

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПОНЯТИЯ ЗРЕЛОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

© 2023 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, 119991 Россия

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

*e-mail: m1952s@yandex.ru

**e-mail: fadееva_nataly@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Для выяснения того, насколько разные критерии зрелости отражают степень приближения к состоянию химического равновесия ОВ как целого, проведен корреляционный анализ взаимосвязей 27 параметров состава. Материалом послужило ОВ из карбонатных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и кремнистых пород северных и центральных районов Волго-Урала (более 100 проб). Для обработки данных использован аппарат непараметрической статистики. Рассмотрены взаимосвязи только тех показателей зрелости, в основе которых лежат однотипные реакции (например — разрыва С—С-связей). Установлено, что ни один из 85 коэффициентов корреляции не соответствует значениям, характерным для функциональной зависимости. Наибольшее по абсолютной величине значение равно 0.87. Следовательно, лишь для одного параметра из всех зрелость может быть фактором, определяющим его значение. Для остальных возможны два варианта. Один — даже в пределах реакций одного типа говорить об общем приближении к химическому равновесию нельзя. Вторым — на величины практически всех параметров помимо реакций приближения к равновесию влияет по несколько сопоставимых по значению и неизвестных факторов. Показано, что при разнице между образцами по любому параметру до пятикратной нельзя утверждать, что ОВ одного из них более зрелое, чем другого. Таким образом, понятие “зрелость” в лучшем случае применимо только при грубом разбиении проб ОВ с шагом по любому параметру, соответствующему хотя бы десятикратному его изменению. Для детальной характеристики следует использовать термин “зрелость” с указанием параметра, по которому она определена (например, “зрелость по отношению T_s/T_m ”). При этом следует использовать несколько таких показателей, основанных на реакциях разных типов. Показано, что ряд химических процессов, положенных в основу некоторых параметров зрелости, протекают не так, как полагают.

Ключевые слова: Волго-Уральский бассейн, Южно-Татарский свод, Камско-Бельская впадина, Мухано-Ероховский прогиб, доманиковая формация, зрелость органического вещества, критерии зрелости органического вещества

DOI: 10.31857/S0016752523020097, **EDN:** CKVXWV

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых в органической геохимии является понятие зрелости органического вещества (ОВ), под которым понимают степень его приближения к состоянию химического равновесия (Петров, 1984; Peters et al., 2005). Если проводить грубое разделение ОВ по уровню зрелости, выделяя 3–4 его степени, то проблемы с использованием этого понятия не возникает. Пример такой дифференциации:

— вещество незрелое, характеризующееся далеким от равновесного соотношением S- и R-изомеров гопанов и стеранов;

— вещество средней степени зрелости — указанные компоненты в равновесных соотношениях, концентрации биомаркеров легко измеримы, отношение T_s/T_m и дибензотиофеновый индекс составляют несколько единиц (расшифровку всех обозначений см. ниже);

— вещество высокой степени зрелости — практически полное отсутствие циклических биомаркеров, величина дибензотиофенового индекса — десятки единиц.

Однако остается вопрос: насколько это понятие работоспособно при более тонкой дифференциации ОВ. Ведь точность измерения практиче-

ски всех используемых для характеристики зрелости ОВ параметров составляет обычно около 5 отн. %. И закономерен, например, такой вопрос: можно ли говорить, что ОВ в целом более зрелое в образце, у которого дибензотиофеновый индекс равен 2 по сравнению с образцом, где он равен 1?

Имеется и еще одна проблема. В основе всех молекулярных параметров, по которым определяют степень зрелости ОВ, лежат определенные химические реакции. Например, для дибензотиофенового индекса это реакция кислотной изомеризации 1-метилдибензотиофена в 4-метилдибензотиофен. Для параметра $C_{29}\text{-}\alpha\alpha 20S/20(S + R)$ (отношение $S/(S + R)$ изомеров в положении 20 $C_{29}\text{-}\alpha\alpha$ -стеранов) — реакция эпимеризации асимметричного центра в положении 20. Для стеранового же показателя $C_{21}/\Sigma C_{29}$ (или, что тоже — $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$) — реакция разрыва С—С-связи алкильного заместителя в бета-положении к циклической части молекулы. То есть в основе разных показателей зрелости лежат разные типы химических реакций. И не факт, что соотношения их скоростей при мерно одинаковы в разных условиях.

Как известно, глины (алюмосиликаты) катализируют все типы рассматриваемых в геохимии ОВ реакций: разрыва С—С-связей, кислотной изомеризации насыщенных, непредельных и ароматических соединений, дегидрирования. Хотя и здесь относительные скорости реакций разных типов могут зависеть от состава имеющихся в алюмосиликатах металлов и, в принципе, могут существенно отличаться друг от друга и по разному зависеть от температуры. Принципиально иная ситуация для карбонатных и силикатных нефтематеринских пород с ничтожным содержанием глины, широко распространенных в природе. Сами по себе такие породы каталитически не активны. В них в качестве катализаторов могут выступать только соединения металлов. А они нередко имеют специфическую каталитическую активность. Так, было показано, что переходные металлы катализируют главным образом реакции деструкции С—С-связей. На этой основе была предложена схема образования легких углеводородов нефти (Mango, 1992; Mango, 1994; Mango, 2000). Основная же сложность в том, что, поскольку в органической геохимии время, характерное для химических превращений ОВ, несоизмеримо больше, чем то, которое рассматривают в химии, в качестве катализаторов могут выступать соединения, которые из-за весьма низкой активности в органической химии не рассматривают в таком качестве.

Таким образом, правомерна следующая постановка задачи: выяснить, в какой степени разные критерии зрелости действительно отражают степень приближения к состоянию химического

равновесия ОВ как целого. Эта задача, в свою очередь, может быть разбита на две части. Первая — рассмотреть группы критериев, основанных на реакциях одного типа (например, все критерии, основанные на реакциях деструкции С—С-связи). Вторая — сопоставить критерии, относящиеся к разным типам реакций. Настоящая работа посвящена решению первой из поставленных задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлороформный битумоид А экстрагировали из породы, дробленной до порошка размером 0.25 мм, хлороформом в аппарате Сокслета в течение не менее 120 ч. После стандартного осаждения асфальтенов гексаном, полученные мальтены были разделены на силикагеле (Merck), импрегнированном $AgNO_3$. При выделении фракции насыщенных углеводородов элюент — гексан, ароматических соединений — толуол. Выделение образцов выполнено под руководством Е.Н. Полудеткиной.

Масс-спектральный анализ проводили на хроматомасс-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 термостата хроматографа — 70°C, нагрев со скоростью 2°C/мин до 310°C, далее — изотерма в течении 20 мин; режим работы масс-спектрометра: 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.

Идентификацию соединений проводили по хроматограммам, построенным по соответствующим характеристическим ионам и временам удерживания. Количественные измерения для алканов проводили по хроматограммам, построенным по полному ионному току. Для остальных соединений — по хроматограммам, построенным по следующим характеристическим ионам: $m/z = 133 + 134$ (свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации: триметилалкил-замещенные бензолы, изорениератан и его изомеры) 178, 192, 220 (фенантрен, метил- и триметилфенантрены), 191 (терпаны), 198 (метилдибензотиофены), 217 (стераны), 223 (1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен), 231 (триароматические стераны), 253 (моноароматические стераны), 365 (моноароматические секогопаны) (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991; Koopmans et al., 1996; Clifford et al., 1998; Бурдельная, Бушнев, 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геологическая история района

Большинство изученных скважин приурочено к Южно-Татарскому своду (его северной, северо-восточной и центральной частям), одна — в Камско-Бельской впадине; прочие расположены в бортовых склонах и в центре Муханово-Ероховского прогиба, являющегося частью Камско-Кинельской системы прогибов, наложенных на западный борт Южно-Татарского свода и восточную часть Мелекесской впадины. Расположение скважин показано на рис. 1 в (Смирнов и др., 2018). В целом можно говорить, что изучен разрез север — юг, охватывающим северный и центральный районы Волго-Урала.

