

ВЫЯВЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НЕФТЕЙ ТАТАРСТАНА НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О СОСТАВЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Б. Смирнов, Н.П. Фадеева*, Е.Н. Полудеткина*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 29, Россия

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия*

В представительном наборе нефтей Татарстана изучено содержание *n*-алкилбензолов, *n*-алкилнафталинов, фитанилнафталина и метилфитанилнафталина. Показано, что по содержанию выделяются гомологи C₁₉, C₂₁ и C₂₃ *n*-алкилбензолов и *n*-алкилнафталинов, их следует рассматривать как биомаркеры. Предложен метод всестороннего количественного описания этой группы биомаркеров, который актуален при изучении нефтей основных НГБ России. Количественно оценено содержание компонент, выделяющихся над общим фоном. На основании анализа полученных данных в пределах Татарстана выделены четыре генетические группы нефтей: севера и северо-запада (Бирская седловина, Нижнекамская система линейных дислокаций, Сарайлинская седловина), терригенного девона Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, коллекторов каменноугольного возраста, карбонатного девона. При этом все нефти относятся к единому генетическому макротипу. Из полученной картины генетической типизации следует, что отложения Мелекесской впадины могут быть исключены из возможных нефтематеринских пород для нефтей Татарии. По-видимому, флюид в северную часть региона поступал с севера или с востока. Для нефтей же основной части территории Татарстана вероятными направлениями представляются юго-восточное и/или южное.

Нефти Татарстана, алкилбензолы, алкилнафталины, генетическая типизация нефтей.

IDENTIFICATION OF THE GENETIC HETEROGENEITY OF TATARSTAN OILS BASED ON THE COMPOSITION OF ALKYL-SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS

M.B. Smirnov, N.P. Fadeeva, and E.N. Poludetkina

This study presents data on concentrations of *n*-alkylbenzenes, *n*-alkylnaphthalenes, phytanylnaphthalene, and methylphytanylnaphthalene in representative crude oils of Tatarstan. The results of the study reveal the elevated concentrations of C₁₉, C₂₁, and C₂₃ homologues of *n*-alkylbenzenes and *n*-alkylnaphthalenes, which can be considered biomarkers. The proposed procedure for comprehensive quantification of this group of biomarkers can be used as an efficient tool to study oils from the major petroleum basins of Russia. Based on the results of the study, four genetic groups of oils in Tatarstan have been distinguished: (1) oils from the north and northwest (Bir saddle, Lower Kama system of linear faults, and Saraily saddle), (2) oils from Devonian terrigenous reservoirs within the South Tatar arch and Melekes depression, (3) oils from Carboniferous reservoirs, and (4) oils from Devonian carbonate reservoirs. All these oils belong to the same genetic macrotype. Based on the results of this study, the sedimentary sections of the Melekes depression cannot be regarded as potential source rocks. It is assumed that oil has migrated to the northern part of the region from the north or east. Some of the possible migration routes for oils from the remaining part of Tatarstan are from the southeast and/or south.

Tatarstan oils, alkylbenzenes, alkyl-naphthalenes, genetic typification of oils

ВВЕДЕНИЕ

Генетическая типизация нефтей и установление связей нефть—нефть, нефть—РОВ пород на основании только стандартных данных о составе биомаркеров (когда анализ ограничен *n*-алканами, изопренами до C₂₀, стеранами и гопанами), как правило, приводят к весьма обобщенной картине. Существенно большую информацию удается получить, если в нефтях присутствуют специфические соединения-маркеры. К таким маркерам относятся C₂₁ и C₂₃ монозамещенные *n*-алкилароматические соединения, обнаруженные в большом числе нефтей Томской области [Гончаров и др., 2000, 2003], ряде нефтей Тимано-Печорского бассейна [Бушнев и др., 2015, 2017], отдельных нефтях Гватемалы [Connan et al., 1995], США [Williams et al., 1988], Белоруссии [Остроухов, 2009] и Восточной Сибири [Иванова и др., 2010]. В первую очередь это *n*-алкилбензолы (НАБ), рассматриваемые во всех работах. Для нефтей Томской области их предложено использовать для установления стратиграфического комплекса, в котором

была генерирована нефть [Гончаров и др., 2003]. Меньше сообщений о нахождении в нефтях аналогичных 1-*n*-алкилнафталинов (*n*АН) [Williams et al., 1988; Connan et al., 1995; Гончаров и др., 2000; Остроухов, 2009; Бушнев и др., 2015]. Самый широкий набор найден в нефтях Гватемалы: помимо *n*АБ и *n*АН присутствуют *n*-алкилфенатрены, бензтиофены и дибензтиофены [Connan et al., 1995]; *n*-алкилфенатрены наблюдаются также в Белоруссии [Остроухов, 2009]. Предложено три схемы образования этих соединений, предполагающие наличие в нефтематеринском веществе специфических биосинтезированных предшественников [Гончаров и др., 2000; Остроухов, 2009; Иванова и др., 2010], каждый из которых может породить как *n*АБ, так и *n*АН, так что эти компоненты можно рассматривать как биомаркеры. Организмы, синтезировавшие эти предшественники, должны были существовать в течение длительного периода, по крайней мере, от венд-нижнекембрийского времени до перми или триаса (возможный диапазон возрастов нефтематеринских пород перечисленных нефтей). Предшественники C_{21} и C_{23} продуцируются разными организмами, так как в ряде нефтей присутствует только один из гомологов. В Томской области найдены нефти с выделяющимся по содержанию *n*АБ C_{25} (наряду с C_{21} и C_{23}) [Гончаров и др., 2000].

К специфическим веществам этой группы можно отнести также фитанилзамещенные бензол и нафталин [Gontcharov, 1993; Гончаров и др., 2000], которые предложено рассматривать как продукты алкилирования 1-фитеном бензола и нафталина, что, очевидно, нуждается в подтверждении, и не исключен биосинтез предшественников с готовым углеродным скелетом соединений.

Следует отметить, что, как правило, весь анализ особенностей состава указанных веществ проводили на качественном уровне. Количественная оценка предложена только в работах [Гончаров и др., 2003; Бушнев и др., 2017]: отношение степени превышения над фоновыми концентрациями C_{21} -*n*АБ и C_{23} -*n*АБ. Так что дифференциация нефтей оказывалась возможной только на основании наличия какой-либо одной компоненты или их обоих [Бушнев и др., 2015].

