

УДК 665.61+543.429.23+54.062+550.84

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТАВА НЕФТЕЙ СЕВЕРО-КАВКАЗСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАССЕЙНА ПО ДАННЫМ ЯМР ¹H

© 2022 г. М. Б. Смирнов*, Н. А. Ванюкова

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

** E-mail: m1952s@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 13.07.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

В результате изучения представительного набора нефтей Северного Кавказа (86 проб, 54 месторождения и разведочные площади) методом ЯМР ¹H впервые получены данные о структурно-групповом составе нефтей бассейна в целом. Представлены графики плотности распределения всех измеренных параметров состава. Показано, что распределение значений всех параметров отличается от нормального, из чего следует, что для обработки данных применимы только методы непараметрической статистики. В частности, следует оперировать не средними величинами и среднеквадратичными отклонениями, а медианами и доверительными интервалами для медиан (последние вычисляются по критерию знаков — см. [9, 10]). Установлено, что нефти Северного Кавказа содержат намного меньше ароматических соединений (как моно-, так и би-+полициклических), чем нефти Западной Сибири и Волго-Урала. По сравнению с нефтями Восточной Сибири в них несколько больше би-+полициклоароматических соединений. Одновременно на нефти Северного Кавказа приходится наибольшее содержание нормальных и монометилзамещенных алканов из всех четырех изученных бассейнов [1, 3, 7]. В пределах бассейна выделено три стратиграфических комплекса по составу нефтей. Первый — нефти коллекторов триаса и юры. Характеризуются наименьшим содержанием ароматических компонентов и наибольшим — нормальных и монометилзамещенных алканов. Второй комплекс — нефти меловых отложений, третий — палеогена и неогена. Содержание ароматических компонентов достоверно увеличивается снизу вверх по разрезу.

Ключевые слова: нефти Северного Кавказа; структурно-групповые параметры; состав нефтей; ЯМР ¹H

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-18, EDN: AWTYQN

Настоящая работа является продолжением серии публикаций, посвященных анализу состава нефтей основных нефтегазоносных бассейнов (НГБ) России и ближнего зарубежья методами ЯМР ¹H и ¹³C [1–7]. Конечная цель всей совокупности работ — получить корректные данные относительно обобщенного состава нефтей как минимум – северной Евразии. Причем, учитывая разнообразие предполагаемых для анализа НГБ, эти данные можно будет с приемлемым приближением распространить на все нефти планеты. Дело в том, что в современной геохимии нефти сложилось превратное представление о том, как следует описывать состав совокупности нефтей. Стандартно приводят средние значения параметров, их наибольшие и наименьшие значения. Иногда – среднеквадратичные отклонения (см., например,

[8]). Вместе с тем согласно основам математической статистики в части, касающейся обработки данных [9, 10] можно говорить о том, что состав любой достаточно многочисленной совокупности нефтей установлен по некоторому параметру, если получена либо функция распределения этого параметра, либо его функция плотности распределения. На сегодня подобные данные опубликованы только для содержания в нефтях серы [11]. Так что для всех изученных НГБ функции плотности распределения впервые были получены в рамках проводимой работы [1, 3, 6, 7].

Настоящая работа посвящена нефтям Северо-Кавказского НГБ. От ранее изученных [1–7] бассейн отличается радикально [12]. Промышленная нефтегазоносность НГБ установлена в разрезе от

нижнего триаса до неогена [12]. Диапазон глубин залегания коллекторов весьма широк: от нескольких сот метров до 6000 м. Также велик диапазон пластовых температур (20–180°C). В этом НГБ зафиксированы самые высокие для нефтяных залежей России пластовые температуры [12]. Нефтематеринские свиты региона изучаются по крайней мере с начала 1960-х гг. В обстоятельной работе на эту тему, в которой дан краткий обзор более ранних статей, установлено, что такие свиты распределены по возрасту пород от нижнего триаса до олигоцен-миоценовых [13]. Показано, что в большинстве свит кероген смешанного типа (II + III), в некоторых — II типа и III типа. Отмечено наличие примеси компонентов континентального происхождения (в большей или меньшей степени) в составе исходного органического вещества практически всех нефтематеринских свит [13].