Изученные образцы относятся к так называемому карбонатному девону ($D_3^{fr^2-fm}$), отложения которого рассматриваются как нефтематеринские для всего комплекса от верхнего девона до перми (Хисамов и др., 2010). Среднефранская часть разреза (саргаевский и семилукский или доманиковский горизонты) представлена глинисто-кремнисто-карбонатными темно-серыми до черных битуминозными отложениями, формирование которых связано с морской трансгрессией, охватившей территорию Татарстана; суммарная толщина 40–100 м. Семилукские осадки по сравнению с саргаевскими накапливались в более глубоководных условиях с некомпенсированной седиментацией и застойным режимом вод; в фотическом слое бассейна существовало сероводородное заражение (Смирнов и др., 2020). С позднефранского времени (речицкий горизонт) и до конца фаменского века основное осадконакопление сместилось в Камско-Кинельские прогибы, в осевой части которых формировались депрессионные осадки, сходные с семилукскими. В сводовых участках Южно-Татарского свода в обстановках мелководно-морского шельфа накапливались преимущественно карбонатные отложения (известняки чистые и доломитизированные), формируя биогермы, а на склонах сводов и прогибов — барьерные рифы (фаменский век) и битуминозные депрессионные осадки доманикового типа в межрифовых фациях. Суммарная толщина верхнедевонских отложений достигает 190–1600 м, минимальная характерна для некомпенсированных участков.

Диапазон концентраций ОВ в породах карбонатного девона чрезвычайно велик ($ТОС = 0.07–49.4$ вес. %), наиболее высокие ($ТОС > 5\%$) приурочены к темноцветным кремнисто-карбонатным отложениям, слагающим ритмиты, ОВ в которых играет породообразующую роль. Они встречаются во всех подразделениях карбонатного девона, но в большей степени присущи семилукскому горизонту, средневзвешенное значение $ТОС 9.4$ вес. % ($n = 216$). Низкие концентрации

ОВ ($ТОС < 0.5\%$) свойственны светлым карбонатным породам (биокластовые, микритовые известняки, доломиты).

На изученной территории Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода породы карбонатного девона относительно слабо преобразованы (градации катагенеза ПК–МК₁); в Муханово-Ероховском прогибе они находятся на градациях катагенеза МК₂–МК₃, а в районе Пешковских скважин — МК₄ и выше; таким образом отложения карбонатного девона достигли условий главных зон нефте- и газообразования.

Для изучения ОВ были выбраны карбонатные, карбонатно-кремнистые, кремнисто-карбонатные и кремнистые породы (доля карбонатов — до 95%, силицитов — до 95%, максимальное содержание глини — 6%, типичное — 3–4%), т.е. такие, в которых можно ожидать существенных различий в скоростях реакций, положенных в основу разных критериев зрелости ОВ. Распределение изученных образцов по площадям приведено в (Смирнов и др., 2018) (табл. 1).

Метод решения задачи

Решить задачу модельными экспериментами нельзя хотя бы в силу невозможности смоделировать реальные условия химической трансформации ОВ с учетом отмеченной выше (см. введение) неопределенности в составе катализаторов. Поэтому работа основана на корреляционном анализе всех пар параметров, которые, как считается, характеризуют зрелость ОВ. Поскольку распределения значений параметров далеки от нормального (Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2020), использован аппарат непараметрической статистики (коэффициенты корреляции Спирмена) (Орлов, 2004; Смирнов, 2013; Харченко, 2004).

Первое, что необходимо отметить: обычная интерпретация уровня значимости коэффициента корреляции в нашем случае неприменима. Причина в том, что когда в математике говорят об уровне значимости, то задача формулируется следующим образом.

1) Имеется строго случайная выборка из генеральной совокупности объектов (т.е. — из всех существующих в природе объектов), включающая n единиц.

2) Для этих объектов рассматривают 2 параметра, коэффициент корреляции между которыми и рассчитывают. Из величин коэффициента корреляции и n вычисляют уровень значимости, равный вероятности того, что связи между параметрами нет (Орлов, 2004).

В нашем случае не выполнены оба условия. Первое условие вообще невыполнимо для геохимических исследований, поскольку предполагает, что доступен любой существующий в природе

Таблица 1. Общая характеристика распределений значений всех изученных в работе параметров состава с разбивкой параметров по типам химических реакций, лежащих в их основе

Параметры	Реакции разрыва С—С-связей									Реакции изомеризации насыщенных УВ				
Величина*	K _i	C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	TAI/TAII	MAC C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	Сумма Пента- %	Сумма Три- %	Сумма стераны %	Сумма МАС %	Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.	C ₂₉ αα20S/ 20(S + R)	C ₂₉ ββ/(αα + ββ)	C ₂₇ dia/reg	T _s /T _m	
Число данных	117	105	76	71	101	101	101	95	82	103	104	104	117	
Макс.	9.1	55.7	>6	17.4	0.74	0.24	0.43	0.55	>1000	0.54	0.66	2.4	10.0	
Мин.	0.21	1.38	0.04	1.13	<0.002	0.001	0.003	<5 × 10 ⁻⁴	0.10	0.10	0.21	0.04	0.07	
Макс./Мин.	43	40	>150	15.4	>370	298	149	>1100	>1700	5	3	62	143	
95%	3.3	25.7	1.0	11.3	0.5	0.1	0.2	0.37	>300	0.5	0.6	1.5	6.9	
5%	0.29	2.61	0.05	1.44	0.004	0.008	0.005	<0.001	1.33	0.34	0.47	0.07	0.10	
95%/5%	11.5	9.9	21.2	7.8	116	13.1	31.4	>370	>230	1.5	1.3	20.7	67.1	
	Реакции изомеризации ароматики								Дегидрирование + прочие					
Величина*	DBT: 4-Me-/ 1-Me-	MPR I	MPR II	MAC C ₂₇ -диа-S/C ₂₇ -рег-S	MAC диа-+рег-C ₂₇ : S/(S + R)	MAC C ₂₉ -α-рег: S/(S + R)	TAS C ₂₈ S/(S + R)	1,2,8-ТМФ/ТМФ	ТТГФ/1,2,8-ТМФ	ТГФТ %	1,2,8-ТМФ %	ТМФ %	СГП %	Сумма Три-/Сумма Пента-
Число дан-ных	96	88	93	72	69	69	72	95	95	95	97	97	98	101
Макс.	19.2	2.9	1.4	0.89	0.63	0.66	0.59	2.1	14.5	39.7	8.1	55.6	8.2	>7.5
Мин.	0.41	0.67	0.45	0.11	0.49	0.48	0.44	0.02	<0.03	<0.1	<0.1	0.60	<0.01	0.04
Макс./Мин.	47	4.4	3.2	8.5	1.3	1.4	1.4	140	>484	>400	>80	93	>800	>210
95%	8.3	2.1	1.2	0.7	0.6	0.6	0.6	1.3	10.1	22.8	5.2	37.7	5.7	1.5
5%	0.79	0.88	0.59	0.13	0.54	0.51	0.50	0.02	0.036	0.057	0.38	0.81	<0.03	0.10
95%/5%	10.6	2.4	2.0	5.9	1.1	1.2	1.1	56.9	276	397	14	47	>190	14

* Величины в таблице:

Число данных — число образцов, для которых получено точное значение параметра, или его оценка сверху либо снизу.

