

УДК550.4:552.578.2

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПОНЯТИЯ ЗРЕЛОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ. II ВЗАИМОСВЯЗЬ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ РАЗНЫХ ТИПОВ

© 2024 г. М. Б. Смирнов^{а, *}, Н. А. Ванюкова^{а, **}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 29

e-mail: * m1952s@yandex.ru; ** vna@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 19.01.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

В работе рассмотрено несколько разные критерии зрелости отражают общую степень приближения к состоянию химического равновесия ископаемого ОБ. Материалом послужило ОБ из карбонатных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и кремнистых пород северных и центральных районов Волго-Урала (более 100 проб). Использован аппарат непараметрического корреляционного анализа (парные коэффициенты корреляции между 27 параметрами и парциальные коэффициенты корреляции). Изучена степень взаимосвязи критериев зрелости, в основе которых лежат реакции разных типов. Показано, что ни один из 266 коэффициентов корреляции не соответствует значениям, характерным для функциональной зависимости. С использованием парциальных коэффициентов корреляции установлено, что существует всего тринадцать пар, в которых параметры, определяемые реакциями разных типов, связаны непосредственно, и сила связи существенно влияет на значения обоих параметров. Таким образом, для карбонатных и силицитных пород говорить, что измеряемые величины характеризуют общее приближение ОБ к состоянию химического равновесия, нельзя. И хотя понятие «зрелость» может иметь формальный смысл (как общее смещение в сторону равновесия), приходится признать, что методами его измерения мы не располагаем. Нет данных, позволяющих вычленивать тот единственный параметр, значение которого определяется величиной зрелости. И не факт, что такой параметр вообще существует. То есть на сегодня для характеристики степени приближения к химическому равновесию необходимо использовать множество параметров, определяемых реакциями всех четырех выделенных в работе типов.

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

DOI: 10.31857/S0016752524060034, EDN: JBBSID

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в основе геохимии ископаемого органического вещества (ОБ), включая геохимию нефти лежат ряд ключевых понятий. Как в практических, так и теоретических работах в первую очередь пользуются различными критериями, на основании которых проводят классификацию ОБ по типам, что кладут в основу определения исходного ОБ и условий его накопления (обзор см. (Peters et al., 2005)), а также понятие зрелости.

Корректное определение понятия «зрелость» в литературе не найдено. Исходя из сложившейся практики под ним обычно понимают общую степень преобразованности ОБ. Соответственно, теоретически наибольшая зрелость соответствует конечной стадии трансформации состава ОБ. Из основ термодинамики, в том числе и термодинамики

открытых систем (Пригожин, 1960) эта стадия достигается при состоянии ОБ с минимальной свободной энергией. Минимум свободной энергии соответствует так называемому состоянию химического равновесия, в котором скорости всех прямых реакций равны скоростям реакций обратных. (см. любой учебник по химической кинетике, например (Пригожин, Дефей, 1966)). Таким образом, наиболее корректным представляется определить зрелость ОБ на любой стадии его преобразования как степень приближения ОБ в целом к состоянию химического равновесия. Действительно, при достижении химического равновесия при неизменных температуре и давлении состав объекта далее не меняется. Следовательно, это — конечное состояние эволюции состава ОБ, то есть состояние с теоретически наибольшей зрелостью. Тогда зрелость ОБ на любой стадии его преобразования

определяется тем, насколько продвинулось ОВ на пути от исходного вида к химическому равновесию. Соответственно, в промежуточном по степени зрелости состоянии ОВ одни реакции дошли до равновесия, другие — в промежуточном состоянии, а третьи — практически еще не дали продуктов. Сказанное справедливо при любом исходном составе ОВ и наборе протекающих химических реакций. Изменение температуры и давления формально приведет для обратимых реакций к нарушению равновесия и система будет менять состав до достижения состояния равновесия в новых условиях. Для необратимых реакций ничего не изменится. Следует подчеркнуть, что под необратимыми реакциями понимают такие, у которых при равновесии доля исходных от суммы исходных и продуктов реакции меньше предела обнаружения, но не равна нулю. Так что для них понятие химического равновесия работоспособно.

Такое определение фактически является обобщением общепринятой практики определения степени зрелости по разным молекулярным параметрам. Действительно, в основу любого молекулярного параметра положена одна из самопроизвольно идущих химических реакций. Продукт (продукты) такой реакции имеют меньшую свободную энергию, чем исходные. Параметр всегда — отношение долей продукта (продуктов) к исходным и интерпретация: зрелость тем больше, чем ближе доля продукта от остаточного исходного к тому, что наблюдается в состоянии химического равновесия (Peters et al., 2005).

Однако корректных оценок качества используемых критериев (то есть того, в каком проценте случаев получаемые заключения соответствуют истине, а в каком — ошибочны) практически нет. Существует единственная работа (Смирнов, Фадеева, 2019), где приведены ошибки первого и второго рода для различных критериев выделения нефтей или ОВ карбонатных пород. Результат этой работы (выполнена на материале из девонских отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ) удручающий — ни один из принятых критериев не позволяет различать карбонатные и силицитные породы. Вероятность ошибочного отнесения ОВ к сформированному в глинистых породах при использовании самого распространенного критерия — отношения содержания C_{27} -диастеранов к содержанию C_{27} -регулярных стеранов — более 20 %. Что касается зрелости, то отсутствуют оценки того, насколько работоспособно само это понятие, в первую очередь для ОВ в карбонатных и силицитных нефтематеринских породах с ничтожным содержанием глины, широко распространенных в природе (подробнее см. (Смирнов и др., 2023); о катализе металлами, которые только и могут быть активны в таких породах см. (Mango, 1992, 1994, 2000)).

При рассмотрении вопроса о корректности понятия «зрелость» необходимо учесть, что, во-первых, в основе всех молекулярных параметров, по которым определяют степень зрелости ОВ в геохимии нефти и ископаемого ОВ (а в работе рассмотрены только они), лежат определенные химические реакции. При этом состоянии, соответствующее нефти, на пути от исходного ОВ к химическому равновесию является промежуточным. То есть исходные для реакций, лежащих в основе параметров зрелости уже достаточно далеки от биологических объектов, а продукты этих реакций далеки от тех, что остаются в ОВ при достижении химического равновесия. В практическом плане с учетом точности измерения из рассмотренных параметров зрелости (см. ниже) большую часть можно отнести к категории необратимых реакций, соотношение между скоростями которых не зависит от состава ОВ, а, следовательно, не зависят от состава ОВ и отношения концентраций исходных и продуктов реакций. Обратимые — только реакции изомеризации стеранов (насыщенных, моно- и триароматических). Эти параметры работоспособны лишь при малой степени преобразованности ОВ (Peters et al., 2005). Более того, при повышенном катагенезе ($МК_4$ и выше) стераны в изученных отложениях распались и эти параметры зрелости стали не определяемыми. Точную оценку изменения равновесных концентраций для стеранов при разных температурах и давлениях дать нельзя, поскольку в литературе данных нет. Однако для условий, представляющих интерес для геохимии нефти (температура в интервале 20–120 °С, глубины — 1000–4000 м; нефти Татарстана и Северного Предкавказья) показано, что разница в равновесных концентрациях между всеми изученными пробами лежит в пределах ошибки измерения для всех перечисленных ниже параметров. То есть и параметры зрелости, основанные на этих реакциях не зависят ни от состава ОВ, ни от температуры и давления.