В нефтях центральных и северных районов Волго-Уральского НГБ, включая территорию Татарстана, поиска специфических маркеров не проводили. Фракции ароматических соединений не изучены (в целом для бассейна найдена одна работа, где в одной из нефтей Ульяновской области обнаружены свидетели формирования нефтематеринского вещества в условиях аноксии в фотическом слое [Бочкарев и др., 2010]). Исходя из состава стандартного набора насыщенных биомаркеров [Арефьев и др., 1994; Aizenshtat et al., 1998; Каткова и др., 2004; Гордадзе, Тихомиров, 2005, 2007; Каюкова и др., 2006; Пронин и др., 2010], установлено, что, несмотря на наличие на территории Татарстана залежей, приуроченных к ряду крупных тектонических структур (Южно-Татарский свод, Мелекесская впадина, Бирская седловина, Нижнекамская система линейных дислокаций, Сарайлинская седловина), и распределения их между большим числом стратиграфических комплексов (терригенные: D_2 , D_3 , C_1 ; карбонатные: D_2 , D_3 , C_1 ; C_2 , P_1), все нефти геохимически однотипны, их исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды. Оснований предполагать наличие нескольких источников генерации нефтей не найдено; общий вывод сводится к существованию «или единого ... источника, т. е. одной нефтематеринской толщи, или же нескольких нефтематеринских, возможно, разновозрастных толщ, но с однотипными условиями нефтегенерации» [Гордадзе, Тихомиров, 2007, с. 431] при невозможности выбора из двух указанных альтернатив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения служили 42 образца нефтей 18 месторождений Татарстана, распределенные по всей территории республики (рис. 1, табл. 1, 2). Возраст коллекторов — от D_3 до C_1 . Месторождения расположены в пределах всех крупных тектонических структур Татарстана, главным образом Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, так как здесь сосредоточено подавляющее большинство месторождений республики. Общая характеристика состава нефтей бассейна дана в работах [Смирнов и др., 2015, 2016].

После стандартного осаждения асфальтенов гексаном полученные мальтены разделяли на силикагеле (Merck), импрегнированном $AgNO_3$. При выделении фракции насыщенных углеводородов в качестве растворителя использовался гексан, ароматических соединений — толуол. Полнота разделения подтверждена данными газохроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами.

ГХ/МС анализ проводили на масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий. Режим работы: температура инжектора 300 °С, начальная температура печи хроматографа 70 °С, нагрев — 2 °С/мин до 310 °С, после чего изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (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. Количественные характеристики соединений и их групп определяли, используя площади хроматографических



Изученные площади

Ромашкинское месторождение

- 1 Северо-Альметьевская
- 2 Березовская
- 3 Чишминская
- 4 Азнакаевская
- 5 Зеленогорская
- 6 Восточно-Лениногорская

Прочие месторождения

- 7 Новоелховское
- 8 Ивашкино-Малосульчинское
- 9 Кутушское
- 10 Беркет-Ключевское
- 11 Тюгеевское
- 12 Кутушское
- 13 Нурлатское
- 14 Аканское
- 15 Пионерское
- 16 Аксубаево-Мокшинское
- 17 Енорускинское
- 18 Бастрькское
- 19 Актанышское
- 20 Первомайское
- 21 Бондюжное
- 22 Сабанчинское
- 23 Бавлинское
- 24 Уратьминское

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

1 — контур Ромашкинского месторождения, 2 — контуры разрабатываемых площадей, 3 — площади, в пределах которых отобраны образцы нефти для изучения.

Таблица 1. Список изученных нефтей Ромашкинского месторождения

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

Таблица 2. Список изученных нефтей прочих месторождений Татарстана

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

Примечание. Здесь и далее: ТС — крупные тектонические структуры: ЮТС — Южно-Татарский свод, БС — Бирская седловина, МВ — Мелекесская впадина, НСЛД — Нижнекамская система линейных дислокаций, СС — Сарайлинская седловина.

пиков на хроматограммах, построенных по соответствующим характеристичным ионам: для *н*АБ — ионы с $m/z = 91$ и $m/z = 92$, *н*-алкилнафталинов и фитанилнафталина — $m/z = 141$ и $m/z = 142$, метилзамещенного фитанилнафталина — $m/z = 155$ и 156 . Кроме того, рассматривали *н*-алкилфенантрены ($m/z = 191$ и 192), *н*-алкилбензтиофены ($m/z = 147$ и 148), *н*-алкилдибензтиофены ($m/z = 197$ и 198).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех нефтях присутствуют гомологические ряды 1- и 2-*н*-алкилнафталинов (чаще всего C_{14} — C_{25} , иногда нижняя граница сдвинута до C_{15} или C_{16} , верхняя до C_{26} или C_{27}). Доля *н*АН во фракции ароматических соединений находится в диапазоне 0.025—0.170 мас. % (методику оценки см. ниже). Только в двух нефтях содержание *н*АБ ниже предела обнаружения (~0.01 мас. % на фракцию ароматических соединений): Уратьминского месторождения (Т-3, см. табл. 2) и Первомайского, горизонт C_{1e1} (Т-11). В остальных нижняя граница распределения лежит в интервале C_{12} — C_{14} , верхняя — C_{28} — C_{38} , суммарная концентрация — 0.025—0.800 мас. %. Прочие монозамещенные *н*-алкилароматические компоненты (фенантрены, бензтиофены, дибензтиофены) не найдены. Из известных фитанилзамещенных соединений по содержанию выделяется фитанилнафталин (ФН), концентрация которого в отдельных пробах близка к суммарному содержанию всех *н*АН. Доля фитанилбензола везде мала и поэтому его в работе не использовали. Кроме того, впервые идентифицирован метилфитанилнафталин (МФН) с неопределенным положением заместителей. Его идентификация основана на следующих данных: молекулярная масса соответствует алкилнафталину C_{31} , максимальный ион $m/z = 155$, из иных интенсивных осколочных ионов наблюдается только ион $m/z = 156$, линейный индекс удерживания 3135, при том, что для ФН (C_{30}) он равен 3023, а для C_{31} -*н*АН должен быть, исходя из зависимости индекса удерживания от числа С-атомов в молекуле в диапазоне C_{16} — C_{27} , >3350. Суммарное содержание фитанилзамещенных нафталинов (ΣФН) варьирует в широких пределах от <0.001 до ~0.070 мас. %.

Во всех образцах среди *н*АБ и *н*АН высоким содержанием выделялись компоненты C_{21} и C_{23} . В ряде проб фиксировались также повышенные концентрации гомологов C_{19} , чего ранее не наблюдалось (рис. 2). В ряду 2-*н*-алкилнафталинов выделяющиеся по содержанию компоненты отсутствуют.