Макс. — наибольшее значение параметра. При наличии оценок снизу — наибольшая оценка.

Мин. — наименьшее значение параметра. При наличии оценок сверху — наименьшая оценка.

95% — граница, отсекающая 5% наибольших значений, то есть 95% значений не превосходят указанной в таблице величины.

5% — граница, отсекающая 5% наименьших значений. То есть между значениями, указанными в этих строках таблицы, укладывается 90% всех образцов.

образец, в том числе и образцы из тех мест, где нет скважин. Поэтому представляется оправданным в качестве границы уровня значимости, при которой признается наличие связи между двумя параметрами, брать не стандартную величину 0.05, а 0.01, считая интервал 0.01–0.05 зоной неопределенности.

Второе условие в настоящей работе не выполнено потому, что в ней рассмотрено 27 параметров состава. Число парных корреляций между ними — 351. Соответственно, если принять в качестве критического значения уровень значимости 0.01, то вероятность того, что хотя бы 1 из 351 пары параметров покажет ложную корреляцию равна примерно 0.97 (Орлов, 2004). Если потребовать, чтобы вероятность даже единственной ложной корреляции из всего изученного набора была не более 0.05 (стандартная величина), то граничный уровень значимости каждого отдельного коэффициента корреляции должен быть равен 1.5×10^{-4} (если — не более 0.01, то — 2.9×10^{-5}) (Орлов, 2004).

Возможность использования корреляционно-го анализа для решения поставленной задачи обусловлено следующим. Если (один крайний случай) величины двух параметров определяются только общей степенью приближения ОВ к химическому равновесию, то коэффициент корреляции между ними будет близок к 1. В обратном случае (хотя бы один из двух параметров не зависит от близости к химическому равновесию и параметры взаимно независимы) коэффициент корреляции будет равен 0. В целом для настоящей работы (число образцов, по которым рассчитаны коэффициенты корреляции — от 64 до 105) можно предложить следующую интерпретацию при грубом разбиении всего диапазона абсолютных значений коэффициента корреляции Спирмена r_s и его уровня значимости (УЗ). При $r_s > 0.95$ можно говорить о функциональной зависимости. Существует единый доминирующий фактор, определяющий значения обоих параметров; прочие факторы выступают как возмущения. Если $r_s = 0.8–0.95$ — фактор, по которому параметры связаны, один из основных, но кроме него на их величины влияют еще либо несколько сопоставимых по значимости, либо множество достаточно существенно влияющих на величины факторов и эти прочие факторы разные для данной пары параметров. Если $r_s = 0.6–0.8$, то фактор, по которому параметры связаны между собой, в существенной степени влияет на величины обоих параметров, но не является одним из основных. Возможно, факторов, которые можно было бы назвать основными, вообще нет. Случаи, когда $r_s < 0.6$, но $УЗ < 1.5 \times 10^{-4}$ (можно — и $< 2.9 \times 10^{-5}$) — соответствует ситуации, когда фактор, связывающий параметры, существует и надежно фиксируется. Однако его роль при формировании наблюдаемого

значения обоих параметров является подчиненной. Диапазон УЗ от 1.5×10^{-4} до 0.01 следует рассматривать как зону неопределенности: либо есть очень слабая связь между параметрами, либо параметры независимы. При $УЗ > 0.01$ параметры следует считать независимыми.

Параметры, характеризующие зрелость ОВ, и типы реакций, лежащих в их основе

Все параметры, рассмотренные в настоящей работе, разбиты на четыре группы по типам реакций, положенных в их основу. Это реакции разрыва С–С-связей, кислотной изомеризации насыщенных углеводородов, изомеризации ароматических соединений и дегидрирования (ароматизации). К последней добавлены два параметра, которые трудно отнести к какой-либо из групп.

Рассмотренные параметры, во-первых, включают те, которые на сегодня общеприняты как мера зрелости ОВ, т.е. относительно которых полагают, что их величины определяются главным образом зрелостью. Пример из этой группы — величина T_s/T_m (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991) (все обозначения см. ниже). Во-вторых, ряд параметров из категории общепринятых модифицирован так, чтобы они точно отражали характер реакции, лежащей в его основе. Так, вместо принятого отношения содержания стеранов C_{21} и регулярных стеранов C_{29} (C_{21}/C_{29} — см. (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991)) в работе рассматривается величина $C_{21}/\Sigma C_{27–29}$. Действительно, в основе параметра — реакция разрыва С–С-связи с отщеплением многоатомного алкильного заместителя у стерана. Поскольку стеран C_{21} с равным успехом будет образовываться в этой реакции из регулярных стеранов C_{27} , C_{28} , и C_{29} , корректно рассматривать отношение C_{21} к сумме компонентов $C_{27}–C_{29}$. Тем более что доля соединений C_{29} от указанной суммы может меняться в широких пределах (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991).

Следующая группа параметров — те, которые предлагались в литературе, но не получили пока распространения. Пример из этой группы — отношение интенсивностей пиков характеристических ионов 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена и 1,2,8-триметилфенантрена (Бурдельная, Бушнев, 2021).

Последняя группа — параметры, в литературе не упоминавшиеся, но имеющие не худшее обоснование, чем общепризнанные, по крайней мере, если рассматривать ОВ одной формации, где состав исходных не должен сильно отличаться. Это — суммарные абсолютные концентрации (точнее — доли соответствующих характеристических ионов от полного ионного тока, но для корреляционного анализа это одно и то же) циклических биомарке-

ров: насыщенных стеранов, моноароматических стеранов, гопанов, хейлантанов. Очевидно, что их устойчивость в реакциях деструкции существенно меньше, чем, например, алканов или моноциклических соединений. К тому же общеизвестно, что в пробах ОВ очень высокой степени зрелости содержание циклических биомаркеров обычно ниже предела обнаружения.

Полный список рассмотренных в работе параметров с разбиением по типам лежащих в их основе реакций выглядит следующим образом.

А. Параметры, в основе которых лежат реакции разрыва С—С-связей (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991). (Здесь и далее если параметр слегка видоизменен, он помечен как “модифицирован”, если не упомянут в цитируемых монографиях — дана ссылка или помечен словом “введен”).

1. $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы стеранов C_{21} к сумме регулярных стеранов $C_{27}-C_{29}$, в %. Модифицирован.

2. $MAC\ C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы моноароматических стеранов C_{21} к сумме регулярных моноароматических стеранов $C_{27}-C_{29}$, в %. Модифицирован.

3. $TAI/TAII$ — отношение суммы C_{20} и C_{21} триароматических стеранов к сумме триароматических стеранов $C_{26}-C_{28}$.

4. Сумма Пента % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 191$ гопанов в % от полного ионного тока. Введен.

5. Сумма Три % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов в % от полного ионного тока. Введен.

6. Сумма стераны % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 217$ стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

7. Сумма $MAC\ %$ — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 253$ моноароматических стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

8. $K_1 = (\text{пристан} + \text{фитан})/(n-C_{17} + n-C_{18})$, по полному ионному току.

9. Сумма бензолов/ C_{40} гидр. — отношение измеренного по сумме ионов $m/z = 133 + 134$ содержания соединений из ряда свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации: триметилалкил-замещенных бензолов (“Сумма бензолов”) к сумме изорениератана и его изомеров (“ C_{40} гидр.”) (Clifford et al., 1998).

Б. Параметры, в основе которых лежат реакции изомеризации насыщенных циклических соединений.

1. $C_{29}\ \alpha\alpha 20S/20(S + R)$ — отношение S к сумме $S + R$ -эпимеров в положении 20 регулярных $\alpha\alpha$ -стеранов C_{29} .

