

УДК 665.61,543.429.23,54.062,550.84

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТАВА НЕФТЕЙ ЛЕНО-ТУНГУССКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАССЕЙНА ПО ДАННЫМ ЯМР ^{13}C

© 2021 г. М. Б. Смирнов, Н. А. Ванюкова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва
E-mail m1952s@yandex.ru*

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 12.03.2020 г.

Принята к публикации 19.08.2020 г.

Получено распределение измеряемых методом ЯМР ^{13}C характеристик структурно-группового состава нефтей Лено-Тунгусского бассейна. Показано, что все они достаточно далеки от нормального, многие — асимметричны и бимодальны. От нефтей Волго-Урала и Западной Сибири нефти отличаются намного меньшим содержанием ароматических соединений. Основной максимум распределения Саp лежит в области «хвостов» распределений двух других бассейнов. Среди нефтей бассейна отсутствуют флюиды с малым (менее 14 абс.%) содержанием *n*-алкильных структур. В пределах бассейна нефти Байкитской антеклизы и Непско-Ботуобинской антеклизы существенно отличаются по содержанию ароматических соединений и *n*-алкильных структур.

Ключевые слова: состав нефтей; структурно-групповые параметры; Лено-Тунгусский нефтегазовый бассейн

DOI: 10.1134/S278238572101003X

Лено-Тунгусский НГБ выделяется среди прочих бассейнов России наибольшим возрастом продуктивных отложений (рифей — нижний кембрий) [1]. В настоящее время разведанные и предварительно оцененные запасы залежей нефти бассейна (категории А + В + С₁ + С₂) составляют 3400 млн т, причем по сравнению с прочими достаточно крупными сухопутными бассейнами России он менее всего изучен. Наиболее полная характеристика биомаркеров нефтей бассейна (19 проб) приведена в [2]. Основной вывод работы — нефти зрелые, образовались в карбонатных породах. В результате дополнительных исследований [3–5] были выделены два семейства нефтей, одно из которых локализовано в пределах Байкитской антеклизы, другое распространено в Непско-Ботуобинской антеклизе и Катангской седловине [5]. В ряде специальных исследований (см., например, [6]) выявлены некоторые особые характеристики состава отдельных классов соединений нефтей. Общая характеристика состава нефтей бассейна по данным ЯМР ^1H и ^{13}C , опубликованная в [7] в части, касающейся результатов измерений

методом ЯМР ^{13}C , совершенно неудовлетворительна из-за очень большой ошибки измерения, связанной, вероятно, с особенностями принятой авторами методики (подробнее см. ниже).

Настоящая работа продолжает собой серию публикаций, посвященных полному общему описанию состава нефтей, опирающемуся на измерение методами ЯМР ^1H и ^{13}C основных и проще всего измеряемых характеристик [8–13]. В этих работах детально обоснована необходимость проводимых исследований и круг задач, при решении которых получаемые данные необходимы для корректной постановки задач. В данной работе приведены результаты, полученные для нефтей Лено-Тунгусского бассейна методами ЯМР ^{13}C .

Экспериментальная часть

Анализировали те же образцы нефтей и газоконденсатов, что в работе [13]. Часть из них составляли пробы нефтей из коллекции ИНХС РАН, отобранные в 1960–80-х гг.; другие отбирали существенно

позднее. В связи с разницей условий хранения и принятой поэтому методикой пробоподготовки [8], при структурно-групповом анализе об объектах изучения следует говорить как о суммарных фракциях C_{8+} или C_{9+} . Целесообразность такого ограничения обоснована в [6].

Спектры ЯМР ^{13}C растворов нефтей в $CDCl_3$ (~1:1 v/v) регистрировали при 313 К на спектрометре DRX-400 («Bruker», ФРГ; 400 МГц по 1H) с пятимиллиметровым датчиком без вращения образца. Условия регистрации спектров, способы отсчета величин химических сдвигов и их обработки те же, что в [8].

