафиксированы между ОВ Южно-Татарского свода и его обрамления (Камско-Бельской впадины, Муханово-Ероховского прогиба). Естественно провести сопоставление состава по ука-

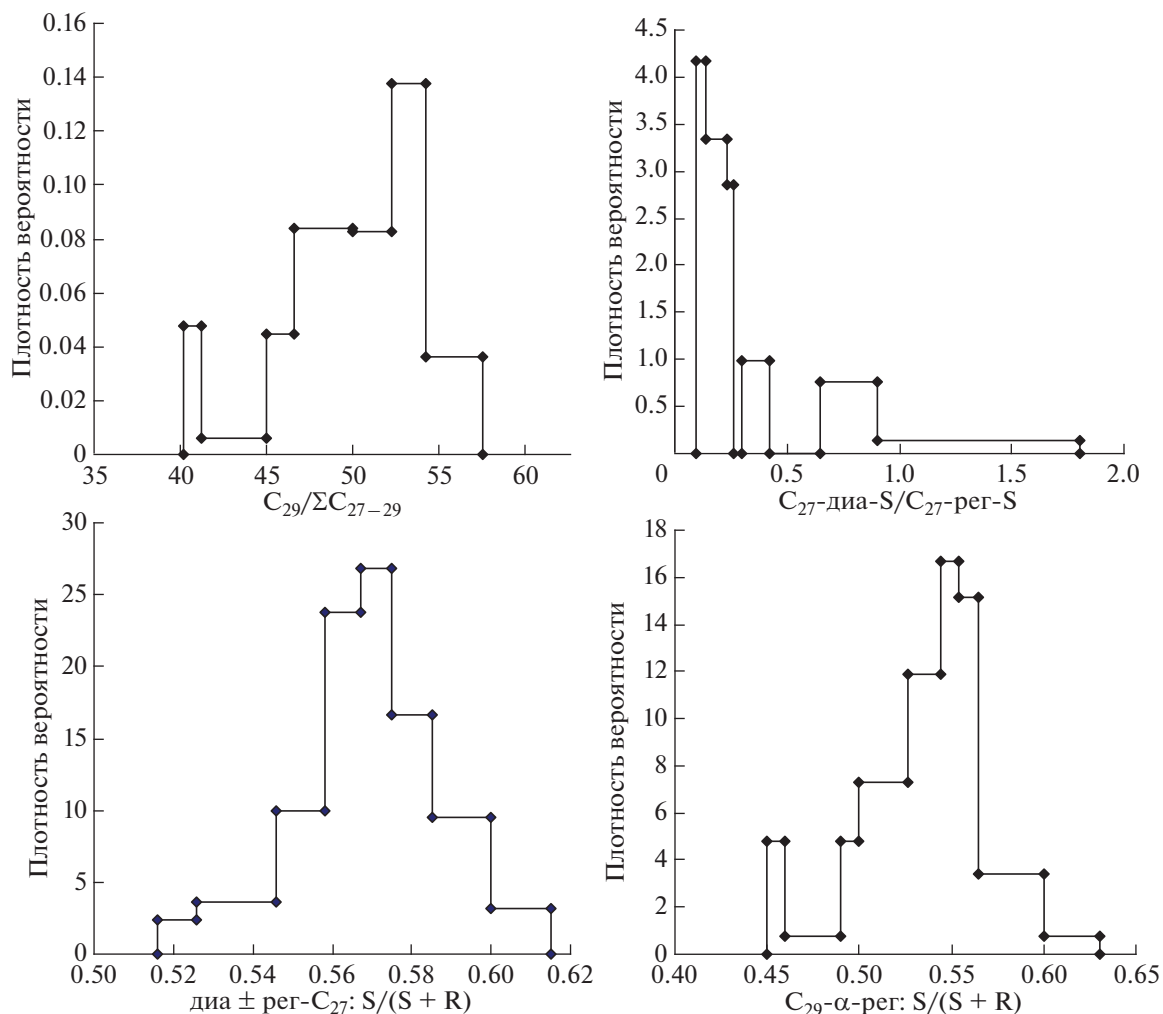


Рис. 2. Окончание

занным выше шести параметрам соответствующих типов нефтей и ОВ доманика. На рис. 4, 5 представлены в одном масштабе графики плотности распределения в парах нефти из поддома-

никовых коллекторов – РОВ доманиковой формации из обрамления Южно-Татарского свода и нефти из коллекторов “доманик+” – РОВ доманиковых отложений Южно-Татарского свода.