2. $C_{29}\ \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ — отношение изомеров $\beta\beta$ к сумме $\alpha\alpha + \beta\beta$ регулярных стеранов C_{29} .

3. C_{27} диа/рег — отношение суммы диа-стеранов C_{27} к сумме регулярных стеранов C_{27} .

4. T_s/T_m — отношение интенсивности пика $m/z = 191$ 18α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопана к 17α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопану.

В. Параметры, в основе которых лежат реакции изомеризации ароматических соединений.

1. DBT: 4-Me-/1-Me- — дибензотиофеновый индекс: отношение 4-метилдибензотиофена к 1-метилдибензотиофену.

2. MPR 1 — отношение 2-метилфенантрена к 3-метилфенантрено.

3. MPI 1 = $1.5 \cdot (2\text{-метилфенантрен} + 3\text{-метилфенантрен}) / (\text{фенантрен} + 9\text{-метилфенантрен} + 1\text{-метилфенантрен})$.

4. $MAC\ C_{27}\text{-диа-}S/C_{27}\text{-рег-}S$ — отношение S -изомеров C_{27} диастеранов к регулярным стеранам для моноароматических стеранов.

5. $MAC\ \text{диа-} + \text{рег-}C_{27}: S/(S + R)$ — отношение 20S-эпимера к сумме эпимеров 20S и 20R для суммы диа- и регулярных моноароматических стеранов C_{27} .

6. $MAC\ C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег}: S/(S + R)$ — то же для $C_{29}\text{-}\alpha$ -регулярных моноароматических стеранов.

7. $TAS\ C_{28}\ S/(S + R)$ — то же для триароматических стеранов C_{28} .

8. $1,2,8\text{-ТМФ}/\text{ТМФ}$ — отношение интенсивности пика с $m/z = 220$ 1,2,8-триметилфенантрена к сумме пиков прочих триметилфенантронов. Введен.

Г. Параметры, в основе которых лежат реакции дегидрирования плюс прочие параметры, не вошедшие ни в одну из групп.

1. $ТГФТ/1,2,8\text{-ТМФ}$ — отношение интенсивностей пиков характеристических ионов 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена и 1,2,8-триметилфенантрена (Бурдельная, Бушнев, 2021).

2. $ТГФТ\ %$ — интенсивность пика $m/z = 223$ 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена. Введен; из категории “прочих”.

3. $1,2,8\text{-ТМФ}\ %$ — интенсивность пика $m/z = 220$ 1,2,8-триметилфенантрена в % от полного ионного тока. Введен.

4. $ТМФ\ %$ — суммарная интенсивность пиков $m/z = 220$ прочих триметилфенантронов. Введен.

5. $СГП\ %$ — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 365$ моноароматических секогопанов. Введен. Из категории “прочих”.

6. Сумма Три-/Сумма Пента- — отношение суммарных интенсивностей пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов и гопанов. Введен в качестве параметра, не зависящего от зрелости для сравнения результатов с прочими параметрами (в основном —

Таблица 2. Связь между параметрами, характеризующими степень разрыва С—С-связей^{а, б}

Параметры	K _i	C ₂₁ / ΣC ₂₇₋₂₉	TAI/TAII	MAC C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	Сумма Пента- %	Сумма Три- %	Сумма стераны %	Сумма MAC %	Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.
K _i	—	<10 ⁻¹⁶	1.6 × 10 ⁻¹¹	3.4 × 10 ⁻¹²	<10 ⁻¹⁶	9.8 × 10 ⁻¹¹	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶	7.3 × 10 ⁻¹⁵
C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	-0.76	—	5.3 × 10 ⁻¹⁵	5.4 × 10 ⁻¹¹	1.7 × 10 ⁻¹⁴	8.0 × 10 ⁻⁶	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶	4.9 × 10 ⁻¹⁴
TAI/TAII	-0.68	0.74	—	<10 ⁻¹⁶	2.8 × 10 ⁻³	0.49	5.3 × 10 ⁻⁵	3.9 × 10 ⁻¹²	<10 ⁻¹⁶
MAC C ₂₁ /ΣC ₂₇₋₂₉	-0.71	0.68	0.81	—	3.0 × 10 ⁻⁶	0.03	6.4 × 10 ⁻⁸	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶
Сумма Пента- %	0.68	-0.64	-0.34	-0.52	—	<10 ⁻¹⁶	<10 ⁻¹⁶	1.3 × 10 ⁻¹¹	4.0 × 10 ⁻⁷
Сумма Три- %	0.57	-0.41	-0.004	-0.23	0.87	—	<10 ⁻¹⁶	4.1 × 10 ⁻⁷	2.1 × 10 ⁻³
Сумма стераны %	0.80	-0.76	-0.45	-0.59	0.85	0.68	—	<10 ⁻¹⁶	3.2 × 10 ⁻¹⁰
Сумма MAC %	0.81	-0.76	-0.67	-0.71	0.68	0.50	0.81	—	<10 ⁻¹⁶
Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.	-0.73	0.71	0.76	0.84	-0.53	-0.33	-0.63	-0.75	—

^а В табл. 2–5 под диагональю — коэффициенты корреляции Спирмена, над диагональю — уровни значимости.

^б Коэффициенты корреляции, выделенные жирным подчеркнутым шрифтом — $|r_s| = 0.8 - 0.9$; жирным — $|r_s| = 0.6 - <0.8$; стандартным — $U_3 < 1.5 \times 10^{-4}$ — $|r_s| < 0.6$; стандартным подчеркнутым — $U_3 \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$, жирным подчеркнутым курсивом — $U_3 > 0.01$. То же — в табл. 3–5.

для анализа связей между параметрами, относящимся к разным типам химических реакций).

Содержание триметилфенантронов введено из тех соображений, что ароматические соединения принято рассматривать как продукты дегидрирования (ароматизации). Поскольку на триметилфенантроны приходился максимум распределения алкилфенантронов изученных образцов (иногда максимум сминут на C₄-алкилфенантроны), они и включены в выборку. Абсолютное содержание во фракциях 1,2,8-триметилфенантрена и 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена рассматривали для того, чтобы оценить, в какой степени величина, характеризующая, как полагают, процесс дегидрирования (ТГФТ/1,2,8-ТМФ) связана с содержанием каждым из компонентов, входящих в отношение.

Моноароматические секогепаны включены потому, что они — хороший пример сложной зависимости итогового содержания во фракции от ряда процессов (полагая, что для образцов, отобранных в пределах одной формации, особой разницы в исходном содержании быть не должно): биохимического разрыва С—С-связи в циклической части молекулы гопана, дегидрирования и/или диспропорционирования с образованием ароматического цикла, распада сложной молекулы с повышенной свободной энергией.

Результаты корреляционного анализа

Рассчитаны все 85 парных коэффициентов корреляции Спирмена между перечисленными параметрами состава в пределах каждой из четырех

указанных групп. При этом анализ распределений значений параметров (табл. 1) показал, что некоторые из них для корреляционного анализа должны быть мало информативными. Это величины TAC C₂₈ S/(S + R), MAC диа- + рег-C₂₇: S/(S + R), MAC C₂₉-α-рег: S/(S + R), C₂₉ αα20S/20(S + R), C₂₉ ββ/(αα + ββ), для которых различия между основной массой значений малы. Хорошей мерой таких различий является отношение значений на краях диапазона, в который укладывается 90% всех образцов (то есть при отбрасывании по 5% наибольших и наименьших значений). Для перечисленных параметров это отношение 1.1–1.5. Для таких параметров, учитывая, что типичная ошибка измерения составляет около 5 отн. %, коэффициенты корреляции как правило, будут малы вне зависимости от реальной силы связи со вторым параметром.