Результаты и их обсуждение

Изучено 99 образцов нефтей и газоконденсатов 37-ми месторождений, разведочных площадей и лицензионных участков (см. табл. 1 в [13]), перекрывающих всю площадь бассейна. Представлены пробы из всех продуктивных комплексов: рифейского, вендского, нижнекембрийского, и из основных крупнейших тектонических структур (Байкитской антеклизы, Непско-Ботуобинской антеклизы, Катангской седловины) [1]. Диапазон глубин — 1000–3600 м.

Для всех образцов измерены следующие структурно-групповые параметры (в процентах от общего углерода образца $C_{об}$):

- $C_{ар}$ — доля углерода в ароматических циклах;
- $n(1)$ -C4 — доля углерода в концевых метильных группах n -алкильных структур из 4-х C-атомов C*CCC— (соответствующий C-атом, как и далее, помечен «*»);
- $n(3)$ -C6 — доля углерода C-3 в структуре CCC*CCC—;
- $n(5+)$ — доля углерода в CH_2 -группах цепей, начиная с C-5, удаленных от любого заместителя не менее, чем на 3 C—C-связи (—CCC—C*—CCC—).

Кроме того, рассчитаны величины Σn -Alk (общая доля углерода в n -алкильных фрагментах цепей; методика расчета описана в [8]), Σn -Alk/ $n(1)$ -C4 и $n(3)$ -C6/ $n(1)$ -C4. Целесообразность расчета двух последних величин обоснована в [10].

В [13] полученная выборка была дополнена данными, заимствованными из [7]. Однако сделать то же самое для величины $C_{ар}$, измеренной в этой работе, оказалось нельзя: анализ приведенных в [7] данных показал, что ошибка измерения этого параметра очень велика. Действительно, в [7] непосредственно измеряемые параметры состава — доля четвертичного углерода, входящего в ароматические циклы $C_{ар,ч}$ от $C_{об}$ и доля от $C_{об}$ углерода СН-групп в ароматических циклах $C_{ар,т}$, а $C_{ар} = C_{ар,ч} + C_{ар,т}$. Поскольку в этой работе измерена и доля водорода в

ароматических циклах от общего водорода образца, из приведенных данных можно вычислить величину $(H/C)_{ат}$ нефти. А именно, так как $C_{ар,т} = H_{ар} * (H/C)_{ат}$, то $(H/C)_{ат} = C_{ар,т}/H_{ар}$. Значения $(H/C)_{ат}$ вычислены для всех 41 приведенных в [7] проб. Наибольшая полученная величина составила 3.38 (образец № 34 таблицы в [7]), что очевидно бессмысленно (у газообразного бутана $(H/C)_{ат} = 2.50$, а в пробе зафиксировано $C_{ар} = 4.5\%$), наименьшая — 1.41 (образец № 9), что типично для смолисто-асфальтеновой части нефти с $C_{ар} \sim 50\%$, тогда как эта проба не выделяется по данному параметру на фоне прочих нефтей [8, 10] ($C_{ар} = 15.1\%$) и для пробы № 10 того же месторождения с $C_{ар} = 16.1\%$ ($(H/C)_{ат}$ в полтора раза больше (равно 2.21)). В целом, как известно, в нефтях величины $(H/C)_{ат}$ лежат в относительно узких пределах и значения > 2.0 не встречаются. Согласно же [7] $(H/C)_{ат} > 2.0$ более чем в половине изученных проб. Поскольку получить заметную ошибку измерения $H_{ар}$ практически нереально, из сказанного следует, что по крайней мере $C_{ар,т}$ измерено с ошибкой, в отдельных случаях превышающей 50 отн. %. Такая погрешность не может быть связана с ошибкой интегрирования. Следовательно, источником ошибки является какой-то недостаток использованной методики измерения. Установить, какой именно (ошибки в подборе длительности импульсов, качество импульсов, неудовлетворительная методика коррекции базовой линии и т. п.) по приведенным данным не представляется возможным. Но для целей данной работы использовать опубликованные в [7] результаты невозможно, так что итоговая выборка для всех параметров состава состояла из 99 проб.