Таблица 4. Разница распределений значений параметров, характеризующих содержание и состав МАС в нефтях из додоманиковых коллекторов и из отложений “доманик+” по критерию Манна–Уитни (U)

Параметры, рассчитываемые по критерию Манна–Уитни	253-й. % суммы от ПС	% $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{29}/\Sigma C_{27-29}$	C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	C_{29} -α-рег: S/(S+R)
U	7	70	0	4	101	10	145	160
Уровень значимости*	5.5×10^{-6}	1.0×10^{-3}	3.0×10^{-6}	4.5×10^{-6}	0.01	7.5×10^{-6}	0.14	0.27

* Величина, равная вероятности того, что полученная разница распределений – случайная, а реально распределения одинаковы. То же – в табл. 5.

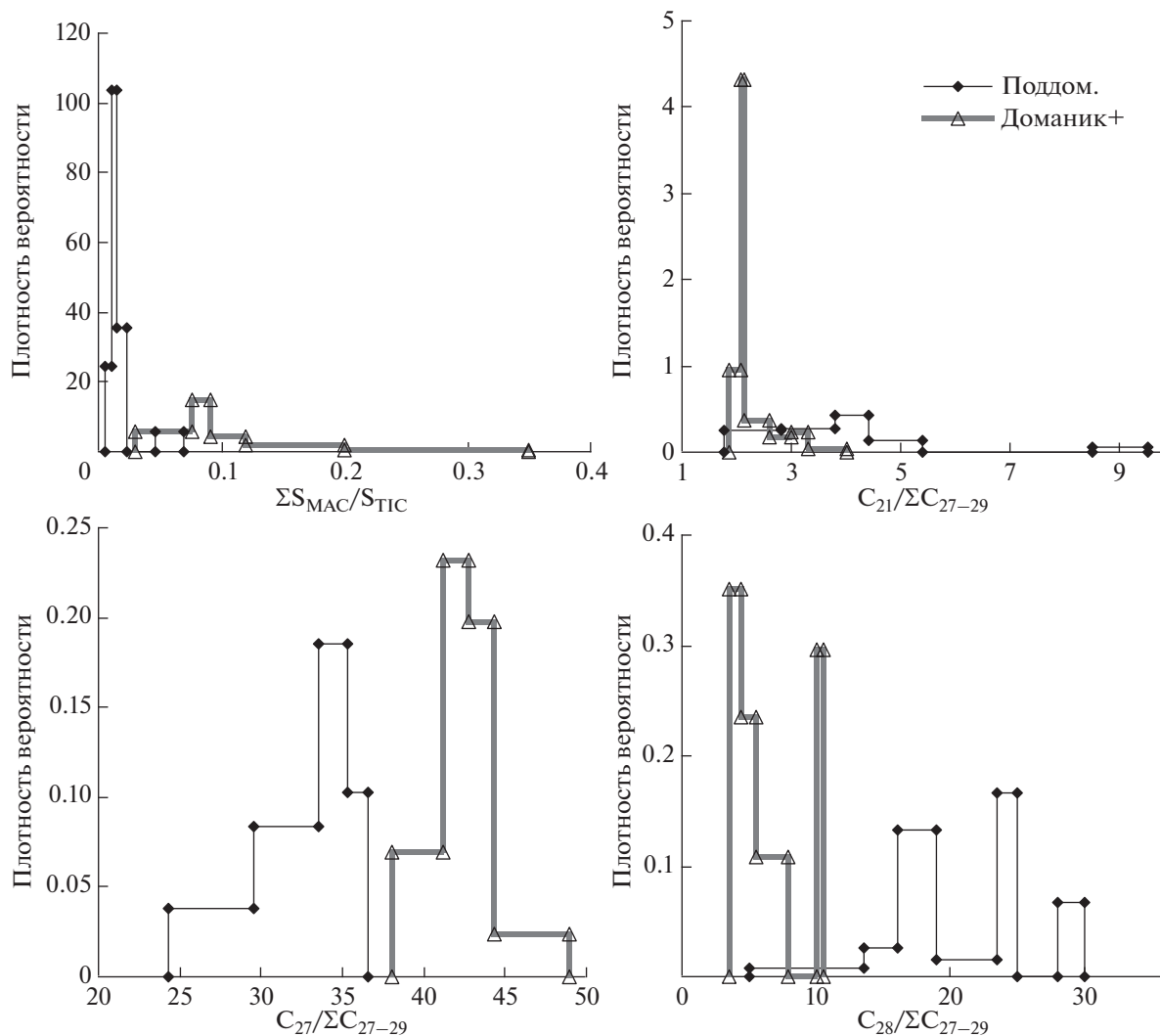


Рис. 3. Графики плотности распределения параметров, характеризующих содержание и состав МАС в нефтях из поддоманиковых отложений и "доманика+".