Значения всех коэффициентов корреляции между парами параметров, в основе которых лежат однотипные реакции, приведены в табл. 2–5. Там же даны значения уровней значимости этих коэффициентов корреляции (Орлов, 2004; Смирнов, 2013; Харченко, 2004).

При анализе данных табл. 2–5 в первую очередь следует отметить, что, как и ожидалось для пяти перечисленных выше параметров с малыми вариациями значений у основной части образцов все коэффициенты корреляции малы. Наибольший ({MAC диа- + рег-C₂₇: S/(S + R); MAC C₂₉-α-рег: S/(S + R)}, здесь и далее пара параметров, для которых обсуждается коэффициент корреляции, будет приводиться в фигурных скобках) равен 0.30, его U₃ = 6.5 × 10⁻³. 11 из 20 коэффициентов кор-

Таблица 3. Связь между параметрами, характеризующими глубину протекания реакции изомеризации насыщенных углеводородов

Параметры	$C_{29}aa20S/20(S+R)$	$C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	C_{27} диа/рег	T_s/T_m
$C_{29} aa20S/20(S+R)$	—	0.015	0.028	0.34
$C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>0.21</u>	—	0.096	0.36
C_{27} диа/рег	<u>-0.19</u>	<u>-0.13</u>	—	$<10^{-16}$
T_s/T_m	<u>-0.04</u>	<u>0.04</u>	0.69	—

Таблица 4. Связь между параметрами, характеризующими глубину протекания реакции изомеризации ароматических соединений

Параметры	DBT: 4-Me-/1-Me-	MPR 1	MPI 1	MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	MAC диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	MAC C_{29} - α -рег: S/(S+R)	TAS C_{28} S/(S+R)	1,2,8-ТМФ/ТМФ
DBT: 4-Me-/1-Me-	—	0.14	1.7×10^{-5}	4.1×10^{-4}	0.09	0.45	0.33	6.0×10^{-13}
MPR 1	<u>-0.12</u>	—	7.4×10^{-5}	2.8×10^{-9}	0.31	0.45	0.16	0.28
MPI 1	-0.41	0.39	—	1.9×10^{-9}	0.08	0.11	0.28	0.027
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	<u>0.38</u>	-0.62	-0.62	—	0.46	0.18	0.06	0.16
MAC диа- + рег- C_{27} : S/(S+R)	<u>0.16</u>	<u>0.06</u>	<u>0.17</u>	<u>0.01</u>	—	5.8×10^{-3}	0.49	0.10
MAC C_{29} - α -рег: S/(S+R)	<u>-0.01</u>	<u>-0.01</u>	<u>0.15</u>	<u>-0.11</u>	<u>0.30</u>	—	0.33	0.46
TAS C_{28} S/(S+R)	<u>-0.05</u>	<u>-0.12</u>	<u>-0.07</u>	<u>0.18</u>	<u>0.004</u>	<u>-0.05</u>	—	0.30
1,2,8-ТМФ/ТМФ	-0.63	<u>-0.06</u>	<u>0.20</u>	<u>0.12</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.01</u>	<u>0.06</u>	—

Таблица 5. Связи в смешанной группе параметров: реакция дегидрирование и другие

Параметры	ТГФТ/1,2,8-ТМФ	ТГФТ, %	1,2,8-ТМФ, %	ТМФ, %	СГП, %	Сумма Три-/ Сумма Пента-
ТГФТ/1,2,8-ТМФ	—	$<10^{-16}$	0.19	9.4×10^{-9}	$<10^{-16}$	2.6×10^{-5}
ТГФТ, %	0.84	—	8.5×10^{-10}	0.023	$<10^{-16}$	4.7×10^{-8}
1,2,8-ТМФ, %	<u>0.09</u>	0.55	—	0.012	9.6×10^{-4}	0.021
ТМФ, %	-0.53	<u>-0.20</u>	<u>0.23</u>	—	1.0×10^{-4}	0.25
СГП, %	0.73	0.74	<u>0.31</u>	<u>-0.37</u>	—	1.6×10^{-6}
Сумма Три-/ Сумма Пента-	-0.43	-0.54	<u>-0.23</u>	<u>0.08</u>	-0.48	—

реляции — меньше 0.1. То есть для подавляющего большинства проб из изученного набора эти параметры не позволяют дифференцировать ОВ по степени зрелости.

Принципиальным представляется тот факт, что ни один из 85 коэффициентов корреляции не

попал в область значений, характерных для функциональной зависимости (>0.95 по модулю). Наибольшее по абсолютной величине значение равно 0.87 ($r_s\{\text{Сумма Пента } \%; \text{ Сумма Три } \%\}$, оба параметра — из группы введенных). Это означает, что из 22 параметров зрелости, пригодных для

корреляционного анализа, максимум для одного зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим его значение. Для остальных теоретически возможны два варианта. Один — даже в пределах реакций одного типа соотношения скоростей различаются достаточно сильно, так что говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия нельзя. Второй — на величины практически всех параметров влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, относительно которых ничего не известно. Обсуждаемые же реакции — лишь один из таких факторов. Чтобы попытаться разобраться в ситуации, рассмотрим детально полученные коэффициенты корреляции в пределах каждого типа реакций. Обобщенные данные о числе коэффициентов корреляции, относящихся к одной из перечисленных выше групп по их величине, приведены в табл. 6.

В целом, в наибольшей степени связаны между собой параметры, в основе которых лежат реакции разрыва С—С-связей. Из 8 коэффициентов корреляции, попадающих в интервал 0.8–0.97 — из этой группы (табл. 6). Из всех параметров выделяется три величины — абсолютные концентрации насыщенных полициклических биомаркеров, в наибольшей степени связанные между собой. Коэффициенты корреляции более 0.8 наблюдаются в парах {Сумма Пента- %; Сумма Три- %} и {Сумма Пента- %; Сумма стераны %}, причем оба r_s положительные, а для пары {Сумма стераны %; Сумма Три- %} $r_s = 0.68$. Абсолютная концентрация моноароматических стеранов тесно связана только с концентрацией стеранов насыщенных. Связь с содержанием терпанов слабее (в первую очередь — с содержанием хейлантанов; уровень значимости разницы в коэффициентах корреляции 0.81 и 0.5 составляет менее 0.01 (Смирнов, 2013)).

Больше всех связей из группы $|r_s| = 0.8–0.9$ (3) имеет параметр Сумма стераны %. Помимо перечисленных, такой коэффициент корреляции еще с величиной K_i (табл. 2). По 2 коэффициента из этой группы — у Сумма Пента- % (только с концентрациями других классов насыщенных биомаркеров), Сумма МАС % (с K_i и Сумма стераны %), МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ (с TAI/TAII и Сумма бензолов/ C_{40} гидр.) и K_i (с Сумма МАС % и Сумма стераны %). То есть, величины K_i и концентрации стеранов (насыщенных и моноароматических) образуют еще одну группу из трех параметров, тесно связанных между собой. Ни одного коэффициента из группы $|r_s| = 0.8–0.9$ нет у $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$.