Для характеристики распределений значений параметров состава в соответствии с [14, 15] вычислен следующий набор величин (табл. 1): среднее, медиана, среднеквадратичное отклонение (СКО), коэффициенты эксцентриситета и эксцесса, отношение среднего величины модуля отклонения от среднего к СКО а также в явном виде границы, в которые укладывается 50%, 80% и 90% значений. Для лучшего представления разброса относительно медианы там же приведены отношения и разности значений на границах 50-ти и 80-ти процентного диапазонов. Для детального представления вида распределений использованы графики, показывающие плотность распределения вероятности p_n [15, 16] (детальное описание см. также [10]):

$$p_n = n_n / (d_n \times N), \quad (1)$$

где n_n — число образцов со значениями параметра в пределах данного интервала, d_n — ширина интервала, N — общее число образцов в наборе.

Таблица 1. Численные характеристики распределения параметров состава нефтей Лено-Тунгусского НГБ

Численные характеристики	C_{ap}	$n(5+)$	$n(3)-C6$	$n(1)-C4$	$\Sigma n-Alk$	$\Sigma n-Alk/n(1)-C4$	$n(3)-C6/n(1)-C4$	
Среднее	9.13	7.54	2.64	3.91	20.16	5.34	0.68	
Медиана	884	755	2.32	3.38	19.53	5.50	0.69	
СКО	2.66	1.28	0.74	1.22	3.52	0.70	0.06	
Эксцентриситет	0.26	0.10	1.20	1.80	0.96	-0.88	-1.51	
Эксцесс	-0.31	5.96	1.08	4.18	0.72	0.93	7.39	
Ср. мод./СКО _b	0.80	0.61	0.83	0.79	0.83	0.80	0.71	
Границы 50%	От (a)	7.32	7.11	2.07	3.04	17.37	4.93	0.65
	До (b)	11.01	7.97	3.22	4.71	22.92	5.84	0.72
Границы 80%	От (c)	6.33	6.33	1.95	2.84	16.61	4.51	0.62
	До (d)	12.82	8.62	3.58	5.29	24.32	6.10	0.74
Границы 90%	От	5.41	5.67	1.86	2.72	16.12	4.28	0.60
	До	13.26	9.20	3.89	5.73	24.92	6.29	0.75
Наименьшее	2.94	2.89	1.72	2.59	14.56	2.96	0.37	
Наибольшее	16.40	13.20	5.18	9.45	31.51	6.62	0.87	
Отношения	b/a	1.51	1.12	1.56	1.55	1.32	1.18	1.10
	d/c	2.02	1.36	1.84	1.87	1.46	1.35	1.19
Разности	b-a	3.70	0.86	1.15	1.67	5.55	0.91	0.07
	d-c	6.48	2.29	1.63	2.46	7.70	1.59	0.12

^a Все выражаемые в процентах величины (среднее, медиана, СКО и т. д.) — от общего углерода образца.

^b Отношение среднего значения модуля отклонения от среднего к СКО [14, 15].

Результаты приведены на рис. 1 и рис. 2. Критические значения при проверке гипотезы о нормальном распределении значений параметра для $N = 99$ при уровне значимости 0.05 и 0.01 (в скобках) составили [14, 15]: эксцентриситет — 0.389 (0.567), эксцесс — верхнее — 0.77 (1.44) и нижнее — -0.65, (-0.82), отношение среднего величины модуля отклонения от среднего к СКО — верхнее — 0.835 (0.846) и нижнее — 0.765 (0.749).

По формальным численным критериям (табл. 1) гипотезе о нормальности не противоречит только распределение величины C_{ap} , чего не наблюдалось в обоих ранее изученных бассейнах. Однако из рис. 1 следует, что это распределение бимодально (первая мода — в интервале ~7.5–8.5%, вторая — 12–13%). Распределения прочих параметров далеки от нормального даже по формальным признакам, большинство из сильно асимметрично. Следовательно, для нефтей этого бассейна при статистическом анализе следует пользоваться непараметрическими методами [14–16] (см. также [8, 11].)