Принципиально то, что какие-то из рассмотренных реакций относятся к одному классу (пример — кислотная изомеризация насыщенных соединений: параметры $C_{29}\text{-}\alpha/20S/20(S+R)$ (отношение $S/(S+R)$ изомеров в положении 20 C_{29} - α -стеранов) и T_s/T_m — отношение 18 α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопана к 17 α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопану), а какие-то — к разным. Пример последней ситуации — стерановый показатель C_{21}/SC_{29} (или, что то же — C_{21}/SC_{27-29}) основан на реакции разрыва C—C-связи алкильного заместителя в бета-положении к циклической части молекулы. А дибензотиофеновый индекс — на реакции кислотной изомеризации 1-метилдибензотиофена в 4-метилдибензотиофен. В статье (Смирнов и др., 2023) рассмотрено, насколько взаимосвязаны между собой параметры, определяемые однотипными реакциями, что можно рассматривать как первую

часть задачи. Но поскольку по определению «зрелость» должна отражать общее приближение ОВ к равновесию, ограничиться этим нельзя. Необходимо выяснить, насколько взаимосвязаны друг с другом параметры, обусловленные реакциями разных типов.

Следующий момент, требующий анализа, связан с тем, что точность измерения практически 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 (с учетом точности измерения — 1.9–2.1) по сравнению с образцом, где он равен 1.6 (т.е. 1.52–1.68)?

Настоящая работа является второй частью исследования, первая часть которого опубликована ранее (Смирнов и др., 2023) и посвящена изучению степени взаимосвязи критериев зрелости, в основе которых лежат реакции разных типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлороформный битумоид А экстрагировали из породы, дробленной до порошка размером частиц 0.25 мм, хлороформом в аппарате Сокслета в течение не менее 120 часов. 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 °С, начальная температура термостата хроматографа — 70 °С, нагрев со скоростью 2 °С/мин до 310 °С, далее — изотерма в течении 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250 °С, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Соединения идентифицировали 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, изорениератен 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

Большая часть изученных скважин приурочено к Южно-Татарскому своду (его северной, северо-восточной и центральной частям), одна — в Камско-Бельской впадине. Остальные 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, охватывающий северный и центральный районы Волго-Урала.

Изученные образцы относятся к так называемому карбонатному девону ($D_3^{fr^2-fm}$). Эти отложения рассматриваются как нефтематеринские для всех залежей нефти от верхнего девона до перми (Хисамов и др., 2010). Среднефранская часть разреза (саргаевский и семилукский 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. %) (Хисамов и др., 2010). 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 (Смирнов и др., 2018).

Для изучения ОВ были выбраны те же пробы, что и в (Смирнов и др., 2023): карбонатные, карбонатно-кремнистые, кремнисто-карбонатные и кремнистые породы (доля карбонатов — до 95 %, силицитов — до 95 %, максимальное содержание глины — 6 %, типичное — 3–4 %), то есть 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) (см. табл. 1). По градации катагенеза часть изученных параметров охватывает диапазон ПК — МК₃, другая часть — ПК — МК₅.

Метод решения задачи

Детально метод и обоснования его выбора описаны в (Смирнов и др., 2023). Здесь же следует отметить основные, наиболее значимые моменты. Первое: так как 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). Второе — поскольку в работе рассмотрены парные корреляции между 27 параметрами и общее их число — 351, принято требование: вероятность единственной ложной корреляции из всего изученного набора должна быть не более 0.05 (стандартная величина). Тогда граничный уровень значимости каждого отдельного коэффициента корреляции равен 1.5×10^{-4} (если принять, что вероятность единственной ложной корреляции не более 0.01, то — 2.9×10^{-5}) (Орлов, 2004).

Предложена следующая интерпретация результатов при грубом разбиении всего диапазона абсолютных значений коэффициента корреляции Спирмена r_s и его уровня значимости (УЗ). Поскольку число образцов, по которым рассчитаны коэффициенты корреляции, от 64 до 105, при $r_s > 0.95$ можно говорить о функциональной зависимости между двумя параметрами, понимая под этим то, что разброс вокруг линии регрессии мал настолько, что позволяет однозначно различать типы регрессионной функции (хотя бы на уровне: линейная, экспонента, полином). Тогда существует единый доминирующий фактор, определяющих

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. Для диапазона $r_s = 0.6–0.8$ 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. Случай, 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 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

Анализировали те же критерии зрелости, что и ранее (Смирнов и др., 2023). Они разбиты на четыре группы по типам реакций, лежащих в их основе: 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.

Ниже приведен полный список рассмотренных параметров. Обоснование выбора именно такого набора дано в (Смирнов и др., 2023). Ряд параметров введен нами (см. (Смирнов и др., 2023)).

А. Параметры, основанные на реакции разрыва С—С-связей.

1. $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы стеранов C_{21} к сумме регулярных стеранов $C_{27} - C_{29}$, в %.
2. $MAC\ C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы моноароматических стеранов C_{21} к сумме регулярных моноароматических стеранов $C_{27} - C_{29}$, в %.
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 МАС % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 253$ моноароматических стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

8. $K_1 = (\text{пристан} + \text{фитан}) / (n\text{-}C_{17} + n\text{-}C_{18})$, 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 изорениератена и его изомеров (« C_{40} гидр.») (Clifford et al., 1998).

Б. Параметры, основанные на реакции изомеризации насыщенных циклических соединений.

1. $C_{29} \alpha 20S/20(S+R)$ — отношение S к сумме $S + R$ -эпимеров в положении 20 регулярных аа-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, основанные на реакции изомеризации ароматических соединений.

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

2. MPR1 — отношение 2-метилфенантрена к 3-метилфенантрону.

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

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

5. МАС диа-+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. МАС C_{29} - α -рег: $S/(S+R)$ — то же для C_{29} - α -регулярных моноароматических стеранов.

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

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

Г. Параметры, основанные на реакции дегидрирования плюс прочие параметры, не вошедшие ни в одну из групп.

1. ТГФТ/1,2,8-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 в % от полного ионного тока. Введен.

3. 1,2,8- 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 в % от полного ионного тока. Введен.

5. СГП % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 365$ моноароматических секогопанов в % от полного ионного тока. Введен.

6. Сумма Три-/Сумма Пента- — отношение суммарных интенсивностей пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов и гопанов. Введен как параметр, не зависящий от зрелости, для сравнения результатов с прочими параметрами при анализе связей между параметрами, относящимся к разным типам химических реакций.

Результаты корреляционного анализа

Рассчитаны все 266 парных коэффициентов корреляции Спирмена между перечисленными параметрами состава, относящихся к разным типам реакций. Результаты суммированы в таблицах 1–3. В таблицах 4–6 даны величины уровней значимости коэффициентов корреляции из таблиц 1–3 (Орлов, 2004; Харченко, 2004; Смирнов, 2013). Итоговые данные суммированы в таблицах 7 и 8.

При интерпретации данных таблиц следует учесть, что параметры ТАС $C_{28} S/(S+R)$, МАС диа-+рег- C_{27} : $S/(S+R)$, МАС C_{29} - α -рег: $S/(S+R)$, $C_{29} \alpha 20S/20(S+R)$, $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$, для которых различия между основной массой значений малы, для корреляционного анализа мало информативны (см. табл. 1 в (Смирнов и др., 2023)). Действительно, (см. табл. 7, 8) из 126 пар величин, которые взаимно независимы (группа «УЗ > 0.01»), у 90 одна из величин — из этих пяти. И лишь одна пара ({МАС диа-+рег- C_{27} : $S/(S+R)$, TAI/TAII}; здесь и далее пара параметров, для которых обсуждается коэффициент корреляции, будет приводиться в фигурных скобках) относится к группе, когда фактор, связывающий параметры, существует и надежно фиксируется. Еще 12 — из предпоследней по степени взаимосвязи группы. Очевидно, это обусловлено степенью трансформации ОБ подавляющего большинства изученных проб, т.к. все эти параметры применимы на относительно ранних стадиях преобразования ОБ (достигают стадии химического равновесия тогда, когда прочие

рассматриваемые в работе параметры от него далеки) (Peters et al., 2005).