Пар параметров, либо взаимно независимых, либо с $|r_s|$ из зоны неопределенности ($УЗ = 0.01–1.5 \times 10^{-4}$) всего 4, причем половина из них — TAI/TAII с концентрациями терпанов (гопанов и хейлантанов), а вторая половина — Сумма Три- %

с МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. Учитывая, что коэффициенты корреляции Сумма Пента- % с МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. соответствуют величинам, когда факторы, связывающие параметры, хотя и надежно фиксируется, но их роль при формировании наблюдаемых значений в парах параметров является подчиненной, получаем, что пара Сумма Пента- %; Сумма Три- % и тройка TAI/TAII, МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. весьма слабо связаны. То есть внутри группы реакций разрыва С—С-связей есть минимум две подгруппы, для которых скорости реакций практически не связаны между собой. Частично сюда же примыкает параметр Сумма стераны %, для которого r_s с TAI/TAII и МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ равен — 0.45 и — 0.59, соответственно. Первая подгруппа — распад насыщенных полициклических биомаркеров. Вторая — отрыв многоатомных заместителей в ароматических углеводородах.

Если рассмотреть, с каким числом параметров каждая из величин имеет $|r_s|$ 0.6 и более, то получается следующая картина. По 7 (из 8-ми) таких коэффициентов корреляции у K_i и $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$. При этом эти 7 коэффициентов лежат в узких интервалах значений: 0.68–0.81 и 0.68–0.76, соответственно. Поскольку трудно найти что-то общее между всеми семью параметрами кроме того, что на их величины могут влиять реакции разрыва С—С-связей, отсюда следует, что для обоих этих параметров глубина протекания указанной реакции существенно влияет на их величину. По 6 — у Сумма стераны % и Сумма бензолов/ C_{40} гидр, по 5 — TAI/TAII, МАС $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ и Сумма Пента- %. А у Сумма Три- % таких коэффициентов только 2, причем оба — с аналогичными величинами для гопанов и стеранов. Следовательно, содержание хейлантанов в изученном наборе проб в малой степени зависит от глубины протекания реакций их распада, а в основном контролируется составом исходного вещества. Отсюда, в свою очередь, следует, что, поскольку у Сумма Три- % коэффициент корреляции с Сумма Пента- % самый большой из всех наблюдавшихся, исходное вещество является одним из определяющих и для содержания гопанов. Для содержания стеранов же оно значимо, но не относится к разряду определяющих. То есть достаточно сильная связь величин Сумма стераны % и Сумма Пента- % означает, что реакции деструкции существенно влияют на их значения.

Из коэффициентов корреляции между параметрами, основанными на реакциях изомеризации насыщенных полициклических систем, значим только один — между C_{27} , диа/рег и T_s/T_m . Величина r_s соответствует ситуации, когда фактор, по которому параметры связаны между собой, в существенной степени влияет на величины обоих

Таблица 6. Число коэффициентов корреляции, по модулю попадающих в один из интервалов значений (см. текст) в парах параметров из одной же группы и обобщенные данные по числу параметров в каждом интервале значений

Параметры	Интервалы значений $ r_s $				
	0.8–0.9	0.6–<0.8	УЗ меньше $1.5 \times 10^{-4} - r_s < 0.6$	$УЗ \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$	$УЗ > 0.01$
Реакции разрыва С–С-связей (36 коэффициентов)					
K_i	2	5	1	0	0
$C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	0	7	1	0	0
ТАI/ТАII	1	4	1	1	1
MAC $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	2	3	2	0	1
Сумма Пента- %	2	3	2	1	0
Сумма Три- %	1	1	3	1	2
Сумма стераны %	3	3	2	0	0
Сумма MAC %	2	5	1	0	0
Сумма бензолов/ C_{40} гидр.	1	5	1	1	0
Итого	7	18	7	2	2
Итого, %	19.4	50.0	19.4	5.6	5.6
Реакции изомеризации насыщенных углеводородов (6 коэффициентов)					
$C_{29} \alpha\alpha/20S/20(S+R)$	0	0	0	0	3
$C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$	0	0	0	0	3
C_{27} диа/рег	0	1	0	0	2
T_s/T_m	0	1	0	0	2
Итого	0	1	0	0	5
Итого, %	0.0	16.7	0.0	0.0	83.3
Реакции изомеризации ароматики (28 коэффициентов)					
DBT: 4-Ме-/1-Ме-	0	1	1	1	4
MPR 1	0	1	1	0	5
MPI 1	0	1	2	0	4
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	0	2	0	1	4
MAC диа- + рег- C_{27} : S/(S+R)	0	0	0	1	6
MAC C_{29} -а-рег: S/(S+R)	0	0	0	1	6
TAS C_{28} S/(S+R)	0	0	0	0	7
1,2,8-ТМФ/ТМФ	0	1	0	0	6
Итого	0	3	2	2	21
Итого, %	0.0	10.7	7.1	7.1	75.0
Смешанная группа: дегидрирование и прочие (15 коэффициентов)					
ТГФТ/1,2,8-ТМФ	1	1	2	0	1
ТГФТ %	1	1	2	0	1
1,2,8-ТМФ %	0	0	1	1	3
ТМФ %	0	0	2	0	3
СГП %	0	2	2	1	0
Сумма Три-/Сумма Пента-	0	0	3	0	2
Итого	1	2	6	1	5
Итого, %	6.7	13.3	40.0	6.7	33.3
Общий итог	8	24	15	5	33
Общий итог, %	9.4	28.2	17.6	5.9	38.8

параметров, но не является одним из основных. Если вслед за (Peters et al., 2005) полагать, что трансформация менее устойчивых изомеров в более устойчивые в обоих парах протекает для соединений, фигурирующих в величинах указанных отношений (т.е. реакции идут для насыщенных соединений), то это крайне трудно объяснить. Химически разница между переходом регулярных стеранов в диа-стераны и 17 α (H)-22, 29, 30-трис-норметилгопана в 18 α (H)-изомер заключается в наличии у пятичленного цикла стеранов многоатомного алкильного заместителя (Петров, 1984). Это может менять скорость реакции, но разница должна однозначно зависеть только от температуры и, возможно, от активности катализатора. Такое положение дел должно давать величину коэффициента корреляции Спирмена, близкую к 1, так как для этого требуется только одно: чтобы увеличение одного параметра влекло за собой увеличение другого (на сколько — не имеет значения), что и должно иметь место в описанной ситуации. Следовательно, изомеризация насыщенных соединений в формировании наблюдаемого состава имеет подчиненное значение. Как минимум у одного из веществ в основном изомеризация протекает для соединений, имеющих двойные С=С-связи. Учитывая данные (Смирнов, Фадеева, 2019), наиболее вероятными компонентами, у которых изомеризация протекает для непредельных соединений, являются стераны. Аналогичная

точка зрения высказывалась Ал.А. Петровым (Петров, 1984).

Среди параметров, в основе которых лежат реакции изомеризации ароматических соединений, отсутствуют пары, для которых $|r_s| = 0.8–0.9$; максимум $|r_s| = 0.63$ (табл. 4). Три параметра, как указано ранее, из-за малой вариации значений, для корреляционного анализа не информативны. Из остальных пяти 1,2,8-ТМФ/ТМФ зависит только от DBT: 4-Ме-/1-Ме; с прочими тремя уровни значимости коэффициентов корреляции от 0.03 до 0.28 (табл. 4). Еще 2 коэффициента корреляции, по модулю превышающие 0.6 — в парах {MAC C₂₇-диа-S/C₂₇-рег-S, MPR 1}, {MAC C₂₇-диа-S/C₂₇-рег-S. MPI 1}. При этом связь между фенантроновыми индексами слабая. Учитывая данные (Смирнов, Фадеева, 2022), можно предположить, что эти связи обусловлены не реакциями изомеризации, а в основном особенностями состава исходного ОБ. Таким образом, для изученного массива проб лишь 2 параметра могут отражать глубину протекания реакций изомеризации ароматических соединений. При этом по крайней мере на один из них основное влияние оказывают иные факторы.