Для количественной характеристики степени близости распределений указанных шести параметров в этих парах проведены расчеты значений критерия Манна–Уитни и основанные на этих величинах оценки вероятности того, что распределения – из одной генеральной совокупности (другими словами и несколько упрощенно – что распределения совпадают). Результаты расчетов суммированы в табл. 5.

Из приведенных данных следует, что в паре нефти из поддоманиковых коллекторов – РОВ доманиковой формации из обрамления Южно-Татарского свода по основным генетическим характеристикам состава МАС и по их концентрации нефти и РОВ практически одинаковы. Незначительная разница (уровень значимости 0.033 при том, что для минимально значимой разницы распределений обычно принимают границу 0.05)

наблюдается для параметра $C_{29}/\Sigma C_{27-29}$. Значимые различия наблюдаются для величин $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$, и диа- C_{27} -S/рег- C_{27} -S. Обе они тем или иным образом отражают глубину преобразования ОВ.

В паре нефти из коллекторов возраста "доманик+" – РОВ доманиковых отложений Южно-Татарского свода только для величины $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$ уровень значимости разницы в распределениях имеет пограничное значение (около 0.05). Для прочих параметров распределения не различимы.

При интерпретации данных табл. 5 следует иметь в виду тот факт, что в силу особенностей постановки любой работы по составу РОВ полученные оценки уровня значимости получаются весьма приближенными. Причина в том, что эти оценки (см. любой учебник по математической статистике, например, (Смирнов, 2013) и список