Из работ, опубликованных ранее, удалось найти только одну, посвященную анализу состава нефтей Северного Предкавказья современными методами [14]. В ней на основании анализа состава ряда циклических биомаркеров 50 образцов нефтей 33 месторождений получены данные о характере нефтематеринских пород и типе исходного органического вещества (ОВ) для нефтеобразования. Рассмотрение проведено для всех основных комплексов региона от триаса до неогена. Установлено, что нефти — морского генезиса, хотя в отдельных залежах зафиксирована существенная примесь терригенного материала.

Экспериментальная часть

Проанализированные образцы — пробы нефтей из коллекции ИНХС РАН, отобранные в 1960–80-х гг. Исходя из принятой методики пробоподготовки [1] при структурно-групповом анализе об объектах изучения следует говорить как о суммарных фракциях C_{8+} или C_{9+} . Целесообразность такого ограничения обоснована в [1].

Спектры ПМР растворов нефтей в $CDCl_3$ (400 МГц) с концентрацией 250–350 мг/мл регистрировали при 313 К на спектрометре DRX-400 («Bruker», ФРГ) с пятимиллиметровым датчиком без вращения образца. Режимы регистрации: время сбора данных — 4 с, релаксационная задержка — 3 с, длительность импульса — 55°; 128–256 сканирований. Поправочные коэффициенты для всех аналитических групп сигналов, учитывающие их насыщение, измерены с погрешностью $\pm 1\%$ сопоставлением интегральных интенсивностей сигналов в спектрах, полученных без насыщения (релаксационная задержка — 20 с, длительность импульса — 70°)

и с насыщением (12 образцов, для каждого — по 3 спектра в каждом режиме). Поправочные коэффициенты определены отдельно для газоконденсатов и легких нефтей, «обычных» нефтей и нефтей с существенным уширением сигналов в спектрах ПМР. Поскольку величины химических сдвигов (ХС) при измерении от стандарта — тетраметилсилана сильно зависят от концентрации фракции в растворе, ее состава и температуры регистрации, отсчет ХС проводили от самого интенсивного сигнала, отвечающего резонансу CH_2 -групп в середине алкильных цепей, приняв для него $\delta = 1,280$ м.д.

Результаты и их обсуждение

Изучено 86 образцов нефтей 54-х месторождений и разведочных площадей (табл. 1), перекрывающих всю площадь бассейна. Представлены пробы из всех продуктивных комплексов: от нижнего триаса до неогена и из основных крупнейших тектонических структур (табл. 1) [12]. Диапазон глубин — 300–5800 м, пластовых температур ($T_{пл}$) — 20–180°C. Распределение изученных образцов нефтей по глубинам залегания и пластовым температурам (рис. 1) в достаточной степени соответствует их частоте встречаемости в НГБ [12].

Для всех образцов измерены следующие структурно-групповые параметры:

— H_γ — доля водорода CH_3 -групп, удаленных не менее чем на три $C-C$ -связи от ароматических колец, карбонильных групп или гетероатомов от общего водорода образца;

— H_β — доля водорода групп $-CH_2-$ и $-CH<$, β - и более далеких по отношению к тем же структурным единицам;

— H_α — доля водорода групп CH_3- , $-CH_2-$ и $-CH<$ в α -положении к ним же;

— $H_{ар}$ — доля водорода в ароматических циклах с разбиением на два диапазона:

— $H_{ар,1}$ — водород преимущественно в моноциклоароматических структурах,

— $H_{ар,2+}$ — водород преимущественно в би-+полициклоароматических структурах;

— $H_{дв}$ — доля водорода в изолированных двойных связях.

Кроме того, рассчитаны величины $H_{ар,2+}/H_{ар,1}$ и $H_\alpha/H_{ар}$ [1].

Для всех параметров вычислены средние характеристики распределений: среднее, медиана, среднеквадратичное отклонение (СКО), доверительный интервал для медианы (табл. 2). Рассчитаны значения простейших критериев, позволяющих отличать распределения от нормального: отношение среднего величины модуля отклонения от среднего