При рассмотрении остальных параметров представляется в первую очередь принципиально важным то, что наибольший наблюдаемый коэффициент корреляции равен 0.89. То есть, как и для пар характеристик зрелости, основанных на однотипных реакциях, в область значений, типичных для функциональной зависимости, не попала ни одна. Тем самым подтверждается вывод: зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим значение не более чем одного параметра из всех. Следовательно, либо говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия ископаемого ОВ вообще нельзя, либо на величины практически всех параметров влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, относительно которых ничего не известно. При этом возможно, что удастся выделить группы в достаточной степени взаимосвязанных параметров так, что можно будет ввести несколько практически независимых характеристик зрелости, в совокупности адекватно описывающих ситуацию. Чтобы разобраться в этих вопросах, необходим детальный анализ полученных данных.

Общая картина такова. Имеется всего 8 пар параметров с $r_s = 0.8-0.9$ (3 % от общего числа, табл. 8). Во второй по значению r_s группе ($0.6 - <0.8$) их в 3.5 раза больше (30 или 11.3 %). То есть, даже если не рассматривать 5 параметров, мало пригодных для корреляционного анализа, среди остающихся 163-х пар те, в которых фактор, общий для обоих величин, существенно влияет на их значение, составляют явное меньшинство (меньше одной четверти). Следовательно, говорить, что измеряемые нами величины характеризуют общее приближение ОВ к состоянию химического равновесия, нельзя. Хотя понятие «зрелость» может иметь формальный смысл (как общее смещение в сторону равновесия), приходится признать, что методами его измерения мы не располагаем. Нет данных, позволяющих вычленивать тот единственный параметр, значение которого определяется величиной зрелости. И не факт, что такой параметр вообще существует.

Если рассматривать величины, основанные на реакциях разных типов, то в наибольшей степени связаны реакции разрыва С—С-связей и смешанный тип — реакции дегидрирования плюс комплекс реакций образования моноароматических секогопанов. Из 45 пар таких параметров (напомним, что в эту группу включена величина Сумма Три-/Сумма Пента-, которая от зрелости если и зависит, то далеко не в первую очередь, и из данных таблиц 7, 8 его следует исключить) 11 % попали в категорию наибольших из наблюдаемых r_s и еще 27 % — в группу $r_s = 0.6 - <0.8$. Правда, следует учитывать, что параметры ТГФТ/1,2,8-ТФТ и ТГФТ, % сильно

взаимосвязаны, а связи величин, определяемых разрывом С—С-связей с 1,2,8-ТФТ, % либо нет, либо — незначительны (единственный значимый коэффициент корреляции, равный 0.42, с Сумма Стеранов, %; табл. 1). Так что фактически достаточно рассматривать зависимости любого из этих двух (Смирнов и др., 2023).

Между остальными типами реакций связь намного слабее. Так, величины, основанные на реакциях разрыва С—С — связей, не имеют коэффициентов корреляции 0.8 и более с обоими пригодными для работы параметрами, основанными на реакциях изомеризации насыщенных циклических углеводородов (величины C_{27} , диа/рег и T_s/T_m). В группу с $r_s = 0.6 - <0.8$ у параметра C_{27} , диа/рег попали только связи с содержанием тритерпанов (Сумма Пента-, % и Сумма Три-, %). У параметра же T_s/T_m в ней — только связь с K_i (табл. 1).

Среди пар параметров, один из которых определяется реакциями разрыва С—С-связей, а другой — изомеризации ароматических соединений, имеются две с r_s в диапазоне 0.8–0.9. В обоих ароматический параметр один и тот же — DBT: 4-Ме-/1-Ме-. Из величин, основанных на реакции разрыва С—С-связей, в эти пары входят K_i и Сумма МАС, %. Эти два параметра сильно связаны между собой: между ними $r_s = 0.81$ (Смирнов и др., 2023). Еще для одного параметра того же типа, для которого r_s с $K_i \geq 0.8$ (Сумма стераны, % (Смирнов и др., 2023)), r_s с DBT: 4-Ме-/1-Ме- также значителен (равен 0.74, табл. 1). Еще в трех парах из группы $r_s = 0.6 - <0.8$ одна компонента (ароматический параметр) — МАС C_{27} -диа-/рег-S/ C_{27} -рег-S. Параметры, основанные на разрыве С—С-связей — концентрации тритерпанов (гопанов и хейлантанов) и моноароматических стеранов. Интересно, что содержание насыщенных стеранов в эту группу не попало (табл. 1).

В наименьшей степени связаны величины, основанные на реакциях изомеризации насыщенных циклов и ароматических соединений: самый большой коэффициент корреляции у пары {DBT: 4-Ме-/1-Ме-, T_s/T_m } равен 0.61 (табл. 2). В группе $r_s = 0.8-0.9$ нет ни одного. Кроме того, на нижней границе диапазона $r_s = 0.6 - <0.8$ — связь между отношениями диа-/рег- насыщенных и моноароматических стеранов (табл. 2). Надежно фиксируется связь (хотя роль связующей величины при формировании значения обоих параметров подчиненная) еще для двух пар: { T_s/T_m , 1,2,8-ТФТ/ТФТ} и { C_{27} , диа/рег, МРІІ}.

Второе по величине суммарное число пар параметров с r_s из диапазонов 0.8–0.9 и 0.6 — <0.8 (7) — для реакций, основанных на изомеризации ароматических соединений и смешанный тип — реакции дегидрирования плюс комплекс реакций образования моноароматических секогопанов. Если среди первого типа отбросить три мало пригодных для

Таблица 1. Реакции разрыва С—С-связей — прочие типы. Коэффициенты корреляции

Параметры	K_1	$C_{21}/\Sigma C_{27-29}, \%$	ТАI/ТАII	MAC, $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	Сумма Пента-, %	Сумма Три-, %	Сумма стераны, %	Сумма MAC, %	Сумма бензолов/ C_{40} гидр.
Реакции изомеризации насыщенных углеводородов									
$C_{29}, \alpha\alpha 20S/20(S+R)$	<u>0.16</u>	<u>-0.08</u>	<u>0.02</u>	<u>0.16</u>	<u>0.08</u>	<u>0.19</u>	<u>0.10</u>	<u>0.09</u>	<u>-0.12</u>
$C_{29}, \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>-0.05</u>	<u>0.06</u>	<u>0.18</u>	<u>0.08</u>	<u>-0.26</u>	<u>-0.06</u>	<u>-0.26</u>	<u>-0.26</u>	<u>0.07</u>
C_{27} , диа/рег	-0.49	0.41	<u>-0.06</u>	<u>0.11</u>	<u>-0.64</u>	<u>-0.75</u>	-0.50	-0.47	<u>0.28</u>
T_g/T_m	<u>-0.77</u>	0.53	<u>0.17</u>	<u>0.04</u>	-0.56	-0.60	-0.54	-0.59	<u>0.30</u>
Реакции изомеризации ароматических соединений									
DBT: 4-Me-/1-Me-	<u>-0.80</u>	0.55	0.57	0.54	-0.53	<u>-0.38</u>	<u>-0.74</u>	<u>-0.82</u>	0.52
MPR1	<u>0.19</u>	<u>-0.15</u>	-0.33	-0.48	<u>0.25</u>	<u>0.31</u>	<u>0.18</u>	<u>0.26</u>	<u>-0.40</u>
MPI 1	<u>0.34</u>	-0.37	<u>-0.24</u>	<u>-0.28</u>	<u>0.37</u>	0.44	<u>0.38</u>	0.48	-0.45
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	-0.48	<u>0.40</u>	<u>0.38</u>	0.49	<u>-0.64</u>	<u>-0.69</u>	-0.47	<u>-0.67</u>	0.56
MAC диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	<u>-0.26</u>	<u>0.35</u>	0.47	<u>0.40</u>	<u>-0.08</u>	<u>0.15</u>	<u>-0.13</u>	<u>-0.26</u>	<u>0.28</u>
MAC C_{29} -α-рег: S/(S+R)	<u>-0.04</u>	<u>0.12</u>	<u>0.23</u>	<u>0.12</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.03</u>	<u>-0.11</u>	<u>-0.18</u>	<u>0.15</u>
TAS, C_{28} , S/(S+R)	<u>0.10</u>	<u>-0.09</u>	<u>0.04</u>	<u>0.20</u>	<u>-0.08</u>	<u>-0.13</u>	<u>-0.01</u>	<u>-0.10</u>	<u>0.10</u>
1,2,8-ТФТ/ТФТ	0.50	<u>-0.36</u>	<u>-0.20</u>	<u>-0.16</u>	<u>0.29</u>	<u>0.26</u>	<u>0.42</u>	<u>0.49</u>	<u>-0.21</u>
Смешанная группа: дегидрирование и прочие									
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	<u>0.81</u>	<u>-0.71</u>	<u>-0.71</u>	-0.57	<u>0.60</u>	0.48	<u>0.69</u>	<u>0.89</u>	<u>-0.62</u>
ТГФТ, %	<u>0.79</u>	<u>-0.66</u>	-0.49	-0.44	<u>0.70</u>	0.53	<u>0.82</u>	<u>0.89</u>	-0.51
1,2,8-ТФТ, %	0.39	<u>-0.21</u>	<u>0.23</u>	<u>0.20</u>	<u>0.28</u>	<u>0.21</u>	0.42	0.36	<u>0.10</u>
ТФТ, %	<u>-0.33</u>	<u>0.34</u>	0.50	<u>0.37</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.21</u>	<u>-0.11</u>	<u>-0.35</u>	<u>0.26</u>
СГП, %	<u>0.68</u>	-0.59	-0.45	-0.59	<u>0.77</u>	<u>0.68</u>	<u>0.65</u>	<u>0.85</u>	-0.56
Сумма Три-/ Сумма Пента-	-0.39	<u>0.69</u>	0.47	0.42	-0.57	<u>-0.20</u>	-0.57	-0.53	<u>0.39</u>