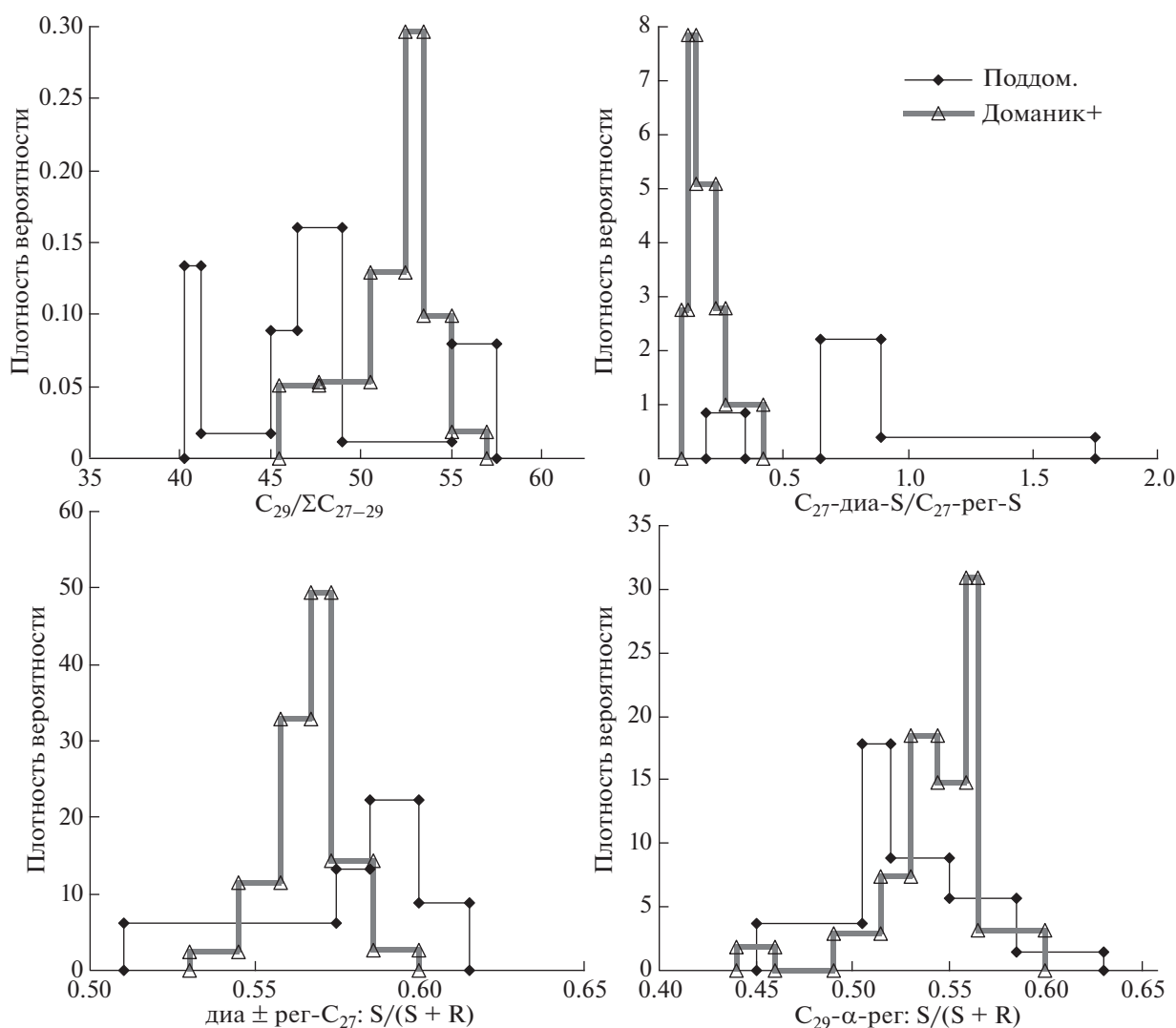


Рис. 3. Окончание

Таблица 5. Разница распределений значений параметров, характеризующих содержание и состав МАС по критерию Манна-Уитни (U)

Параметры, рассчитываемые по критерию Манна-Уитни	253-й. % суммы от ТИС	% $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{29}/\Sigma C_{27-29}$	C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S
Нефть поддоманиковых коллекторов – РОВ из отложений обрамления Южно-Татарского свода						
U	195	33	118	116	89	30
Уровень значимости	0.85	2.5×10^{-4}	0.21	0.19	0.033	2.0×10^{-4}
Нефть из коллекторов “доманик+” – РОВ из отложений Южно-Татарского свода						
U	497	532	471	492	617	646
Уровень значимости	0.076	0.16	0.042	0.068	0.63	0.87