Таблица 1. Список изученных проб нефтей

№ п.п.	Месторождение	Скв.	Глубина, м.	Отдел, ярус, серия	Горизонт, свита, пласт	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
Индоло-Кубанский краевой прогиб						
1	Анастасьевско-Троицкое		Н.д.	N_1	гор. IV	64
2	Ахтырско-Бугундырское	228	1368–1419	Pg_3	гор. IV, майкопская	45
3	Ахтырско-Бугундырское	380	1044–1070	Pg_3	гор. II, майкопская	30
4	Ахтырско-Бугундырское	411	Н.д.	Pg_1	гор. VI, ильская	Н.д
5	Прасковейское	71	2598–2622	Pg_{1-2}	черкесская	Н.д
Адыгейский выступ						
6	Безводненское	27	3475–3480	J_2	пл. I, величаевская	Н.д
Прикумская зона поднятий						
7	Восточно-Безводненское	66	3103–3107	K_{1a}	пл. VIII	130
8	Восточно-Безводненское	230	3154–3157	K_{1a}	пл. IX	125
9	Восточно-Сухокумское	6	4832–4842	T_2		152
10	Култайское	3	3341–3346	J_2		140
11	Кухумское	6	4818–4822	T_{1o}		Н.д
12	Курган-Амурское	16	3468–3475	J_2	пл. II	Н.д
13	Курган-Амурское	17	3395–3402	K_{1a}	пл. XIII	140
14	Курган-Амурское	3	2720–2723	K_{1al}	пл. I	134
15	Майское	5	3752–3788	J_2	пл. II	148
16	Озек-Суат	51	3187–3183	K_{1a}	пл. XIII	143
17	Приграничное	3	3330–3335	J_2	пл. I	146
18	Приграничное	2	3158–3160	K_1	пл. IX	130
19	Пушкарское	4	3641–3658	T_{1o}		Н.д
20	Тюбинское	3	3877–3880	J_2	пл. VI	155
21	Урожайненское	50	3578–3597	J_{2bt-b}		150
22	Величаевское	13	3510–3520	P-T		145
23	Зимняя Ставка	41	3493–3514	T		145
24	Зимняя Ставка	37	3037–3095	K_1		130
25	Леваневское	6	3269–3274	K_1	пл. IX	133
26	Поварковское	1	3087–3090	K_1	пл. VIII	130
27	Солончаковое	37	4397–4421	T_1		155
28	Юбилейное	18	4487–4492	T_{1o}	оленекский	Н.д
29	Южная площадь	1	3365–3368	J_2		Н.д
30	Южная площадь	3	3228–3233	K_1	пл. IX	147
31	Камышовое	8	3271–3276	J_2	пл. V	140
32	Величаево-Колодезное	205	2849–2852	K_1	пл. IV	128
33	Величаево-Колодезное	212	2904–2909	K_1	пл. V	128
34	Величаево-Колодезное	106	3068–3076	K_1	пл. VIIa	130
35	Русский Хутор Северный	90	3487–3491	J_2		130
36	Русский Хутор Северный	57	3182–3186	K_1	пл. IX	126

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Месторождение	Скв.	Глубина, м.	Отдел, ярус, серия	Горизонт, свита, пласт	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
Терско-Каспийский Краевой прогиб. Сунженская антиклинальная зона						
37	Андреевское	1007	5730–5800	K _{2km}		180
38	Бенойское	43	2390–2410	K ₂		120
39	Карабулак-Ачалукское	93	2431–2449	K _{1a}		90
40	Карабулак-Ачалукское	89	1819–1834	K ₂		85
41	Октябрьское	57	3614–3666	N ₁	чокракский.	Н.д
42	Октябрьское	217	1970–1972	K ₂		Н.д
43	Октябрьское	231	4545–4578	K ₂		168
44	Октябрьское	147	903–904	N ₁		50
45	Хаянкорское	35	3250–3372	K ₂		148
46	Заманкульское	66	3754–3778	J _{3o}		130
47	Заманкульское	50	2985–3003	K _{1br-a}	гор. VII	119
Терско-Каспийский Краевой прогиб. Терская антиклинальная зона						
48	Ахловское	813	3076–3095	K _{2km}	II пачка	123
49	Брагунское	34	4302–4334	K ₂		160
50	Западно-Гудермесское	206	4855–4900	K ₂		175
51	Малгобек-Горское	128	2900–2920	Pg ₁		115
52	Малгобекская площадь	51/1	1181–1220	N _{1kr}	пл. XII-XIII	45
53	Минеральное	1	4808–5052	K ₂		187
54	Серноводское	12	2830–2860	K ₂	пачка II	100
55	Червлёное	9	5291–5391	K ₂		185
56	Эльдаровское	50	4146–4159	K ₂	пачка V	160
57	Старогрозненское	359	319–324	N ₁	чокракский.	24
58	Старогрозненское	721	4449–4522	K ₁		155
59	Старогрозненское	488	1847–1852	N ₁	чокракский	70
60	Старогрозненское	691	3831–3912	K ₂		143
61	Ястребиное	110	4884–4950	K _{1a}		Н.д
62	Горячеисточенское	112	5108–5165	K ₁		174
63	Горячеисточенское	114	4513–4590	K ₂		160
Восточная часть гряды Карпинского						
64	Оленековское	104	959–961	K _{1al}	пл. VIII	56
65	Тенгутинское	178	1132–1133	K _{1a}		56
66	Каспийское	100	2240–2278	J _{2b}		114
67	Каспийское	67	2283–2309	J _{2b}		112
68	Каспийское	70	2289–2294	J _{2b}		115
69	Каспийское	72	2297–2298	J _{2b}		108.5
70	Каспийское	73	2381	J _{2b}		100
71	Комсомольское	1	2800–2804	J _{2b}		130
72	Состинское	8	1824–1828	K _{1a}		90