Очевидно, чтобы полностью использовать указанные особенности состава нефтей для их генетической типизации, нужен адекватный задаче аппарат количественного анализа. Простейшие количественные характеристики для компонентов C_{19} , C_{21} и C_{23} — коэффициенты превышения их содержания по сравнению с «фоновыми» значениями: для C_{19} — $K_{19}^B = S_{19,из}^B/S_{19,ф}^B$, где $S_{19,из}^B$ — измеренная площадь пика *н*АБ C_{19} , $S_{19,ф}^B$ — вычисленная тем или иным способом площадь его «фона»; то же, для C_{21} , C_{23} *н*АБ (K_{21}^B и K_{23}^B) и *н*АН (K_{19}^H , K_{21}^H , K_{23}^H). Использовать площади пиков масс-фрагментограмм можно, поскольку для близких по молекулярной массе гомологов все поправочные коэффициенты пересчета площади пика на содержание во фракции в мас. % одинаковы. В работах [Гончаров и др., 2003; Бушнев и др., 2017] «фоновые» значения площадей компоненты с числом С-атомов, равным i , вычисляли как среднее арифметическое площадей двух ближайших пиков. Это — приемлемое приближение, если пик C_i лежит около максимума молекулярно-массового распределения (ММР) ряда. Если же он находится на его ниспадающей части, корректнее оценивать «фон» как среднее геометрическое тех же площадей:

$$S_{i,ф} = (S_{i-1,из} \times S_{i+1,из})^{0.5}. \quad (1)$$

Действительно, ниспадающая часть ММР обычно хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией: $S_i = A \times \exp(-b \times i)$, где i — число С-атомов в молекуле, A , b — постоянные. Тогда $(S_{i-1} \times S_{i+1})^{0.5} = \{A \times \exp[-b(i-1)] \times A \times \exp[-b(i+1)]\}^{0.5} = A \times \exp(-b \times i) = S_i$. В настоящей работе пики C_{19} — C_{23} попадали на нисходящий участок ММР и «фоновые» концентрации вычисляли по (1).

Пики *н*АН на масс-фрагментограммах по иону $m/z = 141$ и $m/z = 142$ не перекрывались с иными пиками, кроме *н*АН C_{21} и C_{22} , на которые налагаются пики бензтиофенов (методику учета наложения см. ниже). Поэтому с учетом последующих этапов анализа для вычисления K_i^H оптимально использовать масс-фрагментограммы по сумме этих ионов. Сложнее с анализом *н*АБ. Независима от молекулярной массы доля суммы интенсивностей ионов $m/z = 91$ и 92 от полного ионного тока гомолога [Остроухов, 1983, NIST/EPA/NIH...]. Поэтому естественно для расчета K_i^B использовать масс-фрагментограммы по сумме этой пары ионов. Однако к *н*АБ C_{18} — C_{24} близки по времени выхода пики *орто*-*н*-алкилтолуолов с тем же числом С-атомов, которые тоже имеют ионы с $m/z = 91$ и 92 , причем первый много интенсивней второго. Хроматографического разрешения для полного разделения пиков *н*АБ и *орто*-*н*-алкилтолуола недостаточно, так что появляется дополнительная ошибка интегрирования. И эта ошибка много больше для масс-фрагментограммы по иону с $m/z = 91$, чем с $m/z = 92$. Если содержание C_i -*н*АБ кратно превышает содержание C_i -*н*-алкилтолуола, она мала на обоих масс-фрагментограммах и указанный выше способ измерения K_i^B оптимален. Но при обратном соотношении концентраций для масс-фрагментограммы по иону $m/z = 91$ ошибка становится значимой и намного точнее измерять K_i^B по ин-

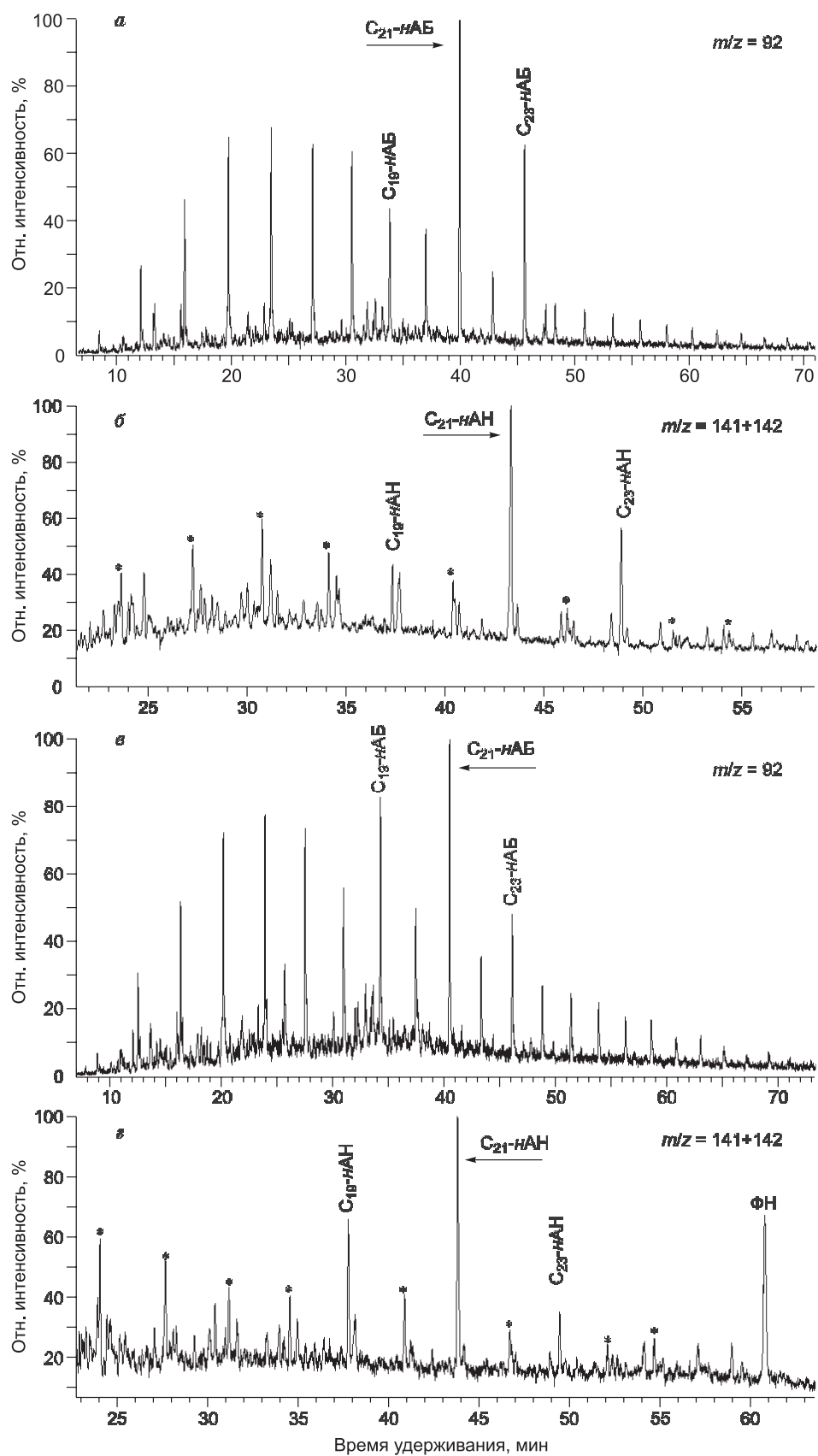


Рис. 2. Типичные масс-фрагментогаммы гомологических рядов nAB ($m/z = 92$) и nAH ($m/z = 141 + 142$).

a, б – нефти, в которых наблюдаются «фоновые» концентрации компонентов C_{19} , *в, г* – нефти с выраженным превышением содержания гомологов C_{19} над «фоном».