Примечания. Значения, 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. 2, 3.

Таблица 2. Реакции изомеризации ароматических соединений — прочие типы. Коэффициенты корреляции

Параметры	DBT: 4-Me-/1-Me-	MPR1	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-ТФТ/ТФТ
Реакции изомеризации насыщенных углеводородов								
$C_{29}, \alpha\alpha 20S/20(S+R)$	<u>-0.07</u>	<u>-0.05</u>	<u>0.23</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.14</u>	<u>0.008</u>	<u>0.04</u>	<u>0.25</u>
$C_{29}, \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>0.38</u>	<u>0.01</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.11</u>	<u>0.14</u>	<u>0.24</u>	<u>-0.19</u>	<u>-0.02</u>
C_{27} , диа/рег	<u>0.29</u>	<u>-0.11</u>	-0.42	0.60	<u>-0.14</u>	<u>0.03</u>	<u>0.21</u>	<u>-0.24</u>
T_g/T_m	<u>0.61</u>	<u>-0.04</u>	<u>-0.22</u>	<u>0.20</u>	<u>-0.05</u>	<u>-0.07</u>	<u>-0.17</u>	-0.57
Смешанная группа: дегидрирование и прочие								
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	<u>-0.76</u>	<u>0.35</u>	0.45	<u>-0.75</u>	<u>-0.12</u>	<u>0.07</u>	<u>-0.05</u>	0.43
ТГФТ, %	<u>-0.84</u>	<u>0.19</u>	0.51	-0.59	<u>-0.01</u>	<u>-0.06</u>	<u>-0.14</u>	<u>0.61</u>
1,2,8-ТФТ, %	-0.50	-0.29	<u>0.18</u>	<u>0.26</u>	<u>0.10</u>	<u>-0.14</u>	<u>0.08</u>	<u>0.63</u>
ТФТ, %	<u>0.34</u>	<u>-0.24</u>	<u>-0.03</u>	<u>0.19</u>	<u>0.28</u>	<u>-0.15</u>	<u>-0.06</u>	-0.53
СГП, %	<u>-0.67</u>	<u>0.33</u>	0.49	<u>-0.70</u>	<u>0.03</u>	<u>-0.10</u>	<u>-0.08</u>	0.49
Сумма Три-/ Сумма Пента-	0.45	<u>-0.01</u>	<u>-0.09</u>	<u>0.18</u>	<u>0.26</u>	<u>0.32</u>	<u>0.01</u>	<u>-0.20</u>

Таблица 3. Смешанная группа: дегидрирование и прочие типы. Коэффициенты корреляции

Параметры	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	ТГФТ, %	1,2,8-ТФТ, %	ТФТ, %	СГП, %	Сумма Три-/Сумма Пента-
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					
$C_{29}, \alpha\alpha 20S/20(S+R)$	<u>0.12</u>	<u>0.06</u>	<u>0.18</u>	<u>0.13</u>	<u>-0.11</u>	<u>0.26</u>
$C_{29}, \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>-0.07</u>	<u>0.24</u>	<u>-0.33</u>	<u>-0.28</u>	<u>-0.27</u>	<u>-0.20</u>
$C_{27}, \text{диа/рег}$	-0.45	<u>0.19</u>	-0.45	<u>-0.21</u>	<u>0.19</u>	<u>-0.64</u>
T_s/T_m	<u>-0.63</u>	<u>0.22</u>	<u>-0.63</u>	-0.46	<u>0.35</u>	-0.47

корреляционного анализа величины, то в наименьшей степени связаны с параметрами второго типа фенантроновые индексы. Больше всего больших коэффициентов корреляции у DBT: 4-Ме-/1-Ме-, один > 0.8 и два — из группы $0.6 - < 0.8$. По две пары из группы с $r_s = 0.6 - < 0.8$ — у МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S и 1,2,8-ТФТ/ТФТ, причем у 1,2,8-ТФТ/ТФТ они меньше (табл. 2). Три величины первого типа не образуют замкнутую группу, поскольку парные им параметры второго типа разные. Так, наибольший коэффициент корреляции для DBT: 4-Ме-/1-Ме- — с ТГФТ, % (0.84). При этом у ТГФТ, % с МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S r_s всего 0.59. Близкие величины r_s у DBT: 4-Ме-/1-Ме- и МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S с СГП, %, но с 1,2,8-ТФТ/ТФТ у СГП, % — 0.49. Получаем, что взаимосвязаны отдельные реакции, но не их типы. Детальный анализ взаимосвязей этой группы смотри ниже.

Интересная картина получена для связей реакций изомеризации насыщенных циклов и смешанного типа реакций. Из двух пригодных для анализа