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Месторождение	Скв.	Глубина, м.	Отдел, ярус, серия	Горизонт, свита, пласт	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
73	Состинское	9	1848–1850	K_{1a}		90
74	Состинское	3	1852–1854	K_{1a}		90
75	Баирское	3	1965–1972	K_{1a}		98–103
76	Баирское	7	1967–1975	K_{1a}		98–103
77	Баирское	5	1968–1976	K_{1a}		98–103
78	Курганное	406	2012–2015	K_{1a}		108
79	Курганное	379	2018–2025	K_{1a}		108
80	Курганное	336	2052–2052	K_{1nc}		120
81	Екатерининское	115	2218–2235	K_{1nc}		115
82	Надеждинское	127	2226–2239	K_{1a}		120
83	Дорожное	50	2244–2248	K_{1a}		115
84	Улан-Хольское	65	2162–2164	K_{1nc}		116–118
Неизвестно						
85	Стальское	8	3807–3815	J_{2bt-b}	пл. II	Н.д
86	Закумская площадь	1	3600–3625	T_{2a}		Н.д

к СКО, коэффициенты эксцентриситета и эксцесса [10, 15].

Следует отметить, что в отличие от ранее изученных бассейнов в большей части образцов нефтей НГБ (46 из 86-ти) содержание непредельных соединений — ниже предела обнаружения (0.002% $H_{дв}$ от общего водорода образца). Это соответствует ранее опубликованным данным, полученным методом жидкостной хроматографии высокого давления в комбинации с озонлизом [16]. Поэтому данные в табл. 2 для величины $H_{дв}$ столь неполные.

Из приведенных в табл. 2 величин, позволяющих оценивать отклонение распределения параметров состава от нормального, следует, что ни для одной из величин, измеренных в работе, распределение значе-

ний не соответствует нормальному закону. Детальное представление о характере распределения величин дают графики плотности их распределения, представленные на рис. 2, 3. Из приведенных графиков и данных табл. 2 следует, что многие распределения бимодальные и почти все — асимметричные. Следовательно, при статистической обработке данных о составе нефтей можно пользоваться только методами непараметрической статистики. В частности, информативными являются не величины среднего и среднеквадратичного отклонения, а медианы и доверительный интервал для медианы распределения, определяемый по критерию знаков [9, 10] (см. табл. 2).

Для сравнения состава нефтей Северо-Кавказского НГБ с ранее изученными (Волго-Уральский,

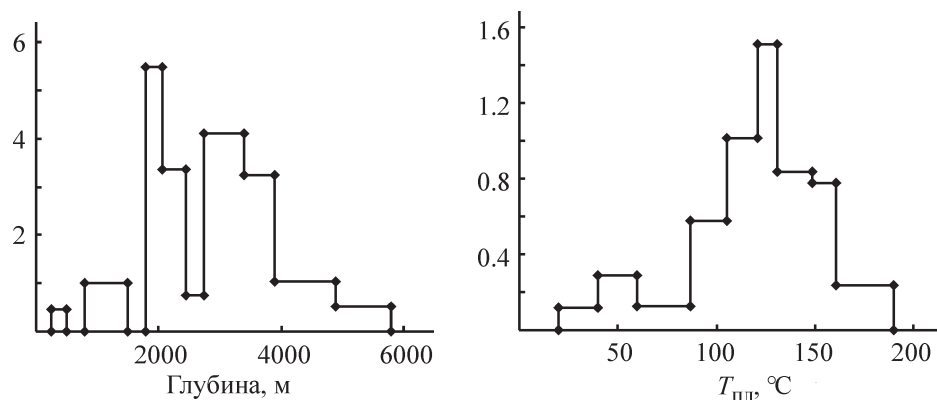


Рис. 1. Распределение изученных проб нефтей по глубинам залегания и пластовым температурам: графики плотности распределения параметров.