тенсивностям только ионов с $m/z = 92$. В данной работе в зависимости от ситуации для измерений использовали либо масс-фрагментограмму по одному иону ($m/z = 92$), либо по сумме двух ($m/z = 91$ и 92).

Для C_{21} и C_{22} *нАН* внесена поправка на наложение пиков обнаруженного во всех нефтях нового ряда соединений — алкилбензтиофенов с одним многоатомным и двумя метильными заместителями. Основания для идентификации: максимальный ион $m/z = 175$, молекулярные ионы от $m/z = 218$ до $m/z = 330$, отсутствие типичных для алкилбензолов ионов $m/z = 91, 92, 105, 106$ и т. д. Поправки вычисляли, деля измеренные площади пиков на хроматограммах по иону $m/z = 175$ для компонентов с $M = 302$ и 316 на коэффициенты, равные отношению площадей в указанной хроматограмме и построенной по сумме ионов $m/z = 141$ и 142 . Эти коэффициенты измерены по спектрам с наибольшим содержанием таких бензтиофенов для всех компонентов, включая соединение с $M = 316$, пик которого на одной из хроматограмм оказался разделенным с пиком *нАН* C_{22} . Для соединения с $M = 302$, перекрывающегося с *нАН* C_{21} , коэффициент получен экстраполяцией по всему ряду значений. Поправки для *нАН* C_{21} составляли обычно единицы процентов от измеряемой величины, наибольшая — 10 %. Для *нАН* C_{22} в типичном случае они составляли 10—20 %, в одном образце — 30 %. Далее везде полагается, что поправки учтены.

Введенные коэффициенты отражают соотношение между «фоновыми» соединениями и теми, которые можно считать биомаркерами, причем отдельно для бензолов и нафталинов. Например, двукратное увеличение содержания «фоновых» углеводородов приводит к двукратному уменьшению коэффициентов. Естественно желание иметь меру содержания собственно компонентов — биомаркеров. В таком случае, можно, например, сопоставлять содержание биомаркеров разной молекулярной массы в одной нефти или сравнивать их содержание в разных флюидах. Предложенная в работах [Гончаров, 2003; Бушнев и др., 2017] величина такой возможности не дает, так как зависит от содержания «фоновых» компонентов C_{20} , C_{22} и C_{24} .

Если ограничиваться сопоставлением *нАН* с *нАН*, а *нАБ* с *нАБ*, для *нАН* всегда можно использовать простейший вариант: рассматривать разности измеренных площадей, выделяющихся на общем фоне пиков (C_{19} и т.д.) и вычисленных по (1) площадей их «фона», выраженные в процентах от полного ионного тока фракции:

$$D_i^H = 100 \times \{S_{i,из}^H - (S_{i-1,из}^H \times S_{i+1,из}^H)^{0,5}\} / \text{ТИС}, \quad (2)$$

где D_i^H — требуемая мера содержания *нАН* с i С-атомами (в % от полного ионного тока), ТИС — полный ионный ток фракции ароматических соединений. Если коэффициенты превышения над «фоном» *нАБ* определены по масс-фрагментограмме суммы ионов $m/z = 91$ и 92 , аналогичная мера для них задается той же формулой (с заменой индекса):

$$D_i^B = 100 \times \{S_{i,из}^B - (S_{i-1,из}^B \times S_{i+1,из}^B)^{0,5}\} / \text{ТИС}. \quad (3)$$

Однако использование (3) в ситуации, когда K_i^B определяли из масс-фрагментограммы по иону $m/z = 92$, приводит к повышенной ошибке, что особенно сказывается при $K_i^B \leq 2$. В этом случае, поскольку наилучшее для точности измерения соотношение между содержанием *нАБ* и соответствующего *орто-н*-алкилтолуола будет для компонентов C_{19} , C_{21} , C_{23} , меньшая ошибка определения D_i^B получается при использовании (4):

$$D_i^B = 100 \times S_{i,из}^B \times (K_i^B - 1) / (K_i^B \times \text{ТИС}), \quad (4)$$

где $S_{i,из}^B$ измеряют по масс-фрагментограмме по сумме ионов $m/z = 91$ и 92 , а K_i^B вычислено из данных, полученных по масс-фрагментограмме для иона $m/z = 92$. Если концентрация *нАБ* крайне мала и измерение возможно только по масс-фрагментограмме для иона $m/z = 92$, имеем только $S_{i,из}^B(92)$ (в скобках m/z иона, масс-фрагментограмма по которому использована). Здесь для получения результата в серии образцов с наибольшими концентрациями *нАБ* C_{19} , C_{21} и C_{23} измерены отношения площадей каждого из пиков в масс-фрагментограммах по сумме ионов $m/z = 91$ и 92 и по иону $m/z = 92$, а также вычислены средние значения коэффициентов пересчета $S_{i,из}^B(92)$ в $S_{i,из}^B \lambda_i$. Значения D_i^B для таких проб вычисляли по модифицированному выражению (4) с заменой в нем $S_{i,из}^B$ на $\lambda_i \times S_{i,из}^B(92)$:

$$D_i^B = 100 \times \lambda_i \times S_{i,из}^B(92) \times (K_i^B - 1) / (K_i^B \times \text{ТИС}). \quad (5)$$

Величины D_i позволяют рассчитать соотношение внутри групп соединений — биомаркеров. Например, доля *нАБ* C_{19} от суммы *нАБ* — биомаркеров равна $D_{19}^B / (D_{19}^B + D_{21}^B + D_{23}^B)$ и т.д.