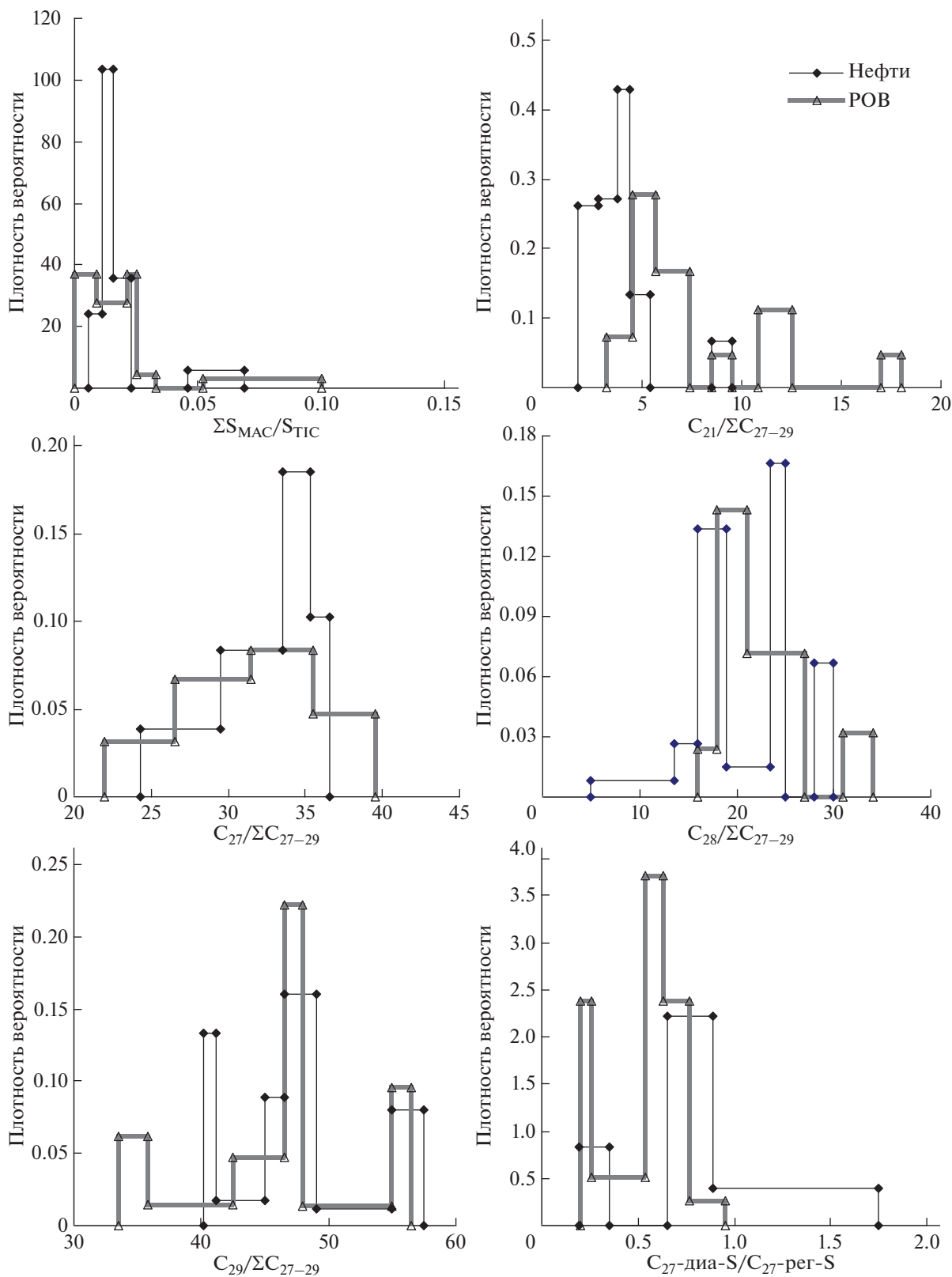


Рис. 4. Сравнение графиков плотности распределения шести параметров, по которым наблюдаются достоверные различия между нефтями двух типов (см. текст) для нефтей из коллекторов поддоманикового возраста и РОВ из отложений доманиковой формации обрамления Южно-Татарского свода (Камско-Бельской впадины, Муханово-Ероховского прогиба).