Из четвертой группы параметров (табл. 5) основной интерес представляет предложенное в (Бурдельная, Бушнев, 2021) отношение ТГФТ/1,2,8-ТМФ. Если, как предполагают, величина этого отношения определяется глубиной протекания реакции



то между тремя величинами: ТГФТ/1,2,8-ТМФ, ТГФТ % и 1,2,8-ТМФ % должна наблюдаться функциональная зависимость ($|r_s| > 0.95$). При этом коэффициент корреляции между ТГФТ/1,2,8-ТМФ и ТГФТ % должен быть положительным, а для {ТГФТ/1,2,8-ТМФ, 1,2,8-ТМФ %} и {ТГФТ %, 1,2,8-ТМФ %} отрицательный. Наблюдаемая же картина иная. Наибольший по модулю коэффициент между парами из этих трех параметров равен 0.84. То есть трансформация (1) — не единственный фактор, определяющий концентрации указанных двух компонентов. По знаку он соответствует тому, что должно получиться при реакции (1). А вот связи между ТГФТ/1,2,8-ТМФ и 1,2,8-ТФТ % нет вообще: уровень значимости корреляции в этой паре 0.19 (табл. 5). И, что полностью противоречит такой простой схеме реакции — r_s {ТГФТ %, 1,2,8-ТФТ %} положительный. Причем зависимость между ними хотя и достоверно фиксируется, в целом довольно слабая ($r_s = 0.55$).

Для объяснения данной картины рассмотрим еще два параметра: общую концентрацию во фракции триметилфенантронов (ТМФ %; табл. 5)

и отношение 1,2,8-ТМФ/ТМФ % (табл. 4). Во-первых, из данных табл. 5 следует, что образование 1,2,8-ТМФ и прочих триметилфенантронов независимы (уровень значимости корреляции более 0.01). Во-вторых, из того, что коэффициент корреляции между DBT: 4-Ме-/1-Ме и 1,2,8-ТМФ/ТМФ отрицательный следует, что по мере приближения к равновесию 1,2,8-триметилфенантрен изомеризуется в набор иных триметилфенантронов. То есть 1,2,8-триметилфенантрен является не конечным продуктом реакции, как это показано уравнением (1), а промежуточным. Этот вывод подтверждают данные табл. 7, в которой приведены в обобщенном виде зависимости содержания ТГФТ и 1,2,8-ТМФ от градации катагенеза пород. Концентрация ТГФТ резко падает при переходе от градации ПК-МК₁ к МК₂-МК₃. Дальнейшее увеличение катагенеза сказывается заметно меньше, в первую очередь — в исчезновении объектов с величиной ТГФТ % более 0.5. При этом роста содержания 1,2,8-ТМФ при увеличении катагенеза от ПК-МК₁ до МК₂-МК₃ нет; значения в соответствующих строках табл. 7 для 1,2,8-ТМФ близки. Для градации же катагенеза

Таблица 7. Общая характеристика значений ряда параметров для пород, находящихся на разной стадии катагенеза

Площади, структуры	Градация катагенеза	ТГФТ, %			1,2,8-ТМФ, %			СГП, %		
		Max	Min	M	Max	Min	M	Max	Min	M
Есине́йская пл., Южно-Татарский свод	ПК-МК ₁	39.7	0.75	7.3	8.1	0.45	2.4	8.2	0.03	1.71
Малогосви́тская, Сударовская, Скифская	МК ₂ -МК ₃	7.2	0.06	0.28	5.0	0.35	1.6	0.64	0.16	0.27
Пешковская	МК ₄ -МК ₅	0.32	<0.03	0.17	3.2	<0.05	0.89	<0.1	<0.01	<0.05

Примечание. М — медиана распределения, Max — наибольшее значение, Min — наименьшее.

МК₄-МК₅ наблюдается не особо большое, но достоверное падение. При справедливости схемы (1) должно иметь место падение содержания ТГФТ с ростом катагенеза и параллельное увеличение содержания 1,2,8-ТМФ. Отсутствие роста концентрации 1,2,8-ТМФ с увеличением катагенеза означает, что данное соединение, в свою очередь, преобразуется дальше, вероятно, путем изомеризации в иные ТФТ.

Из четвертой группы параметров интересную картину дает концентрация в образцах моноароматических секогопанов СГП %. Из общих соображений их итоговое содержание во фракции должно зависеть от ряда химических и биохимических процессов (полагая, что поскольку образцы отобраны в пределах одной формации, особой разницы в исходном содержании быть не должно). А именно, от активности биохимического разрыва С—С-связи в циклической части молекулы гопана, дегидрирования с образованием ароматического цикла, распада сложной молекулы с повышенной свободной энергией. То есть, с прочими величинами связь если и есть, то небольшая. Однако коэффициенты корреляции СГП % с ТГФТ/1,2,8-ТМФ и ТГФТ % значительны (0.73 и 0.74) и положительные. Если бы связь обуславливали процессы дегидрирования, коэффициенты должны были быть отрицательными. Учитывая, что моноароматические секогопаны образуются, скорее всего, из непредельных соединений (продуктов бактериального разрыва С—С-связи в кольце), а 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен — соединение без изолированных двойных связей, различия в процессах ароматизации кажется вполне естественной. Параллельное протекание биохимических процессов, приводящих к образованию секогопанов и 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена представить себе весьма трудно. Таким образом, вероятно, наблюдаемая связь отражает параллельное протекание реакций деструкции моноароматических секогопанов и комбинации дегидрирования и, возможно, деструкции ТГФТ. Подтверждением этого вывода являются данные таблицы 7, из которых четко видно (см. медианы распределений) парал-

лельное падение содержания моноароматических секогопанов и ТГФТ с ростом катагенеза. Причем основное падение содержания происходит при переходе от градации катагенеза ПК-МК₁ к МК₂-МК₃.

Последнее, что следует отметить для четвертой группы параметров — наличие слабой отрицательной связи между величиной Сумма Три-/Сумма Пента- и связанными друг с другом параметрами ТГФТ/1,2,8-ТМФ, ТГФТ % и СГП %. Из всего сказанного выше следует, что эта связь — свидетельство того, что на Сумма Три-/Сумма Пента- все же слегка влияют процессы деструкции сложных молекул и что распад гопанов протекает несколько быстрее, чем хейлантанов (в противном случае коэффициенты корреляции были бы положительными).

Несмотря на то, что в целом разброс основной части значений ряда параметров слишком мал для корреляционного анализа (см. выше), есть образцы, у которых эти значения заметно отличаются от прочих (см. разницу между наибольшими и наименьшими величинами в табл. 1). В первую очередь это так для $C_{29} \alpha 20S/20(S + R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$, в меньшей степени — $MAC C_{29}-\alpha$ -рег: $S/(S + R)$. Для этих параметров созданы выборки, включающие все образцы с выделяющимися на общем фоне значениями параметров, к которым были добавлены случайным образом взятые образцы из основной массы. В результате для $C_{29} \alpha 20S/20(S + R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ в выборку включены по 12 проб, для $MAC C_{29}-\alpha$ -рег: $S/(S + R)$ — 11. По этим выборкам вычислены коэффициенты корреляции Спирмена и их уровни значимости.