Для генетической типизации нефтей очевидный интерес представляют данные о количестве исходных соединений, преобразовавшихся в рассматриваемые *нАБ* и *нАН*, т. е. о суммарных концентрациях *нАБ* и *нАН* с данным числом С-атомов. Массовое содержание (%) компоненты X C_X , площадь пика которой на хроматограмме, построенной по иону (группе ионов) j , составляет $S_{X,j}$, можно вычислить при известных величинах доли площади данного иона (их группы) от полного ионного тока компоненты

$X k'_{Xj}$, отнесенной к единице массы относительной величины сечения ионизации компоненты $X k_X$ и к единице массы средней относительной величины сечения ионизации для образца k_{ev} :

$$C_X = 100 \times S_{Xj} \times k_{ev} / (k'_{Xj} \times k_X \times \text{TIC}). \quad (6)$$

Или, используя величины D_i^B, D_i^H ,

$$C_i^B = D_i^B \times k_{ev} / (k_{i,91+92}^{tB} \times k_i^B) \quad (7)$$

и аналогично для C_i^H . Из данных [NIST/EPA/NIH] и собственных измерений получено, что для соединений C_{18} — C_{24} при использовании масс-фрагментограмм по парам ионов $m/z = 91$ и 92 ; $m/z = 141$ и 142 величины k'_{Xj} в пределах одного ряда гомологов одинаковы [Остроухов и др., 1983] и равны 0.50 для *n*АБ и 0.55 для *n*АН. Величину k_X в пределах одного гомологического ряда можно считать не зависящей от молекулярной массы [Хмельницкий и др., 1980; Бродский, 1985]. Более того, для нефтей оно в основном зависит от числа ароматических колец, так что, например, у *n*-алкилнафталинов и метил-*n*-алкилнафталинов они практически одинаковы. Так как анализировали фракции широкого диапазона полярности C_{12+} , исходя из известных закономерностей состава нефтей и данных [Хмельницкий и др., 1980; Бродский, 1985], следует, что с точностью до нескольких процентов можно принять $k_i^B/k_{ev} = 1.14$, $k_i^H/k_{ev} = 1.00$. Тогда

$$C_i^B = D_i^B / (0.50 \times 1.14), \quad (8a)$$

$$C_i^H = D_i^H / 0.55. \quad (8б)$$

Определив концентрации биомаркеров *n*АБ и *n*АН, легко вычислить не только количество преобразовавшихся в них исходных соединений, но и количественное соотношение между исходными с разным числом С-атомов, а также какая доля исходного преобразовалась в *n*АБ, а какая — в *n*АН. В итоге получается всестороннее количественное описание исследуемой группы биомаркеров.

Концентрации ФН и МФН $C_{ФН}, C_{МФН}$ (%) вычисляли по формулам:

$$C_{ФН} = 100 \times S_{ФН} / (0.55 \times \text{TIC}), \quad (9a)$$

$$C_{МФН} = 100 \times S_{МФН} / (0.55 \times \text{TIC}). \quad (9б)$$

По описанной схеме выполнены расчеты для всех изученных нефтей. Представляющие основной интерес результаты суммированы в табл. 3 и 4. При анализе данных следует иметь в виду, что ошибки определения K_i в зависимости от интенсивности пиков и разрешения на хроматограммах составляли 7—10 отн. %, так что достоверно отличающимися от 1 можно признать значения, превышающие 1.10. Точность определения соотношений между компонентами с разным числом С-атомов хуже и тем ниже, чем меньше значения соответствующих K_i , поскольку вычисления проводятся по разности (см. (2) — (5)). Ошибка определения $\Sigma\text{ФН}$ ~7 отн. %.

При формировании табл. 3 образцы сначала были упорядочены по возрастанию K_{19}^H . При этом выделились две группы нефтей: в одной K_{19}^H не отличается от единицы, в другой — достоверно превышает ее. В первой группе оказались все нефти севера и северо-запада Татарстана вне Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины и практически все нефти из коллекторов терригенного девона (кроме Тюгеевского месторождения). Во второй — нефти Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины из отложений карбонатного девона и карбона. После упорядочивания нефтей первой группы по убыванию $\Sigma\text{ФН}$ получено, что нефти севера и северо-запада Татарстана в целом отличаются от нефтей терригенного девона остальной части территории повышенной концентрацией $\Sigma\text{ФН}$. Во второй же группе, как видно из табл. 3, в верхней ее части сосредоточены все нефти карбонатного девона, т. е. в них в целом K_{19}^H достоверно меньше, чем в нефтях карбона. Еще резче эта разница проявляется в том, что за исключением обр. Р-3 в нефтях карбонатного девона нет превышения над «фоном» *n*АБ C_{19} , тогда как в нефтях карбона оно отсутствует только в одной пробе (Т-10), а в большинстве $K_{19}^B > 1.3$. Следует отметить, что наблюдаемое в двух нефтях терригенного девона (Т-21 и Р-15) достоверное отличие от единицы K_{19}^B обусловлено общей нечетностью *n*АБ в этих пробах (в диапазоне C_{15} — C_{25} в Т-21 и C_{17} — C_{27} в Р-15), т. е. не связано со специфическим биомаркером. Кроме того, в нефтях второй группы в целом содержание $\Sigma\text{ФН}$ существенно выше, чем в нефтях терригенного девона первой группы. Нефти Тюгеевского месторождения по этому параметру попадают в середину распределения значений для нефтей карбонатного девона и карбона.

При формировании табл. 4 сначала проведено упорядочивание образцов по возрастанию доли исходных для образования биомаркеров C_{19} от всех исходных C_{19} — C_{23} . Получено то же разделение нефтей на две группы: в первой (нефти месторождений вне Южно-Татарского свода и Мелекесской впади-

Таблица 3. Коэффициенты превышения над «фоном» C_{19} , C_{21} и C_{23} *нАБ* и *нАН*, а также Σ ФН в нефтях