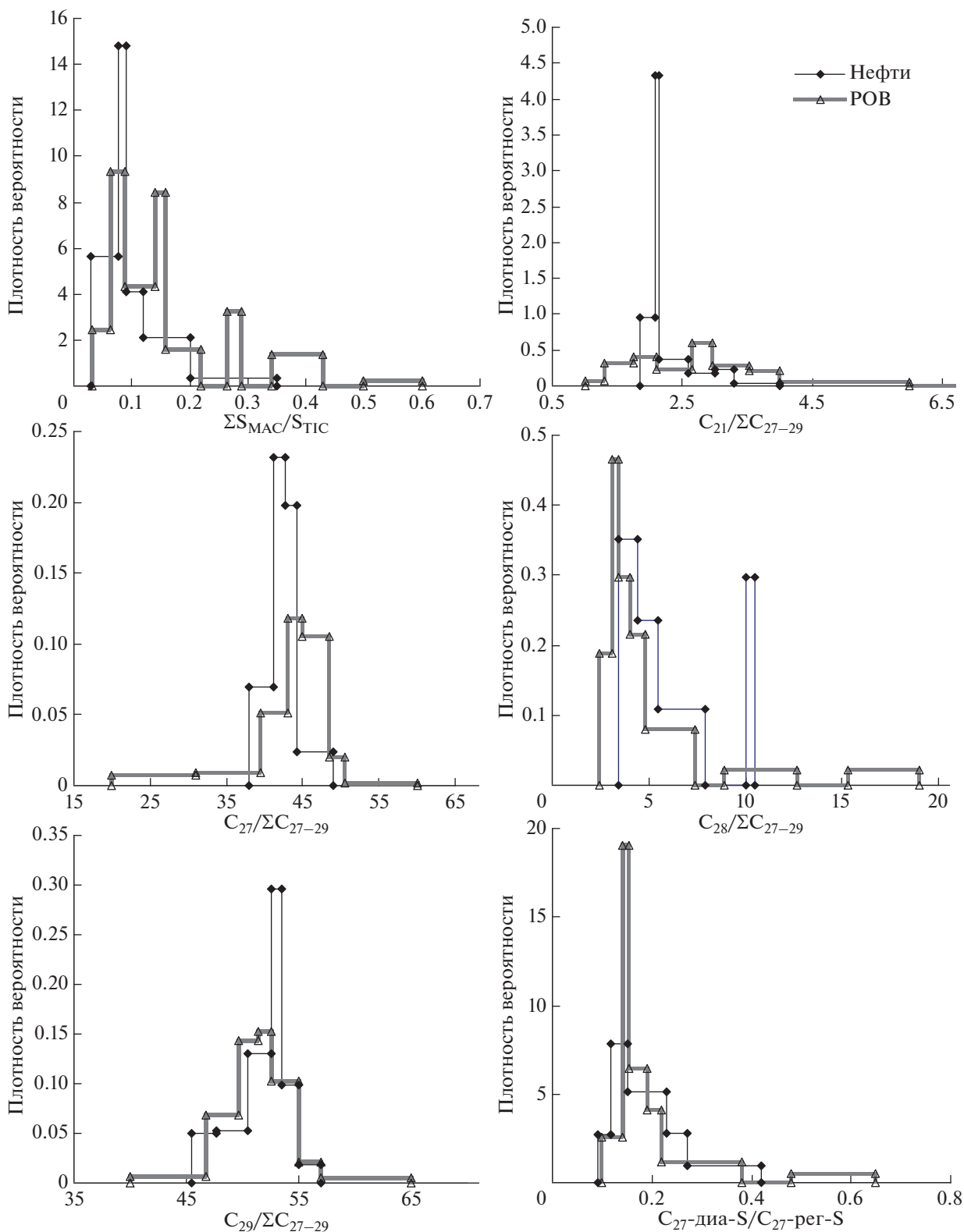


Рис. 5. Сравнение графиков плотности распределения шести параметров для нефтей из коллекторов возраста “доманик+” и РОВ из отложений доманиковой формации Южно-Татарского свода.

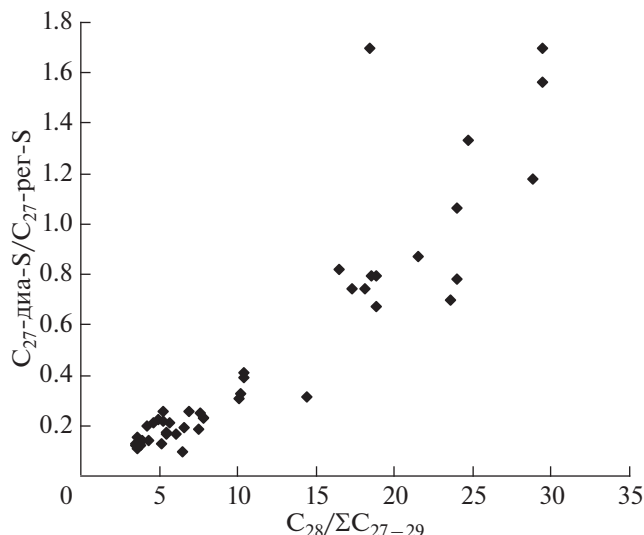


Рис. 6. Зависимость между величинами $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$ и $\text{диа-}C_{27}\text{-S}/\text{рег-}C_{27}\text{-S}$.

литературы в нем) сделаны в предположении, что изучаемые пробы отобраны случайным образом из всего теоретически возможного многообразия проб рассматриваемого типа. Для нашего случая следовало разбить весь массив отложений на части, соответствующие по геометрическим размерам пробе, из которой экстрагировали РОВ. Из этого многообразия случайным образом отобрать те, которые будут изучаться (и которые заведомо практически наверняка окажутся там, где скважины нет). Таким же образом отбирать пробы нефтей. Очевидно, ни одна работа в области геохимии этому предположению удовлетворять не может. А тогда возможны эффекты, обусловленные несовершенством выборки. В практическом плане это означает, что при величинах уровня значимости вокруг значения, принимаемого за критическое (обычно – 0.05) мы попадаем в зону неопределенности (то ли есть разница между распределениями, то ли нет – ничего утверждать нельзя). Полагаем, что такая зона соответствует уровням значимости 0.1–0.01. То есть фактически критическим (наименьшим) уровнем значимости, при котором можно принимать, что два распределения хоть как-то отличаются, следует считать величину не 0.05, а 0.01.