Коэффициент корреляции между $C_{29} \alpha 20S/20(S + R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ оказался для столь малой выборки значимым: $r_s = 0.76$, $УЗ = 1.6 \times 10^{-3}$. Знак коэффициента корреляции соответствует тому, который должен быть при параллельном протекании реакций изомеризации. Однако корреляция обоих указанных стерановых параметров с величиной T_s/T_m отсутствует: уровни значимости в обоих парах равны 0.23. Еще интересней связь этой пары величин с параметром C_{27} ,

диа/рег: имеем отрицательные коэффициенты корреляции с $УЗ = 2.1 \times 10^{-3}$. Хотя согласно (Peters et al., 2005), должно быть наоборот — чем выше глубины изомеризации $C_{29} \alpha\alpha 20R$ в $C_{29} \alpha\alpha 20S$ и $C_{29} \alpha\alpha$ в $C_{29} \beta\beta$, тем в большей степени должно пройти превращение регулярных стеранов и диа-стераны. Следовательно, изомеризация регулярных стеранов в диа-стераны протекает не с насыщенными соединениями, а на стадии, когда в молекулах сохранилась двойная $C=C$ -связь, то есть, скорее — в диагенезе. Тогда как другие реакции изомеризации могут активно протекать и позднее.

Для $MAC C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег: } S/(S+R)$ связь с двумя параметрами, которые могут отражать глубину протекания реакций изомеризации ароматических соединений (см. выше), отсутствует ($УЗ = 0.17$ и 0.47 для DBT: 4-Ме-/1-Ме и 1,2,8-ТФТ/ТФТ, соответственно). При этом несмотря на очень малый разброс значений величины MAC диа- + рег- C_{27} : $S/(S + R)$ уровень значимости корреляции пары $\{MAC C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег: } S/(S+R), MAC \text{ диа- + рег-} C_{27}: S/(S + R)\}$ равен 0.036 , что в этом случае можно признать значимым. Положительный знак коэффициента корреляции в этой паре естественен для двух реакций эпимеризации хиральных центров. Следовательно, реакции в насыщенных и ароматических фрагментах ароматических соединений в изученных породах протекают независимо друг от друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для карбонатных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и кремнистых доманиковых отложений Волго-Урала, установлено, что ни один из 85 коэффициентов корреляции между параметрами, которые, как полагают, отражают зрелость ОВ, не попал в область значений, характерных для функциональной зависимости ($|r_s| > 0.95$ по модулю). Наибольшее по абсолютной величине значение равно 0.87 . Следовательно, из 22 параметров зрелости, пригодных для корреляционного анализа, лишь для одного зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим его значение. Для остальных возможны два варианта. Один — даже в пределах реакций одного типа соотношения скоростей различаются достаточно сильно, так что говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия нельзя. Второй — на величины практически всех параметров влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, относительно которых ничего не известно. Обсуждаемые же реакции — лишь один из таких факторов. В любом случае значения ни одной из величин, по которым предлагается определять зрелость ОВ, непосредственно не позволяет этого сделать. Простейшее доказательство данного положения: для пар параметров с

наибольшими коэффициентами корреляции в образцах с одинаковыми значениями одного из параметров значения второго отличаются в 3–5 раз; наибольшие зафиксированные различия — на порядок. То есть при разнице между образцами по любому параметру до пятикратной нельзя утверждать, что ОВ одного из них более зрелое, чем другого. Таким образом, понятие “зрелость” в лучшем случае применимо только при грубом разбиении проб ОВ с шагом по любому параметру, соответствующему примерно десятикратному его изменению. Для детальной характеристики следует использовать термин “зрелость” с указанием параметра, по которому она определена (например, “зрелость по отношению T_s/T_m ”). При этом использовать несколько таких показателей, основанных на реакциях разных типов.

Общее число пар параметров, для которых абсолютная величина коэффициента корреляции Спирмена лежит в диапазоне $0.8\text{--}0.9\text{--}8$, в диапазоне $0.6\text{--}0.8\text{--}24$. Большая их часть (7 из первого и 18 из второго интервала значений) — для величин, в основе которых лежат реакции деструкции $C\text{--}C$ -связей. Показано, что глубина протекания этого типа реакций существенно влияет в первую очередь на величины K_i и $C_{21}/\Sigma C_{27\text{--}29}$. Внутри группы реакций разрыва $C\text{--}C$ -связей есть минимум две подгруппы, для которых скорости реакций практически не связаны между собой. А именно, тройка параметров $TAI/TAII$, $MAC C_{21}/\Sigma C_{27\text{--}29}$ и Сумма бензолов/ C_{40} гидр. весьма слабо связана с величинами, определяемыми глубиной распада гопанов, хейлантанов и стеранов.

Из реакций изомеризации насыщенных полициклических систем тесно связаны эпимеризация хирального центра $C\text{--}20$ стеранов и преобразования стеранов $C_{29}, \alpha\alpha$ в $C_{29}, \beta\beta$. При этом связи с реакцией трансформации 22, 29, 30-триснорметилгопана 17α (Н)- в 18α (Н)- нет. Особняком стоит преобразование регулярных стеранов в диа-стераны. Показано, что этот процесс идет на стадии непредельных, а не насыщенных соединений, что соответствует данным (Петров, 1984).

Из всех рассмотренных параметров, в основе которых лежат реакции изомеризации ароматических соединений, только два могут отражать глубину протекания этих реакций: DBT: 4-Ме-/1-Ме и 1,2,8-ТМФ/ТМФ. Прочие или мало информативны для изученных образцов, или определяют, в основном, особенностями состава исходного ОВ.

Установлено, что предложенное в (Бурдельная, Бушнев, 2021) отношение $ТГФТ/1,2,8\text{-ТМФ}$ как характеристика глубины реакций дегидрирования, строго говоря, таковым не является, поскольку 1,2,8-триметилфенантрен не является конечным продуктом превращения 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (ТГТФ), а,

скорее всего, изомеризуется в более термодинамически устойчивые триметилфенантрены. Более корректно (по крайней мере, в пределах одной формации) анализировать абсолютную концентрацию во фракции ароматических соединений исходного ТГТФ. При этом не исключено, что падение содержания ТГТФ обусловлено не только реакцией дегидрирования, но и реакциями разрыва C—C-связей насыщенной части молекулы, в пользу чего говорит положительная и немалая корреляция содержания ТГФТ и моноароматических секогопанов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. (2021) Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений. *Геология и геофизика*. **62**(2), 187–196.
- Орлов А.И. Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: Издательство “Экзамен”. 2004. 656 с.; 2007, 672 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука. 263 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., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия*. (8), 774–790.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2018) 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.
- М.Б. Смирнов, Н.П. Фадеева. (2019) К вопросу об информативности масс-спектральных диагностических отношений и критериев на их основе для проверки геохимических гипотез. Масс-спектрометрия. (1), 73–78.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2020). Распространение аноксичных условий в фотическом слое бассейна седиментации при формировании органического вещества доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ. *Геохимия*. **65**(3), 277–288.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2020) Distribution of anoxic conditions in the photic layer of sedimentation basin during formation of organic matter in the domanic sediments of the northern and central areas of Volga-Ural petroleum basin. *Geochem. Int.* **58**(3), 321–331.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П.. (2022). Дифференциация органического вещества отложений доманика северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ по составу моноароматических стеранов. *Геохимия*. **67**(7), 655–667.
- Харченко М.А. (2004) Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. Изд. Воронежского гос. университета. 301 с.
- Хисамов Р.С., Губайдуллин А.А., Базаревская В.Г., Юдинцев Е.А. (2010). Геология карбонатных сложно построенных коллекторов девона и карбона Татарстана. Казань: Изд-во “Фэн” Академии наук РТ-283 с.
- Clifford D.J., Clayton J.L., Damste J.S.S. (1998) 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum in the Belorussian Pripyat River Basin. *Org. Geochem.* **29**(5–7), 1253–1267.
- Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. (1996) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**(22), 4467–4496.
- Mango F.D. (1992) Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **56**, 553–555.
- Mango F.D. (1994) The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carbocyclic rings. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **58**, 895–901.
- Mango F.D. (2000) The origin of light hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**, 1265–1277.
- 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.