№ образца	ТС	Возраст	K_{19}^B	K_{21}^B	K_{23}^B	K_{19}^H	K_{21}^H	K_{23}^H	Σ ФН %*100
T-11	НСЛД	C_{1el}	—	—	—	0.97	1.8	1.20	3.7
T-8	БС	C_{1bb}	1.04	1.8	1.09	0.96	3.1	1.15	2.7
T-13	СС	C_{1t}	1.09	4.7	4.5	1.08	3.8	4.6	1.5
T-19	НСЛД	D_3kn	0.97	3.8	3.7	1.10	2.8	3.9	1.5
T-20	»	$D_3kn+psh$	0.93	3.0	2.7	1.08	3.1	1.7	1.3
P-18	ЮТС	D_2vr	1.04	4.7	6.5	1.01	7.0	6.5	0.76
P-17	»	D_2ar	1.08	5.3	6.4	1.06	6.1	7.0	0.62
P-16	»	D_3psh	1.00	3.9	4.5	1.03	5.0	3.8	0.62
T-15	»	D_3kn	1.09	4.5	4.6	0.96	5.0	5.2	0.60
P-12	»	D_3psh	1.00	4.5	5.8	1.01	6.2	6.1	0.59
P-13	»	»	1.04	4.6	5.9	0.96	6.0	5.7	0.57
P-14	»	»	1.04	4.0	4.3	0.92	5.2	3.2	0.54
T-18	МВ	D_3kn	0.97	4.4	4.3	1.10	3.1	3.8	0.45
T-21	ЮТС	D_3psh	1.12	5.3	7.1	0.99	5.8	5.0	0.40
P-15	»	»	1.11	4.1	5.1	0.94	5.2	5.1	0.39
T-22	»	»	1.09	5.9	7.6	0.99	6.3	6.1	0.35
P-11	»	D_3kn	1.02	1.7	1.4	1.00	1.8	1.8	0.28
T-24	»	D_2ar	1.09	5.4	7.0	0.86	5.8	3.7	<0.1
T-16	МВ	$D_3kn+psh$	0.99	3.2	2.3	0.94	2.4	1.9	<0.1
T-14	ЮТС	D_3d-lb	1.05	1.4	1.23	1.14	3.1	1.34	3.4
P-8	»	D_3dm	0.95	1.4	1.05	1.20	2.5	1.32	2.9
P-6	ЮТС	D_3d-lb	1.00	1.9	2.0	1.20	2.0	1.4	4.6
P-10	»	D_3md-dm	0.93	1.17	1.01	1.21	1.6	1.11	5.7
P-5	»	D_3d-lb	1.02	2.1	2.1	1.24	1.7	1.8	4.4
P-4	»	»	0.92	1.31	1.4	1.26	2.0	1.4	4.3
P-7	»	D_3dm	1.02	0.99	1.02	1.31	1.5	1.11	5.2
T-23	ЮТС	D_3psh	1.05	2.8	3.0	1.31	4.2	3.5	3.2
P-3	»	D_3d-lb	1.3	2.6	1.9	1.32	4.1	2.2	6.8
P-9	»	D_3md-dm	0.98	1.22	1.13	1.33	1.9	1.6	2.0
T-17	ЮТС	D_3kn	1.07	2.7	2.8	1.4	4.5	3.1	3.7
T-10	МВ	C_{1bb+rd}	1.02	1.6	1.23	1.4	3.0	1.34	4.3
P-2	ЮТС	C_{1kz}	1.12	2.3	3.0	1.5	3.6	3.0	1.3
T-3	»	C_{1tl}	—	—	—	1.5	2.6	1.24	6.5
T-12	»	C_{1t}	1.34	3.2	2.9	1.7	4.9	2.1	2.0
T-1	МВ	C_{2b}	1.32	2.6	1.6	1.7	4.4	1.3	5.7
T-5	ЮТС	C_{1bb}	1.6	3.8	3.8	1.8	4.0	3.4	1.0
T-9	МВ	»	1.5	4.0	3.4	1.9	6.1	2.8	3.2
T-4	»	»	1.5	3.2	2.7	2.0	5.1	2.6	1.8
P-1	ЮТС	»	1.4	2.5	2.9	2.1	5.1	2.7	1.8
T-2	МВ	C_{2b}	1.8	2.8	1.7	2.1	4.8	1.6	3.9
T-7	»	C_{1bb}	1.6	3.0	1.6	2.6	5.7	1.5	4.1
T-6	ЮТС	»	1.9	2.9	2.3	2.7	4.5	2.0	2.7

Примечание. Здесь и в табл. 4: полужирным показаны пробы Тюгеевского месторождения.

ны и из отложений терригенного девона) их нет, во второй (отложения карбонатного девона и карбона Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины) они присутствуют. В первой группе, как и при анализе данных табл. 3, выделена группа нефтей месторождений севера и северо-запада Татарстана. Разница с картиной, полученной из данных табл. 3, в том, что нефти из коллекторов терригенного девона Тюгеевского месторождения здесь заняли положение на границе двух групп (компонента C_{19} есть, но доля — наименьшая среди всех с ненулевым ее содержанием). Далее говоря о нефтях терригенного девона везде имеются в виду все такие нефти, кроме нефтей этого месторождения.

Таблица 4. Соотношение между исходными биомаркерами — *n*АБ и *n*АН с разным числом С-атомов и их суммарное содержание во фракциях ароматических соединений (ΣБМ)

№ образца	ТС	Возраст	% C ₁₉	% C ₂₁	% C ₂₃	Содержание, %·100
T-11	НСЛД	C ₁ el	0	89	11	0.2
T-8	БС	C ₁ bb	2	93	5	0.7
T-13	СС	C ₁ t	3	63	34	3.8
T-19	НСЛД	D ₃ kn	1	61	39	5.3
T-20	»	D ₃ kn+psh	2	72	26	0.8
P-11	ЮТС	D ₃ kn	2	67	31	0.8
T-16	МВ	D ₃ kn+psh	0	74	26	2.1
T-18	»	D ₃ kn	0	62	38	4.6
P-14	ЮТС	D ₃ psh	1	64	35	5.4
P-16	»	»	0	63	37	5.4
P-15	»	»	2	60	38	6.8
P-13	»	»	1	59	40	9.6
P-18	»	D ₂ vr	1	59	40	10.6
P-12	»	D ₃ psh	0	60	40	11.8
T-15	МВ	D ₃ kn	2	61	38	12.1
P-17	ЮТС	D ₂ ar	2	60	38	14.1
T-22	»	D ₃ psh	2	60	38	14.2
T-24	»	D ₂ ar	2	57	41	18.9
T-21	»	D ₃ psh	2	58	40	25.6
T-23	ЮТС	D₃psh	5	58	36	2.5
T-17	»	D₃kn	7	57	37	3.9
T-9	МВ	C ₁ bb	14	62	24	9.0
T-2	»	C ₂ b	26	62	12	5.9
P-3	ЮТС	D ₃ d-lb	10	66	23	5.2
T-7	МВ	C ₁ bb	27	64	8	4.3
T-1	»	C ₂ b	20	72	9	4.0
T-5	ЮТС	C ₁ bb	16	50	34	3.8
T-6	»	»	34	52	14	3.5
T-4	МВ	»	17	55	27	3.1
P-1	ЮТС	»	15	54	31	2.9
T-12	»	C ₁ t	16	67	18	2.7
T-10	МВ	C ₁ bb+rd	14	74	12	2.0
P-5	ЮТС	D ₃ d-lb	9	53	38	1.9
P-6	»	»	6	59	35	1.8
T-14	»	»	8	79	13	1.6
T-3	»	C ₁ tl	28	65	7	1.3
P-2	»	C ₁ kz	10	50	40	1.3
P-8	»	D ₃ dm	11	79	10	1.2
P-9	»	D ₃ md-dm	21	57	22	0.8
P-4	»	D ₃ d-lb	15	59	26	0.8
P-10	»	D ₃ md-dm	21	71	8	0.5
P-7	»	D ₃ dm	43	49	8	0.5

Примечание. Курсивом выделены значения, не превышающие предела обнаружения.