Рассматриваемый набор нефтей и газоконденсатов даже при столь обобщенной характеристике включает сильно отличающиеся по составу флю-

иды (табл. 1). Наибольшие различия наблюдаются по ароматичности: разница C_{ap} на границах 80-ти процентного интервала — двухкратная, а наибольшее значение превосходит наименьшее примерно в 5.5 раз. По общему содержанию n -алкильных структур отличия умеренные — отношение наибольшего значения к наименьшему около 2. Велика разница

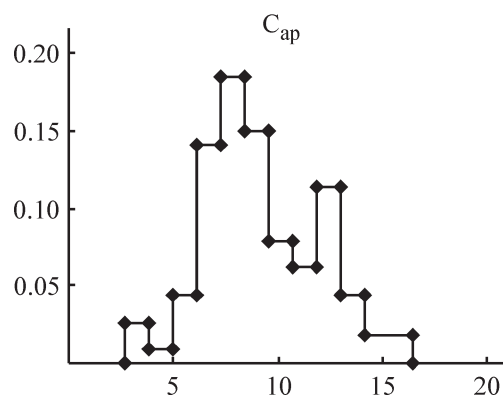


Рис. 1. График плотности распределения C_{ap} нефтей Лено-Тунгусского НГБ. По оси абсцисс оцифровка шкалы — в процентах от общего углерода (то же — на рис. 2).