Таблица 2. Численные характеристики распределения параметров состава нефтей Северо-Кавказского НГБ*

	H_{ap}	$H_{дв}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	$H_{ap,2+}$	$H_{ap,1}$	$H_{ap,2+}/H_{ap,1}$	H_{α}/H_{ap}
Среднее	2.37		4.22	67.97	25.44	1.41	0.96	1.49	1.79
Медиана (М)	2.25		3.79	67.17	25.50	1.35	0.94	1.46	1.76
СКО	0.95		1.75	4.92	3.31	0.59	0.39	0.29	0.20
М, доверит. интервал (0.05)									
от	2.10		3.59	66.1	24.2	1.22	0.85	1.38	1.74
до	2.37		4.23	69.9	26.1	1.50	1.04	1.54	1.78
Эксцентриситет	0.52		0.67	-0.52	2.66	0.61	0.29	-0.34	2.87
Эксцесс	0.32		-0.10	0.87	27.40	1.35	-1.22	6.57	26.98
размах/СКО	4.96		4.49	5.04	7.54	5.33	4.45	7.14	7.71
Ср. мод/СКО _а	0.78		0.80	0.83	0.69	0.76	0.82	0.73	0.62
50%									
От (а)	1.75	<0.002	3.16	64.29	23.42	1.06	0.65	1.30	1.70
До (b)	2.96	<0,002	5.30	72.31	27.14	1.74	1.24	1.65	1.83
80%									
От (с)	1.20		1.93	62.74	21.91	0.69	0.47	1.23	1.61
До (d)	3.61		6.85	73.53	28.36	2.20	1.46	1.86	1.99
90%									
От	0.92		1.83	61.32	21.47	0.48	0.39	1.12	1.56
До	3.94		7.68	75.18	29.57	2.41	1.57	1.98	2.06
Наименьшее	0.67	<0.002	1.45	51.42	20.50	0.25	0.28	0.24	1.43
Наибольшее	5.40	0.006	9.32	76.22	45.44	3.40	2.00	2.32	2.98
Отношения									
b/a	1.69		1.68	1.12	1.16	1.64	1.92	1.27	1.08
d/c	3.02		3.55	1.17	1.29	3.18	3.10	1.51	1.23
Разности									
b-a	1.21		2.14	8.02	3.73	0.68	0.59	0.35	0.14
d-c	2.41		4.92	10.79	6.45	1.50	0.99	0.63	0.38

* Жирным шрифтом выделены величины, отвечающие уровню значимости отклонения параметра от того, что должно быть при нормальном распределении менее 0.01; жирный подчеркнутый курсив — от 0.01 до 0.05.

Западно-Сибирский и Восточно-Сибирский НГБ) [1, 3, 6] использован непараметрический критерий Манна–Уитни, показывающий вероятность того, что два распределения одинаковы (а также какое из них сдвинуто в сторону больших значений) [9, 10]. Результаты представлены в табл. 3. Чтобы наглядно представить, какой имеется сдвиг между распределениями при разных значениях уровня значимости различий между ними по критерию Манна–Уитни, на рис. 4 приведены графики плотности распределения трех пар параметров с уровнями значимости разницы порядка 10^{-6} , 10^{-12} и 10^{-21} .