Далее нефти второй группы упорядочены по убыванию суммарной концентрации рассматриваемых биомаркеров (ΣБМ). Получено, что в целом она падает в ряду: карбон—данково-лебединский горизонт—доманик/мендым-доманик. Это подтверждено расчетом коэффициента корреляции Спирмена между ΣБМ (переменная *X*) и стратиграфическим комплексом (переменная *Y*; *Y* принимает значения «С», «D₃d-l», «D₃dm»). О возможности такого использования корреляционного анализа см. работы [Кендел, 1975; Смирнов, 2013; Смирнов и др., 2016]. Получено $r_s = -0.661$ при критическом значении

для уровня значимости 0.001, равно 0.665 [Смирнов, 2013]. При этом обр. Р-3 данково-лебедеанского горизонта, выделенный из нефтей карбонатного девона по величине K_{19}^B , и по $\Sigma\text{БМ}$ соответствует нефти из отложений карбона. Если принять, что эта залежь сформирована теми же флюидами, что и залежи карбона, значение r_s сдвигается до -0.762 . Учитывая, что при наличии большого числа одинаковых значений одной из переменных (в данном случае переменной «стратиграфический комплекс») теоретически наибольшее значение $r_s < 1$ (здесь 0.897) [Кендел, 1975; Смирнов, 2013], вывод о сдвиге в меньшую сторону $\Sigma\text{БМ}$ в указанном ряду достоверен.

Аналогично, но по возрастанию, упорядочены нефти терригенного девона из первой группы. Получено, что в целом для них существует слабая положительная корреляция между возрастом коллектора и $\Sigma\text{БМ}$: $r_s = 0.550$, критическое значение при уровне значимости 0.05—0.532. Различия по этому параметру очень велики — разница между крайними значениями более чем в 30 раз. Для нефтей же второй группы в целом зависимость обратная, а разница между крайними значениями основной части нефтей из отложений карбона всего в 3 раза (включая две нефти, попавшие по этому параметру в область значений нефтей карбонатного девона, в 4.5 раза); для нефтей из карбонатов верхнего девона (исключая пробу Р-3) в 4 раза. Среди нефтей терригенного девона выделяются две пробы (Р-11, $D_3\text{kn}$ и Т-16, $D_3\text{kn-psh}$), в которых $\Sigma\text{БМ}$ крайне мала и находится на уровне значений, типичных для нефтей карбонатного девона. Первая из них выделяется также по данным табл. 3 крайне низкими для нефтей этой группы величинами K_{21} , K_{23} . Вторая отличается от всех изученных нефтей практически по всем параметрам состава (дибензтиофенам, триароматическим стеранам, моноароматическим гопанам и т. д.). В трех изученных нефтях среднего девона $\Sigma\text{БМ}$ составляет >0.1 мас. %, т. е. превышает наибольшую величину в нефтях второй группы.

Что касается соотношения между $n\text{АБ}$ и $n\text{АН}$, то в целом картина такова. В нефтях терригенного девона для C_{21} и C_{23} доминируют $n\text{АБ}$. На их долю приходится 65—95 %. В нефтях карбона в целом этот процент заметно ниже, причем наблюдается достоверная разница между соединениями C_{21} и C_{23} . В нефтях карбонатного девона, как и севера, и северо-запада Татарстана, большой разброс по этим параметрам: от полного отсутствия $n\text{АБ}$ до их кратного преобладания над $n\text{АН}$. В целом из данных следует, что образование наблюдаемых биомаркеров зависит от многих факторов и включает сложную последовательность преобразований, причем не исключено, что частично эти преобразования протекают при участии биоты.

Из приведенных данных следует, что анализ особенностей состава $n\text{АБ}$, $n\text{АН}$, ФН и МФН при использовании предложенного способа количественной обработки позволяет выделить в пределах Татарстана следующие генетические группы нефтей. Первая — нефти севера и северо-запада (Бирская седловина, Нижнекамская система линейных дислокаций, Сарайлинская седловина). Характеризуется отсутствием компонентов C_{19} , повышенным по сравнению с иными нефтями без этих компонентов содержанием $\Sigma\text{ФН}$, низкой и средней величиной $\Sigma\text{БМ}$. Вторая — нефти терригенного девона Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины. Их характеристики: отсутствие компонентов C_{19} , самое низкое содержание $\Sigma\text{ФН}$, более чем у половины $\Sigma\text{БМ} >0.1$ мас. %, повышенное содержание $n\text{АБ}$ C_{21} и C_{23} по сравнению аналогичными $n\text{АН}$, самые высокие значения K_{21}^B и K_{23}^B . Третья — нефти карбона. Их свойства: наличие компонентов C_{19} , причем как правило, и $n\text{АН}$, и $n\text{АБ}$, а также повышенное значение K_{19}^H , повышенное по сравнению с последней группой содержание $\Sigma\text{БМ}$ при относительно небольшой разнице крайних значений, биомаркеров — бензолов обычно меньше, чем нафталинов. Четвертая — нефти карбонатного девона. Отличительные особенности: наличие $n\text{АН}$ C_{19} при отсутствии C_{19} - $n\text{АБ}$, пониженные значения K_{21} и K_{23} , низкая концентрация $\Sigma\text{БМ}$, в нефтях доманика биомаркеров — бензолов не более четверти от нафталинов. При этом все нефти относятся к единому генетическому макротипу.

Из полученной картины генетической типизации нефтей следует ряд положений о возможной локализации их материнских пород. В литературе предложены следующие возможные источники нефтей Татарстана. Часть исследователей (Н.Б. Вассоевич, Е.С. Ларская, С.П. Максимов, К.Ф. Родионова, Р.О. Хачатрян и др.) считали, что в палеозое Волго-Уральского НГБ нефтематеринские толщи возникали неоднократно. В качестве основной нефтематеринской толщи одни исследователи принимали только отложения терригенного девона (З.Л. Маймин, В.А. Клубов), другие (К.Б. Аширов, Г.П. Курбский) — глинисто-карбонатные породы доманикового типа. В настоящее время наибольшее распространение получила точка зрения на существование двух основных нефтематеринских толщ: глинистые отложения терригенного девона (живет—нижний фран) и смешанные кремнисто-карбонатные породы $D_3^2\text{fr}$ — $C_1\text{t}$ (карбонатный девон: средний фран—турнейский ярус), обеспечившие формирование практически всех месторождений Волго-Уральского НГБ [Зайдельсон и др., 1973, 1990; Хисамов и др., 2006]. Основные очаги нефтеобразования в девонских отложениях располагались в пределах Камско-Бузулукской синеклизы, нижнекаменноугольных — практически во всех отрицательных структурах Волго-Уральского НГБ, чаще всего — в Камско-Кинельских прогибах [Хачатрян, 1979].