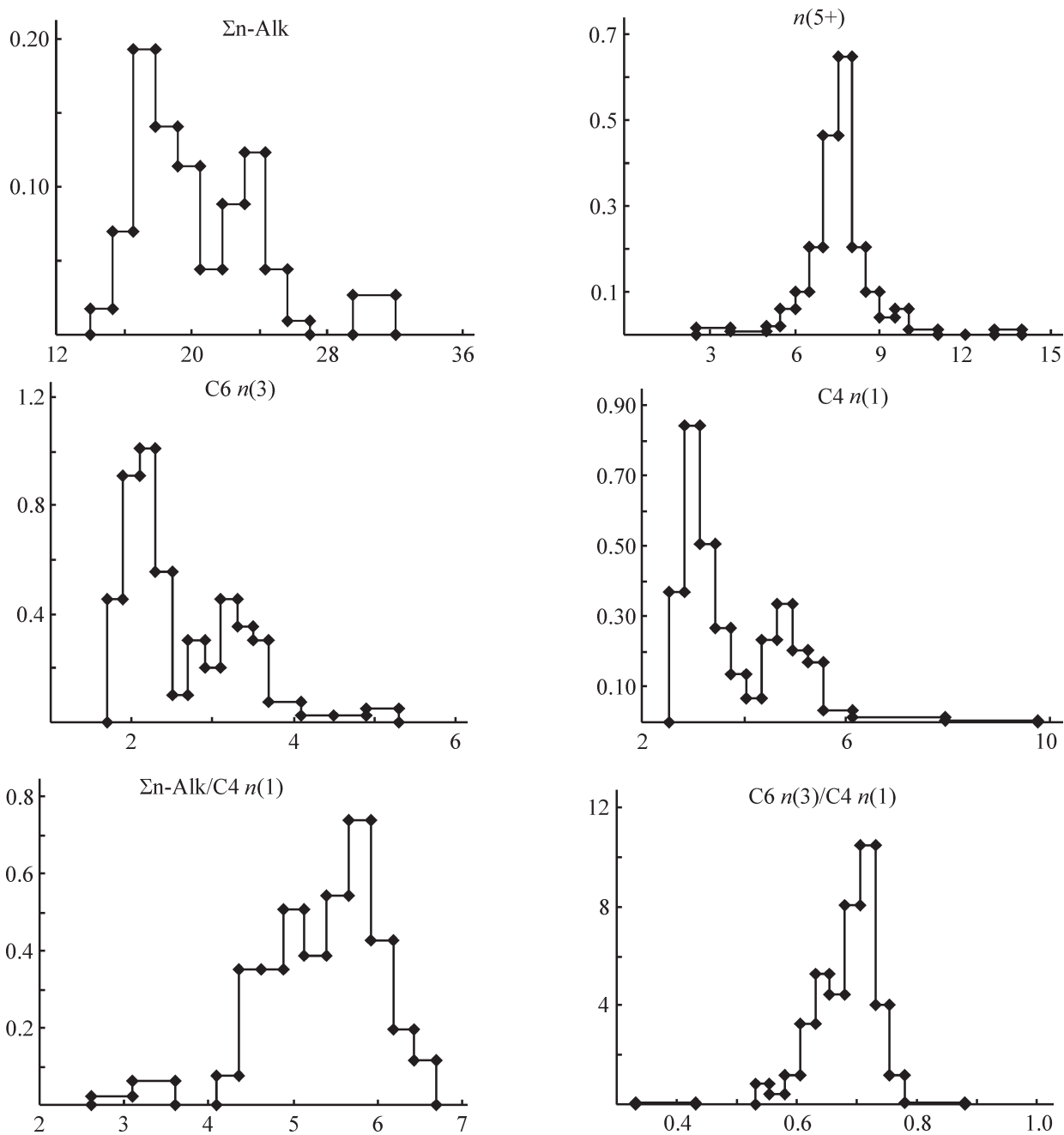


Рис. 2. График плотности распределения параметров, характеризующих *n*-алкильные структуры нефтей Лено-Тунгусского НГБ.

по параметру, характеризующему средние размеры *n*-алкильных структур [10].

Бимодальные распределения для нефтей Лено-Тунгусского НГБ оказались характерными для большей части величин, характеризующих состав по *n*-алкильным структурам (рис. 2). Кроме того, явно выделяются пробы, содержащие в основном низкокипящие компоненты (высокие значения $n(1)$ – C_4 при пониженных величинах $n(5+)$, $\Sigma n\text{-Alk}/n(1)$ – C_4 и $n(3)$ – $C_6/n(1)$ – C_4). Они попадают в «хвосты»

распределений. В остальном, в отличие от ранее изученных регионов [8, 10], «уникальные» по составу нефти по значениям отдельных параметров в Лено-Тунгусском бассейне не выделяются.

В целом по сравнению с нефтями Западной Сибири и Волго-Урала нефти рассматриваемого бассейна в первую очередь отличаются меньшей ароматичностью. Это видно уже при сравнении средних значений: медианы распределения параметра $C_{ар}$ нефтей Волго-Урала — 17.0, Западной

Сибири — 16.0, Лено-Тунгусского НГБ — вдвое меньше (8.84%). Основным максимум распределения лежит в области «хвостов» распределений двух других бассейнов.

Нефти Лено-Тунгусского НГБ в среднем несколько богаче *n*-алкильными структурами по сравнению с обоими ранее изученными бассейнами (медианы — 19.5%, 16.5% и 16.7%). При этом в нем отсутствуют флюиды с малым содержанием *n*-алкильных структур (наименьшее Σn -Alk составляет 14.5%, тогда как нижняя граница 50-ти процентного интервала для нефтей Волго-Урала — 13.7%, Западной Сибири — 15.2%).

Полученные данные позволяют провести сравнение состава нефтей двух крупнейших тектонических структур бассейна, в пределах которых сосредоточены основное число месторождений — Байкитской антеклизы и Непско-Ботуобинской антеклизы. Для сравнения распределений параметров состава использован критерий Манна–Уитни [15, 16]. Критические значения критерия Манна–Уитни при уровне значимости $P = 0.2 - 655$, $P = 0.05 - 580$, $P = 0.01 - 511$, $P = 0.001 - 428$, $P = 0.0001 - 356$, $P = 10^{-5} - 290$. Результаты расчетов вместе с величинами медиан распределений для нефтей каждой структуры приведены в табл. 2. Из них следует, что в нефтях Байкитской антеклизы существенно меньше ароматических соединений и больше линейных структур, причем линейные структуры в среднем имеют меньший размер. Из всех изученных регио-

Таблица 2. Сопоставление распределений параметров состава нефтей двух основных тектонических структур Лено-Тунгусского НГБ по критерию Манна–Уитни (КМН) и медианам

Параметр	КМН	Медианы**	
	БА–НБА*	БА	НБА
$S_{ар}$	<u>121</u>	7.22	9.73
$n(5+)$	688	7.38	7.54
$n(3)–C6$	81	3.38	2.15
$n(1)–C4$	87	5.02	3.10
Σn -Alk	53	23.82	17.80
Σn -Alk/ $n(1)–C4$	<u>143</u>	4.67	5.74
$n(3)–C6/n(1)–C4$	775	0.69	0.69

* БА — Байкитская антеклиза, НБА — Непско-Ботуобинская антеклиза. Подчеркиванием выделены величины, для которых значения параметра состава с высокой вероятностью меньше в первом члене пары, жирным шрифтом — во втором члене пары.