Таблица 4. Реакции разрыва С—С-связей — прочие типы. Уровни значимости

Параметры	K_i	$C_{21}/\Sigma C_{27-29}, \%$	ТАИ/ТАП	МАС, $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	Сумма Пента-, %	Сумма Три-, %	Сумма стераны, %	Сумма МАС, %	Сумма бензолов/ C_{40} гидр.
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов								
$C_{29}, \alpha\alpha 20S/20(S+R)$	0.05	0.21	0.43	0.10	0.20	0.03	0.15	0.22	0.16
$C_{29}, \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	0.32	0.26	0.07	0.26	4.3×10^{-3}	0.29	4.9×10^{-3}	0.009	0.28
$C_{27}, \text{диа/рег}$	3.9×10^{-8}	5.2×10^{-6}	0.30	0.19	5.2×10^{-14}	$< 10^{-16}$	3.9×10^{-8}	2.4×10^{-6}	0.007
T_s/T_m	$< 10^{-16}$	2.1×10^{-9}	0.08	0.38	3.1×10^{-10}	6.6×10^{-12}	1.6×10^{-9}	1.0×10^{-10}	0.005
Параметры	Реакции изомеризации ароматики								
DBT: 4-Ме-/1-Ме-	$< 10^{-16}$	1.5×10^{-8}	1.8×10^{-8}	3.4×10^{-7}	7.3×10^{-8}	2.2×10^{-4}	$< 10^{-16}$	$< 10^{-16}$	1.4×10^{-7}
MPR1	0.04	0.10	2.5×10^{-3}	1.2×10^{-5}	0.015	2.7×10^{-3}	0.06	0.008	1.9×10^{-4}
MPI 1	7.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.020	0.011	3.7×10^{-4}	2.2×10^{-5}	2.4×10^{-4}	4.1×10^{-7}	1.5×10^{-5}
МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	1.8×10^{-5}	3.4×10^{-4}	4.3×10^{-4}	5.9×10^{-6}	1.2×10^{-9}	1.3×10^{-11}	2.5×10^{-5}	5.8×10^{-12}	1.1×10^{-7}
МАС диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	0.022	2.1×10^{-3}	2.0×10^{-5}	2.5×10^{-4}	0.27	0.13	0.15	0.015	0.011
МАС C_{29} -α-рег: S/ (S+R)	0.38	0.18	0.029	0.16	0.07	0.41	0.19	0.07	0.12
TAS, $C_{28}, S/(S+R)$	0.20	0.23	0.36	0.050	0.27	0.15	0.46	0.20	0.20
1,2,8-ТФТ/ТФТ	2.2×10^{-7}	4.6×10^{-4}	0.044	0.09	4.6×10^{-3}	0.009	5.1×10^{-5}	1.6×10^{-7}	0.030
Параметры	Смешанная группа: дегидрирование и прочие								
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	$< 10^{-16}$	$< 10^{-16}$	2.2×10^{-14}	4.0×10^{-8}	4.8×10^{-10}	1.9×10^{-6}	8.8×10^{-14}	$< 10^{-17}$	6.3×10^{-11}
ТГФТ, %	$< 10^{-16}$	7.5×10^{-13}	1.9×10^{-6}	5.7×10^{-5}	6.9×10^{-15}	7.4×10^{-8}	$< 10^{-16}$	$< 10^{-17}$	4.4×10^{-7}
1,2,8-ТФТ, %	8.7×10^{-5}	0.026	0.021	0.044	9.9×10^{-3}	0.032	3.5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	0.18
ТФТ, %	9.3×10^{-4}	7.2×10^{-4}	1.2×10^{-6}	7.4×10^{-4}	0.076	0.028	0.17	2.5×10^{-4}	0.011
СГП, %	2.0×10^{-14}	4.7×10^{-10}	1.5×10^{-5}	1.6×10^{-8}	$< 10^{-16}$	4.7×10^{-14}	2.2×10^{-12}	$< 10^{-16}$	7.4×10^{-9}
Сумма Три-/Сумма Пента-	2.5×10^{-5}	$< 10^{-16}$	1.7×10^{-5}	1.8×10^{-4}	7.7×10^{-11}	0.024	6.1×10^{-11}	6.5×10^{-8}	2.2×10^{-4}

Таблица 5. Реакции изомеризации ароматики — прочие типы. Уровни значимости

Параметры	DBT: 4-Me-/1-Me-	MPR1	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-ТФТ/ТФТ
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов							
C ₂₉ , αα20S/20(S+R)	0.27	0.34	0.022	0.063	0.14	0.48	0.39	0.012
C ₂₉ , ββ/(αα+ββ)	2.2 × 10 ⁻⁰⁴	0.47	0.046	0.19	0.13	0.028	0.070	0.42
C ₂₇ , диа/рег	4.0 × 10 ⁻⁰³	0.17	5.3 × 10 ⁻⁰⁵	2.3 × 10 ⁻⁰⁸	0.14	0.42	0.046	0.016
T _s /T _m	4.2 × 10 ⁻¹¹	0.35	0.021	0.05	0.35	0.29	0.085	1.3 × 10 ⁻⁰⁹
Смешанная группа: дегидрирование и прочие								
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	<10 ⁻¹⁶	4.5 × 10 ⁻⁰⁴	3.1 × 10 ⁻⁰⁶	<10 ⁻¹⁶	0.17	0.29	0.33	6.1 × 10 ⁻⁰⁶
ТГФТ, %	< 10 ⁻¹⁶	0.035	7.7 × 10 ⁻⁰⁸	1.2 × 10 ⁻⁰⁸	0.47	0.31	0.12	4.9 × 10 ⁻¹²
1,2,8-ТФТ, %	7.5 × 10 ⁻⁰⁸	2.6 × 10 ⁻⁰³	0.042	0.014	0.22	0.13	0.25	7.9 × 10 ⁻¹³
ТФТ, %	3.9 × 10 ⁻⁰⁴	0.012	0.40	0.051	8.7 × 10 ⁻⁰³	0.11	0.31	5.2 × 10 ⁻⁰⁹
СГП, %	<10 ⁻¹⁶	8.7 × 10 ⁻⁰⁴	2.4 × 10 ⁻⁰⁷	1.8 × 10 ⁻¹³	0.39	0.21	0.27	1.9 × 10 ⁻⁰⁷
Сумма Три-/ Сумма Пента-	1.1 × 10 ⁻⁰⁵	0.46	0.21	0.072	0.019	5.5 × 10 ⁻⁰³	0.47	0.040

Таблица 6. Смешанная группа: дегидрирование и прочие типы. Уровни значимости

Параметры	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	ТГФТ, %	1,2,8-ТФТ, %	ТФТ, %	СГП, %	Сумма Три-/ Сумма Пента-
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					
C ₂₉ , αα20S/20(S+R)	0.15	0.06	0.13	0.18	0.009	0.29
C ₂₉ , ββ/(αα+ββ)	0.26	1.0 × 10 ⁻⁰³	4.7 × 10 ⁻⁰³	6.3 × 10 ⁻⁰³	0.03	7.7 × 10 ⁻⁰³
C ₂₇ , диа/рег	7.3 × 10 ⁻⁰⁶	8.2 × 10 ⁻⁰⁶	0.026	0.046	7.4 × 10 ⁻¹²	0.032
T _s /T _m	5.0 × 10 ⁻¹²	2.4 × 10 ⁻¹²	2.5 × 10 ⁻⁰⁶	3.9 × 10 ⁻⁰⁴	2.6 × 10 ⁻⁰⁶	0.012

параметров первого типа у C₂₇, диа/рег r_s из группы 0.6 — <0.8 — только в паре с Сумма Три-/ Сумма Пента-, то есть величины, к зрелости особого отношения не имеющей. Для тех же параметров, которые рассматривали или могут быть рассмотрены как мера зрелости, наибольший коэффициент корреляции 0.45. Для T_s/T_m же есть две пары с одинаковым r_s = -0.63 (табл. 3) — с ТГФТ/1,2,8-ТФТ и 1,2,8-ТФТ, %. При этом r_s {ТГФТ/1,2,8-ТФТ, 1,2,8-ТФТ, %} = 0.09 (УЗ = 0.19), то есть члены этой пары полностью не зависят друг от друга (Смирнов и др., 2023). И связи этой пары параметров с C₂₇, диа/рег достоверно меньше. Интерпретировать эти данные можно единственным образом. Во-первых, наличие фактора, существенно влияющего на величины как T_s/T_m, так и ТГФТ/1,2,8-ТФТ, 1,2,8-ТФТ, % при отсутствии связи между парой последних означает, что реакции превращения T_s в T_m, дегидрирования с отщеплением метила при переходе ТГФТ в 1,2,8-ТФТ (Бурдельная, Бушнев, 2021) и изомеризации 1,2,8-ТФТ в прочие ТФТ (Смирнов и др., 2023) протекают в одном направлении

и с сопоставимыми скоростями. То есть, эти три параметра образуют группу, хотя бы как-то связанную друг с другом общим движением к состоянию химического равновесия. Величина же C₂₇, диа/рег в эту группу не входит, поскольку ее слабая связь с параметрами ТГФТ/1,2,8-ТФТ и 1,2,8-ТФТ, % явно параметрическая (то есть, обусловлена только наличием связи между C₂₇, диа/рег и T_s/T_m, (Смирнов и др., 2023), см. также далее).