Полученные данные позволяют исключить из них отложения Мелекесской впадины, включая породы доманика. Действительно, при поступлении флюида из этой области следует ожидать генетически однотипных нефтей в прилегающих к ней тектонических структурах — Нижнекамской системе линейных дислокаций, Сарайлинской седловине, юго-западной части Южно-Татарского свода и самой Мелекесской впадины, чего не наблюдается. Генетическое единство нефтей севера и северо-запада Татарстана и их отличие от нефтей остальной территории республики указывает на то, что флюид в северную часть региона поступал с севера или с востока. Для нефтей же Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины вероятными направлениями представляются юго-восточное и/или южное. Указать стратиграфические комплексы, в которых залегает нефтематеринское вещество, на сегодня невозможно из-за малой изученности состава РОВ пород Волго-Урала и Предуральского прогиба. Необходима постановка специальных работ, в которых помимо обычных должны выполняться анализы состава ароматических компонентов, включая алкилбензолы и алкилнафталины. Единственное допустимое предположение, не противоречащее полученным данным, — особенности состава нефтей карбонатного девона могут быть частично обусловлены поступлением в них местного материала из отложений доманика, если в составе последнего преобладают четные *НАБ* над нечетными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен состав и содержание во фракциях ароматических соединений представительного набора нефтей Татарии *n*-алкилбензолов, *1-n*-алкилнафталинов, фитанилнафталина и метилфитанилнафталина. Показано, что по содержанию выделяются гомологи C_{19} , C_{21} и C_{23} *n*-алкилбензолов и *n*-алкилнафталинов, которые следует рассматривать как биомаркеры. Предложен метод всестороннего количественного описания этой группы биомаркеров, который, как следует из анализа литературы, актуален при изучении нефтей основных НГБ России (Тимано-Печорского, Западно-Сибирского, Восточно-Сибирского). Количественно оценено содержание компонентов, выделяющихся над общим фоном. На основании полученных данных в пределах Татарстана выделены следующие генетические группы нефтей. Первая — нефти севера и северо-запада (Бирская седловина, Нижнекамская система линейных дислокаций, Сарайлинская седловина). Вторая — нефти терригенного девона основной части территории Татарстана — Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины. Третья — нефти каменноугольного возраста. Четвертая — нефти карбонатного девона. При этом все нефти относятся к единому генетическому макротипу. Из полученной картины генетической типизации следует, что отложения Мелекесской впадины могут быть исключены из возможных нефтематеринских пород для нефтей Татарии. Генетическое единство нефтей севера и северо-запада Татарстана и их отличие от нефтей основной части территории указывает на то, что флюид в северную часть региона поступал с севера или с востока. Для нефтей же основной части территории Татарстана вероятными направлениями представляются юго-восточное и/или южное. Указать возможные стратиграфические комплексы, в которых залегает нефтематеринское вещество, на сегодня невозможно из-за малой изученности состава РОВ пород Волго-Урала и Предуральского прогиба.

ЛИТЕРАТУРА

Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтехимия, 1994, т. 346, № 6, с. 483—502.

Бочкарев В.А., Остроухов С.Б., Сианисян С.Э. Концепция двухэтапного формирования залежей углеводородов западного борта Прикаспийской впадины // Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции 2010 г. Новосибирск. 2010, с. 64—69.

Бродский Е.С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М., Наука, 1985, с. 57—118.

Бушнев А.Д., Валяева О.В. *n*-Алкилбензолы и *n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции // Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2015, №10, с. 17—20.

Бушнев А.Д., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (3—4), с. 410—422.

Гончаров И.В., Носова С.В., Вяткина Н.В. О механизме образования длинноцепочечных алкилбензолов и алкилнафталинов // Материалы IV Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2000, с. 166—169.

Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. Генетические типы нефтей Томской области // Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2003, с. 10—13.

Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам) // Геохимия, 2005, № 11, с. 1208—1223.

Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана // Нефтехимия, 2007, т. 47, № 6, с. 422—431.

Зайдельсон М.И., Вайнбаум С.Я., Копрова Н.А., Чистовский А.И. Условия формирования залежей нефти и газа на территории Куйбышевского Поволжья // Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа Волго-Уральской области. Т.5: Куйбышевское Поволжье. М., Недра, 1973, 293 с.

Зайдельсон М.И., Вайнбаум С.Я., Копрова Н.А., Семенова Е.Г., Суровиков Е.Я., Голодовкина Г.Е., Зинина Е.А., Цлав Л.З., Аширов К.Б., Беллерова В.А. Формирование и нефтегазоносность доманикоидных формаций. М., Наука, 1990, 79 с.

Иванова И.К., Каширцев В.А. Особенности распределения моноалкилбензолов состава $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (11), с. 1539—1544.

Каткова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. Закономерности состава и распределения углеводородов — биомаркеров в нефтях и битумоидах Бавлинской площади Южно-Татарского свода // Нефтехимия, 2004, т. 44, № 6, с. 440—448.

Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С. Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам // Нефтехимия, 2006, т. 46, № 5, с. 341—351.

Кендел М. Ранговые корреляции. М., Статистика, 1975, 216 с.

Остроухов С.Б. К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава C_{21} в нефтях // Материалы IV Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2009, с. 189—190.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.С., Петров Ал.А. *n*-Алкилбензолы состава C_{12} — C_{30} в нефтях // Нефтехимия, 1983, т. 23, № 1, с. 20—30.

Пронин Н.В., Носова Ф.Ф. Геохимическая характеристика органического вещества (ОВ) пород и нефтей верхнего и среднего девона Ромашкинского нефтяного месторождения // Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции 2010 г. Новосибирск. 2010, с. 278—281.

Смирнов М.Б. Основы обработки экспериментальных данных. М., ИНХС РАН, 2013. www.ips.ac.ru

Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР // Нефтехимия, 2015, т. 55, № 6, с. 473—486.

Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Полудеткина Е.Н. Взаимосвязи основных измеряемых методами ЯМР 1H и ^{13}C структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ // Нефтехимия, 2016, т. 56, № 4, с. 315—325.

Хачатрян Р.О. Тектоническое развитие и нефтегазоносность Волжско-Камской антеклизы. М., Наука, 1979, 172 с.

Хисамов Р.С., Войтович Е.Д., Либерман В.Б., Гатиятуллин Н.С., Войтович С.Е. Тектоническое и нефтегеологическое районирование территории Татарстана. Казань, Изд-во «Фэн» АН РТ, 2006, 328 с.

Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.Н., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1980, 280 с.

Aizenshtat Z., Feinshtein S., Miloslavski I., Yakubson Z., Yakubson C.I. Oil-oil correlation and potential source rocks in the Tatarian and Perm basin, Russia // Org. Geochem., 1998, v. 29, № 1—3, p. 701—712.

Connan J, Dessot D, Poirier Y, Guzman-Vega M.A. Unusual bacterially-derived biomarker spectra in crude oils and source rocks from Southern Chiapas-Guatemala area // Organic geochemistry: Developments and applications to energy, climate, environment and human history. 17th International Meeting of Organic Geochemistry. Donostia-San, Sebastian, Spain, 1995, p. 198—201.

Gontcharov I. Long-chain alkyl naphthalenes in crude oils and rock extracts // 16th International Meeting of Organic Geochemistry. Stavanger. Poster Session, 1993, p. 261—264.

NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (NIST 14). Standard reference data program. National Institute of Standards and Technology. US Department of Commerce, Gaithersburg, MD, USA.

Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E., Winters J.S. Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils // Org. Geochem., 1988, v. 13, № 1-3, p. 47—59.