** Все выражаемые в процентах величины — от общего углерода образца.

нов нефти Байкитской антеклизы представляются наилучшими по качеству как сырье для производства удовлетворяющих современным стандартам моторных топлив. Возможно, для их переработки будет целесообразно специально адаптировать технологические схемы. Различия нефтей этих структур по стандартным геохимическим характеристикам, свидетельствующим о разном нефтематеринском веществе и, вероятно, разной обстановке в диагенезе, установлено в [5].

Заключение

Получено распределение измеряемых методом ЯМР ^{13}C характеристик структурно-группового состава нефтей Лено-Тунгусского бассейна. Показано, что все они достаточно далеки от нормального, многие — асимметричны и бимодальны. От нефтей Волго-Урала и Западной Сибири нефти отличаются намного меньшим содержанием ароматических соединений. Основным максимум распределения $S_{ар}$ лежит в области «хвостов» распределений двух других бассейнов. Среди нефтей бассейна отсутствуют флюиды с малым (менее 14 абс. %) содержанием *n*-алкильных структур. В пределах бассейна нефти Байкитской антеклизы и Непско-Ботуобинской антеклизы существенно отличаются по содержанию ароматических соединений и *n*-алкильных структур.

Работа выполнена при поддержке ООО «Хембридж». Выражаем благодарность Е.А. Бакай за помощь при выполнении работы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена при поддержке ООО «Хембридж».

Благодарности

Выражаем благодарность Е. А. Бакай за помощь при выполнении работы.

Сведения об авторах

Смирнов Михаил Борисович, д. х. н., в. н. с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1621-5324>
Ванюкова Наталья Андреевна, к. х. н., с. н. с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7588-829X>

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы

1. Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. Под ред. С.П. Максимова. В 2-х тт. М. «Недра». 1987. Т. 1. Европейская часть СССР. 358 с. Т. 2. Азиатская часть СССР. 303 с.
2. *Арефьев О. А., Забродина М. Н., Русинова Г. В., Петрова Ал. А.* Биометки нефтей Восточной Сибири // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 6. С. 488–504.
3. *Каширцев В. А., Конторович А. Э., Фили Р. П., Чалая О. Н., Зуева И. Н., Меметова Н. П.* Биомаркеры в нефтях восточных районов Сибирской платформы как индикаторы условий формирования нефтепроизводящих отложений // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 11. С. 1700–1710.
4. *Каширцев В. А.* Органическая геохимия нафтидов Сибирской платформы. Якутск. ЯФ Изд-ва СО РАН. 2003. 160 с.
5. *Конторович А. Э., Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Махнева Е. А.* Семейства верхнедокембрийских и кембрийских нефтей Сибирской платформы // Докл. РАН. 2000. № 1. С. 92–95.
6. *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.
7. *Кушнарёв Д. Ф., Афонина Т. В., Калабин Г. А., Преснова Р. Н., Богданова Н. И.* Исследование фрагментного состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 4. С. 435–443.
8. *Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А.* Закономерности распределения и степень взаимосвязи основных структурно-групповых параметров состава нефтей Западной Сибири по данным ЯМР // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 17–28.
<https://doi.org/10.7868/S0028242113060130>
9. *Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А.* Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Западной Сибири по данным ЯМР // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 360–370.
<https://doi.org/10.7868/S0028242114050098>
10. *Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А.* Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 473–486.
<https://doi.org/10.7868/S0028242115040127>
11. *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.
<https://doi.org/10.7868/S0028242116040158>
12. *Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А.* Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР 1H и ^{13}C // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 3. С. 269–277.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117010130>
13. *Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А.* Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР 1H // Нефтехимия. 2019. № 2. С. 129–135.
<https://doi.org/10.1134/S0028242119020175>
14. *Большев Л. Н., Смирнов Н. В.* Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
15. *Смирнов М. Б.* Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. М.: ИНХС РАН, 2013. 162 с. www.ips.ac.ru
16. *Орлов А. И.* Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: Издательство «Экзамен», 2007. 672 с.