Дальнейший анализ требует использования ранее не применявшегося в органической геохимии аппарата частных (или — парциальных) коэффициентов корреляции (Смирнов, 2013). Его суть в том, что он позволяет для любых трех величин, которые взаимосвязаны между собой, различить две принципиально разные ситуации. Первая — каждая пара величин «напрямую» связана друг с другом вне зависимости от наличия связи с третьей. Вторая — первая величина напрямую связана со второй, вторая — с третьей, а вот прямой связи между первой и третьей нет. Фиксируемая связь между ними обусловлена исключительно наличием

Таблица 7. Разбивка по уровню взаимосвязи пар параметров для каждого из них. Параметры из разных групп

Параметры	Реакции разрыва С–С-связей — прочие типы														
	$0.8-0.9$	$0.6 - <0.8$	$УЗ < 1.5 \times 10^{-4} - <0.6$	$УЗ \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$	$УЗ > 0.01$	$0.8-0.9$	$0.6 - <0.8$	$УЗ < 1.5 \times 10^{-4} - <0.6$	$УЗ \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$	$УЗ > 0.01$	$0.8-0.9$	$0.6 - <0.8$	$УЗ < 1.5 \times 10^{-4} - <0.6$	$УЗ \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$	$УЗ > 0.01$
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					Реакции изомеризации ароматики					Смешанная группа: дегидрирование				
K_i	0	1	1	0	2	1	0	2	1	4	1	2	1	2	0
C_{21}/SC_{27-29} , %	0	0	2	0	2	0	0	1	4	3	0	3	1	1	1
ТАI/ТАII	0	0	0	0	4	0	0	2	2	4	0	1	4	0	1
MAC, % C_{21}/SC_{27-29}	0	0	0	0	4	0	0	3	1	4	0	0	4	1	1
Сумма Пента-, %	0	1	1	1	1	0	1	1	2	4	0	3	1	1	1
Сумма Три-, %	0	1	1	0	2	0	1	1	3	3	0	1	2	0	3
Сумма стераны, %	0	0	2	1	1	0	1	2	1	4	1	2	2	0	1
Сумма MAC, %	0	0	2	0	2	1	1	2	1	3	3	0	1	2	0
Сумма бензолов/ C_{40} гидр.	0	0	0	2	2	0	0	3	1	4	0	1	2	1	2
Итого	0	3	9	4	20	2	4	17	16	33	5	13	18	8	10
Итого, %	0.0	8.3	25.0	11.1	55.6	2.8	5.6	23.6	22.2	45.8	9.3	24.1	33.3	14.8	18.5
Реакции изомеризации насыщенных углеводородов — прочие типы															
	Реакции разрыва С–С-связей					Реакции изомеризации ароматики					Смешанная группа: дегидрирование и прочие				
C_{29} , $\alpha\alpha 20S/20(S+R)$	0	0	0	0	9	0	0	0	0	8	0	0	0	1	5
C_{29} , $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	0	0	0	2	7	0	0	0	1	7	0	0	0	4	2
C_{27} , диа/рег	0	2	4	1	2	0	0	2	1	5	0	1	2	0	3
T_s/T_m	0	1	5	1	2	0	1	1	0	6	0	2	2	1	1
Итого	0	3	9	4	20	0	1	3	2	26	0	3	4	6	11
Итого, %	0.0	8.3	25.0	11.1	55.6	0.0	3.1	9.4	6.3	81.3	0.0	12.5	16.7	25.0	45.8
Реакции изомеризации ароматики — прочие типы															
	Реакции разрыва С–С-связей					Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					Смешанная группа: дегидрирование и прочие				
DBT: 4-Ме-/1-Ме-	2	1	5	1	0	0	1	0	2	1	1	2	2	1	0
MPRI	0	0	1	4	4	0	0	0	0	4	0	0	0	3	3
MPI 1	0	0	3	4	2	0	0	1	0	3	0	0	3	0	3
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	0	3	4	2	0	0	0	1	0	3	0	2	1	0	3
MAC диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	0	0	1	2	6	0	0	0	0	4	0	0	0	1	5
MAC C_{29} - α -рег: S/(S+R)	0	0	0	0	9	0	0	0	0	4	0	0	0	1	5
TAS, C_{28} , S/(S+R)	0	0	0	0	9	0	0	0	0	4	0	0	0	0	6
1,2,8-ТФТ/ТФТ	0	0	3	3	3	0	0	1	0	3	0	2	3	0	1
Итого	2	4	17	16	33	0	1	3	2	26	1	6	9	6	26
Итого, %	2.8	5.6	23.6	22.2	45.8	0.0	3.1	9.4	6.3	81.3	2.1	12.5	18.8	12.5	54.2
Смешанная группа: дегидрирование и прочие типы															
	Реакции разрыва С–С-связей					Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					Реакции изомеризации ароматики				
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	2	5	2	0	0	0	1	1	0	2	0	2	2	1	3
ТГФТ, %	2	3	4	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	0	4
1,2,8-ТФТ, %	0	0	1	3	5	0	0	1	1	2	0	1	1	1	5
ТФТ, %	0	0	1	4	4	0	0	0	2	2	0	0	1	2	5
СГП, %	1	4	4	0	0	0	1	1	1	1	0	2	2	1	3
Сумма Три-/ Сумма Пента-	0	1	6	1	1	0	0	0	1	3	0	0	1	1	6
Итого	5	13	18	8	10	0	3	4	6	11	1	6	9	6	26
Итого, %	9.3	24.1	33.3	14.8	18.5	0.0	12.5	16.7	25.0	45.8	2.1	12.5	18.8	12.5	54.2

Таблица 8. Общее число групп значений коэффициентов корреляции, выделенных по уровню взаимосвязи, для параметров, определяемых реакциями разных типов

Типы реакций	Величина	<u>0.8–0.9</u>	<u>0.6 — <0.8</u>	$\frac{Y3}{<1.5 \times 10^{-4} - <0.6}$	$Y3 \leq 0.01 - 1.5 \times 10^{-4}$	$Y3 > 0.01$
разрыва С–С-связей	Число	7	20	44	28	63
	%	4.3	12.3	27.2	17.3	38.9
изомеризации насыщенных углеводородов	Число	0	7	16	12	57
	%	0	7.6	17.4	13.0	62.0
изомеризации ароматических соединений	Число	3	11	29	24	85
	%	2.0	7.2	19.1	15.8	55.9
дегидрирования и прочие	Число	6	22	31	20	47
	%	4.8	17.5	24.6	15.9	37.3
Итого	Число	8	30	60	42	126
	%	3.0	11.3	22.6	15.8	47.4

связи между второй и третьей величинами. Частный коэффициент корреляции — тот, который получается для пары параметров при исключении влияния третьего (Смирнов, 2013). Из сказанного ясно, что параметрическая связь возможна только тогда, когда все три величины достаточно сильно связаны между собой. Например, из всех величин, определяемых разрывом С–С-связей с параметром C_{27} , диа/рег относительно сильная связь наблюдается только для Сумма Пента-, % и Сумма Три-, % (табл. 1). И эта же пара параметров сильно связана между собой ($r_s = 0.87$ (Смирнов и др., 2023)). Расчет парциального коэффициента корреляции $r_{s, n}$ (формулу расчета см. (Смирнов, 2013)) между C_{27} , диа/рег и Сумма Пента-, % при исключении Сумма Три-, % дал величину 0.05. Соответственно, в паре $\{C_{27}$, диа/рег, Сумма Три-, %} при исключении Сумма Пента-, % получили $r_{s, n} = -0.52$. Следовательно, «прямая» связь у C_{27} , диа/рег только с параметром Сумма Три-, %, а с Сумма Пента-, % — связь параметрическая. Непосредственно Сумма Пента-, % и C_{27} , диа/рег друг с другом не связаны. Дополнительный аналогичный анализ показал, что и все прочие взаимосвязи C_{27} , диа/рег с величинами, определяемыми разрывом С–С-связи, у которых r_s из третьей по величине существующей группы ($>0.6 - Y3 > 1.5 \times 10^{-4}$) — параметрические: значения $r_{s, n}$ (по модулю) при исключении влияния величины Сумма Три-, % — от 0.04 до 0.16.