Таким образом, состав и концентрация МАС свидетельствует в пользу того, что нефтематеринскими для все нефтей Татарстана являются породы доманика или родственные им по составу ОВ. При этом для нефтей из коллекторов возраста “доманик+” исходные породы залегают в пределах Южно-Татарского свода, а в поддоманиковые коллектора она поступала из пород его обрамления (Камско-Бельской впадины и/или Мухано-Ероховского прогиба).

В заключении следует отметить, что как и для РОВ доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Урала в нефтях Татарстана наблюдается странная зависимость между величинами $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$ и $\text{диа-}C_{27}\text{-S}/\text{рег-}C_{27}\text{-S}$ (рис. 6). Коэффициент корреляции Спирмена между этими параметрами равен 0.89. уровень значимости – 5.5×10^{-10} . Следует подчеркнуть, что парные коэффициенты корреляции более 0.8 между любыми параметрами состава встречаются в геохимии нефти крайне редко. Согласно же общепринятой точки зрения (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991) эти параметры должны быть независимыми. Действительно, первый – генетический. Относительно же второго при крайне ограниченном числе публикаций в целом полагают, что он отражает, как и аналогичный параметр насыщенных странов, активность катализаторов в процессах кислотной изомеризации. Некоторые предположения о возможной причине такой связи высказаны ранее (Смирнов, Фадеева, 2021).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании графиков плотности распределения и согласно расчетам по критерию Манна–Уитни установлено, что по составу и содержанию МАС нефти подразделяются на две группы. Первая группа – нефти из коллекторов терригенного девона (возраст коллектора – от воробьевского горизонта среднего девона до кыновского горизонта верхнего девона). Вторая – из вышележащих коллекторов (группа “доманик+”). Наибольшая разница между нефтями этих типов наблюдается по параметру $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$ (распределения не пересекаются), по содержанию МАС и по величинам $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$, $\text{диа-}C_{27}\text{-S}/\text{рег-}C_{27}\text{-S}$. При этом по параметрам, характеризующим зрелость органического вещества нефтей ($\text{диа-} + \text{рег-}C_{27}$; $S/(S + R)$, $C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег-} S/(S + R)$, $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$) разницы между группами либо нет (первые два параметра), либо она очень мала (последний). Каждый тип нефтей оказался близок по содержанию МАС и распределению значений генетических параметров, характеризующих состав МАС к ранее выделенным типам РОВ доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Урала. Нефти из коллекторов “терригенного девона” – к РОВ обрамления Южно-Татарского свода (Камско-Бельской впадины, Мухано-Ероховского прогиба); нефти из коллекторов “доманик+” – к РОВ Южно-Татарского свода. Близость в указанных парах следует также из графиков плотности распределения параметров и оценок по критерию Манна–Уитни. Полученные данные позволяют предположить, что источником нефтей Татарстана являлись породы доманика или родственные им по составу РОВ.

Кроме того, для нефтей, как и ранее для РОВ изученного региона, установлена связь между величинами $C_{28}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ и $\text{диа-}C_{27}\text{-S/рег-}C_{27}\text{-S}$, хотя согласно имеющимся представлениям эти две величины должны быть независимы.

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.
- Галимов Э.М., Камалева А.И. (2015) Источник углеводородов супер гигантского 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 до-маниковых отложений в формировании залежей нефти в центральных районах Волго-Уральской НПП (Бузулукская 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”. 210с.
- 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.
- Смирнов М.Б. (2013) Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М. 162 с.
- 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 ^{13}C 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., Полудеткина Е.Н. (2018) 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., Полудеткина Е.Н. (2019) Свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в нефтях Татарстана. *Геохимия* 64(6), 594-604.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2019) Anoxia in the Photic Layer of the Sedimentation Basin: Markers in the Oils of Tatarstan *Geochem. Int.* 57(6), 635-644.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. (2021). Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия* (5), 436-449.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Vanyukova N.A. (2021) Differentiation of Oils in Tatarstan Based on the Composition of Saturated Biomarkers *Geochem. Int.* 59(5), 501-515.
- 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.
- Waples D.W., Machihara T. (1991). Biomarkers for Geologists. American Association of Petroleum Geologists. Methods in exploration series. (9). 71 p.