Для второй же пригодной для корреляционного анализа величины из определяемых изомеризацией насыщенных циклов — T_s/T_m , картина другая. Наибольший коэффициент корреляции у него с K_i . Связь K_i с Сумма Три-, % невелика ($r_s = 0.57$ (Смирнов и др., 2023)). Соответственно, при исключении Сумма Три-, % $r_{s, n} \{T_s/T_m, K_i\} = -0.64$. При исключении влияния K_i из всех остальных параметров, определяемых разрывом С–С-связи, сколько-нибудь значим только один — Сумма Три-, % ($r_{s, n} \{T_s/T_m, \text{Сумма Три-, \%}\} = -0.30$; прочие $r_{s, n}$ малы. Таким образом, фактически из

параметров, определяемых реакциями разрыва С–С-связей, имеем не 12 пар, имеющих надежно фиксируемую связь с параметрами, определяемыми реакциями изомеризации насыщенных циклов, а только 2: $\{C_{27}$, диа/рег, Сумма Три-, %} и $\{T_s/T_m, K_i\}$. Прочие связи — параметрические, обусловленные сильной связью среди величин, определяемых разрывом С–С-связей. Возможно, слабая связь имеется между T_s/T_m и Сумма Три-, %.

Аналогичный анализ связей между параметрами, определяемыми разрывом С–С-связей и изомеризацией ароматических соединений, показал следующее. Из параметров, определяемых изомеризацией ароматики, есть смысл рассматривать только два: DBT: 4-Ме-/1-Ме- и MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S (табл. 1). У DBT: 4-Ме-/1-Ме- значения r_s из первых двух интервалов (не менее 0.6) — с параметрами K_i , Сумма стераны, % и Сумма MAC, %. Последовательное исключение влияния каждого из трех с расчетом парциального коэффициента корреляции для пар двух других с DBT: 4-Ме-/1-Ме- показал, что «прямая» зависимость DBT: 4-Ме-/1-Ме- имеется с K_i и Сумма MAC, %. Связь с Сумма стераны, % если и есть, то очень слабая: $r_{s, n}$ при исключении влияния K_i равен -0.28 , исключении Сумма MAC, % — -0.23 . Для MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S $r_s > 0.6$ — с Сумма Три-, %, Сумма Пента-, % и Сумма MAC, %. Связь с Сумма Пента-, % параметрическая, через Сумма Три-, % (при исключении влияния последнего $r_{s, n} = -0.11$). С двумя другими параметрами — «прямая». Таким образом, из величин, определяемых разрывом С–С-связи в наибольшей степени с параметрами, обусловленными изомеризацией ароматики, связано Сумма MAC, %- (с двумя). По одной «прямой» связи — у K_i (с DBT: 4-Ме-/1-Ме-) и Сумма Три-, % (с MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S).

Столь же непростая картина наблюдается для связей между параметрами, основанными на разрыве С–С-связей и смешанным типом реакций. Из сказанного ранее и данных таблицы 1 следует,

Таблица 9. Парциальные коэффициенты корреляции для связей между параметрами, определяемыми разрывом С–С-связей и смешанным типом реакций. Исключаемые параметры — из группы смешанных реакций*

И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{sl,2}$	И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{sl,2}$
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	K_i	-0.02	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.61
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.62	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	-0.14
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма Три-, %	0.59	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	-0.23
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма стераны, %	0.19	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.33
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма МАС, %	0.40	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.61

* И.П. — исключаемый параметр, пар.1, пар.2 — два параметра, для которых вычислен парциальный коэффициент корреляции $r_{sl,2}$. То же в табл. 10.

что есть смысл анализировать зависимости только для двух параметров второго типа — ТГФТ/1,2,8-ТФТ и СГП, %. Из параметров первого типа для полноты картины целесообразно взять пять величин: K_i , Сумма Пента-, %, Сумма Три-, %, Сумма стераны, % и Сумма МАС, %. Чтобы дать представление о том, как работает аппарат параметрических коэффициентов корреляции, приведем полные данные о значении этих коэффициентов при исключении влияния последовательно шести из семи перечисленных параметров (табл. 9, 10; в таблице 10 не приведены данные при исключении влияния Сумма стераны, %, поскольку его связь с СГП, % и ТГФТ/1,2,8-ТФТ параметрическая и примеров такой ситуации в таблице достаточно).

Из данных табл. 9 видно, что для СГП, % зависимость от K_i и Сумма стераны, % опосредована и определяется их зависимостью от ТГФТ/1,2,8-ТФТ. На связь СГП, % с Сумма Пента-, %, Сумма Три-, % и Сумма МАС, % величина ТГФТ/1,2,8-ТФТ не влияет. Для ТГФТ/1,2,8-ТФТ параметрические — связи с содержанием терпанов (Сумма Пента-, %, Сумма Три-, %).

Последовательное исключение влияния параметров, определяемых разрывом С–С-связи показало, что СГП, % «напрямую» зависит только от Сумма Пента-, % и Сумма МАС, % (табл. 10). С K_i связь через Сумма МАС, %, с Сумма Три-, % и Сумма стераны, % — через Сумма Пента-, %. Величина ТГФТ/1,2,8-ТФТ в основном «прямо» связана только с Сумма МАС, %. Слабая «прямая» связь возможна еще с K_i . С тремя другими параметрами связь через Сумма МАС, % (при исключении его влияния коэффициенты корреляции равны 0.00, 0.09 и -0.11, соответственно). То есть, из всех параметров зрелости, определяемых разрывом С–С-связей с параметрами из смешанной группы реакций, «прямая» связь есть только у одного — Сумма МАС, %. Следовательно, говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия реакций этих двух групп нельзя.

Последняя пара типов параметров, для которых целесообразно использовать парциальные коэффициенты корреляции — определяемые

реакциями изомеризации ароматических соединений и смешанный тип. Из величин, определяемых реакциями изомеризации ароматики, следует рассмотреть те же две, что и в их паре с реакциями разрыва С–С-связей — DBT: 4-Ме-/1-Ме- и МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S. Относительно сильные связи у них (табл. 2) наблюдаются с ТГФТ/1,2,8-ТФТ, ТГФТ, % и СГП, %. Связь каждого из этих трех величин с одним из пары параметров первого типа не зависит от связи с другим. При последовательном исключении влияния каждого из трех параметров, представленных смешанным типом реакций, получено следующее. Связь DBT: 4-Ме-/1-Ме- параметрическая и с ТГФТ/1,2,8-ТФТ, и с СГП, %. «Прямая» — только с ТГФТ, %. На связи же МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S параметр ТГФТ, % вообще не влияет. Наоборот, связь ТГФТ, % с МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S параметрическая. Параметры — и ТГФТ/1,2,8-ТФТ, и СГП, % (при исключении влияния что одного, что другого $r_{s,p}$ {МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, ТГФТ, %} по модулю равен 0.13. Наибольшая «прямая» связь у МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S с ТГФТ/1,2,8-ТФТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод, следующий из приведенных данных: общее число пар параметров, в основе которых лежат разные типы химических реакций таких, что скорости их протекания в карбонатных или силицитных породах взаимосвязаны, весьма невелико.

При этом в первую очередь принципиально важно, что наибольший наблюдаемый коэффициент корреляции равен 0.89. То есть, как и для пар характеристик зрелости, основанных на однопипных реакциях, в область значений, типичных для функциональной зависимости, не попала ни одна. Тем самым подтверждается вывод: зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим значение не более чем одного параметра из всех.

С использованием парциальных коэффициентов корреляции, установлено, что существует всего тринадцать пар, в которых параметры, определяемые

Таблица 10. Парциальные коэффициенты корреляции для связей между параметрами, определяемыми разрывом С—С-связей и смешанным типом реакций. Исключаемые параметры — из группы реакций разрыва С—С-связей

И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{s1,2}$	И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{s1,2}$
K_i	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.58	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	0.11
K_i	СГП, %	Сумма Три-, %	0.49	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	0.04
K_i	СГП, %	Сумма стераны, %	0.26	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.11
K_i	СГП, %	Сумма МАС, %	0.69	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.67
Сумма Пента-, %	СГП, %	K_i	0.32	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.69
Сумма Пента-, %	СГП, %	Сумма Три-, %	0.04	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	-0.10
Сумма Пента-, %	СГП, %	Сумма стераны, %	-0.01	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.41
Сумма Пента-, %	СГП, %	Сумма МАС, %	0.69	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.82
Сумма Три-, %	СГП, %	K_i	0.47	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.75
Сумма Три-, %	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.50	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	0.42
Сумма Три-, %	СГП, %	Сумма стераны, %	0.35	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.56
Сумма Три-, %	СГП, %	Сумма МАС, %	0.80	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.85
Сумма МАС, %	СГП, %	K_i	-0.04	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.34
Сумма МАС, %	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.51	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	0.00
Сумма МАС, %	СГП, %	Сумма Три-, %	0.56	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	0.09
Сумма МАС, %	СГП, %	Сумма стераны, %	-0.09	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	-0.11

реакциями разных типов, связаны непосредственно и сила связи существенно влияет на значения обоих параметров ($r_{s,n} \geq 0.5$). Из величин, определяемых разрывом С—С-связей, такие взаимосвязи с характеристиками, обусловленными изомеризацией насыщенных циклов, наблюдаются только для двух пар: {Сумма Три-, %, C_{27} , диа/рег} и { K_i , T_s/T_m }. Не исключено наличие очень слабой связи между T_s/T_m и Сумма Три-, %. Рассматривая группы параметров, определяемых разрывом С—С-связи и изомеризацией ароматических соединений, получаем еще четыре такие пары: {DBT: 4-Ме-/1-Ме-, K_i }, {DBT: 4-Ме-/1-Ме-, Сумма МАС, %}, {MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, Сумма Три-, %} и {MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, Сумма МАС, %}.

Из реакций, основанных на разрыве С—С-связей и смешанного типа, существенная «прямая» связь наблюдается в трех случаях: СГП, % — с Сумма Пента-, % и Сумма МАС, %, ТГФТ/1,2,8-ТФТ — с Сумма МАС, %. Кроме того, слабая «прямая» связь возможна между ТГФТ/1,2,8-ТФТ и K_i . Реакции, определяемые изомеризацией ароматических

соединений и смешанный тип, демонстрируют заметную «прямую» зависимости еще в двух парах: {DBT: 4-Ме-/1-Ме-, ТГФТ, %}, {MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, ТГФТ/1,2,8-ТФТ}.

Для изучения взаимозависимостей параметров, основанных на изомеризации насыщенных соединений как со смешанным типом реакций, так и с реакциями изомеризации ароматики, аппарат частных коэффициентов корреляции не нужен. Установлено, что реакции превращения T_s в T_m , дегидрирования с отщеплением метила при переходе ТГФТ в 1,2,8-ТФТ (Бурдельная, Бушнев, 2021) и изомеризации 1,2,8-ТФТ в прочие ТФТ (Смирнов и др., 2023) протекают в одном направлении и с сопоставимыми скоростями. То есть, эти три параметра образуют связанную друг с другом группу с общим движением к состоянию химического равновесия. Величина же C_{27} , диа/рег в эту группу не входит. Еще одна пара параметров — из последней группы ({DBT: 4-Ме-/1-Ме-, T_s/T_m }).

Общий вывод таков. Для карбонатных и силикатных пород говорить, что измеряемые нами

величины характеризуют общее приближение ОВ к состоянию химического равновесия, нельзя. И хотя понятие «зрелость» имеет формальный смысл (как общее смещение в сторону равновесия), приходится признать, что методами его измерения мы не располагаем. Нет данных, позволяющих вычленил тот единственный параметр, значение которого определяется величиной зрелости. И не факт, что такой параметр вообще существует. То есть на сегодня для характеристики степени приближения к химическому равновесию необходимо использовать множество параметров, определяемых реакциями всех четырех выделенных в работе типов. При отборе тестовых параметров целесообразно в первую очередь брать те, которые имеют наибольшее число «прямых» достаточно сильных связей с параметрами, обусловленными реакциями иных типов.

Благодарим рецензентов за внимание к нашей работе. Особая благодарность научному редактору Ю. А. Костицыну, комментарии и замечания которого существенно помогли нам при подготовке рукописи.

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.
- Пригожин И. (1960) Введение в термодинамику необратимых процессов. М, Изд. иностранной литературы 150 с.
- Пригожин И., Дефей Р. (1966) Химическая термодинамика Новосибирск, Наука. 510 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_part2.pdf и [_part3.pdf](http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part3.pdf).
- 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 domanic-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. (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., Ванюкова Н. А. (2023) Границы применимости понятия зрелости в органической геохимии. *Геохимия* **68** (2), 149–162.
- Smirnov M. B., Fadeeva N. P. and Vanyukova N. A. (2023) Applicability Limits of the Maturity Concept in Organic Geochemistry, *Geochem. Int.* **61**(2), 137–149.
- Харченко М. А. (2004) Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. Изд. Воронежского государственного 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.

APPLICABILITY LIMITS OF OF THE MATURITY CONCEPT IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. II RELATIONSHIP BETWEEN THE RATES OF REACTIONS OF DIFFERENTS TYPE

© 2024 M. B. Smirnov*, N. A. Vanyukova**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS
Russia. 119991 Moscow, Leninsky prospekt, 29
e-mail: *m1952s@yandex.ru; vna@ips.ac.ru***

The paper considers how different maturity criteria reflect the overall degree of approach to the chemical equilibrium state of OM. The material for this study was OM from carbonate, siliceous–carbonate, carbonate–siliceous, and siliceous rocks of the northern and central regions of the Volga–Ural area (more than 100 samples). The raw data were processed using the apparatus of nonparametric correlation analysis (paired correlation coefficients between 27 parameters and partial correlation coefficients). The strengths of relations between maturity criteria based on reactions of different type (for example, reactions of C–C bond cleavage and isomerization reactions of aromatic compounds) were studied. It is shown that none of the 266 correlation coefficients corresponds to the values characteristic of a functional dependence. The partial correlation coefficients show that there are only thirteen pairs in which the parameters determined by reactions of different type are directly interrelated, and the strength of the relation significantly affects the values of both parameters. Thus, the values we measured in carbonate and silicite rocks cannot be used to characterize the general approach of their OM to chemical equilibrium. Although the concept of “maturity” may have, technically speaking, the meaning of a general tendency toward equilibrium, it should be admitted that no methods are available so far to measure it. No data can be used to identify the only single parameter whose value is controlled only by the maturity value. Moreover, it is quite probable that there is no such a parameter at all. Nowadays the degree of approach to chemical equilibrium can be characterized only by using a set of parameters determined by reactions of all four types identified in the work.

Keywords: Volga-Ural basin, South Tatar arch, Kama-Belskaya depression, Mukhano-Erokhov trough, Domanik formation, maturity of organic matter, maturity criteria of organic matter