Из данных табл. 3 следует, что нефти Северо-Кавказского НГБ отличаются от нефтей Волго-Урала и Западной Сибири в первую очередь по содержанию ароматических соединений. На Се-

верном Кавказе в нефтях существенно меньше как моноциклоароматических соединений, так и би-+полициклоароматических. Причем (см. параметр $H_{ap,2+}/H_{ap,1}$) по соотношению между моно- и би-+полициклической ароматикой нефти Северного Кавказа выделяются на фоне нефтей трех других НГБ: доля би-+полициклической ароматики от всей ароматики нефтей в них достоверно больше. Исходя из сдвига распределения величины H_{α}/H_{ap} , характеризующего главным образом степень замещения ароматических циклов, заместителей этих циклов в нефтях Северного Кавказа меньше. В нефтях Восточной Сибири общее содержание ароматики не очень существенно отличается от нефтей Северного Кавказа. При этом содержание би-+полициклоароматических соединений достоверно меньше. Веро-

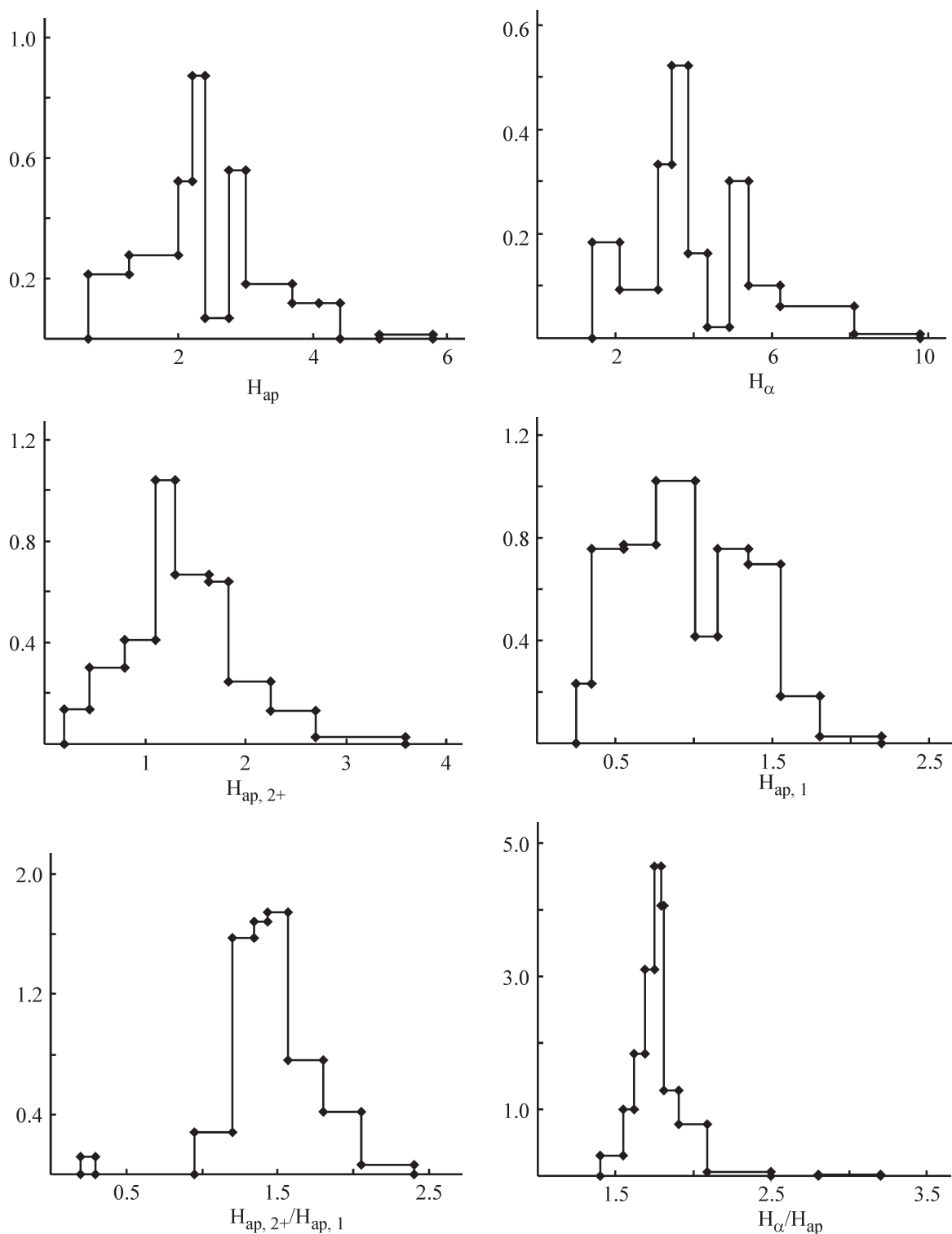
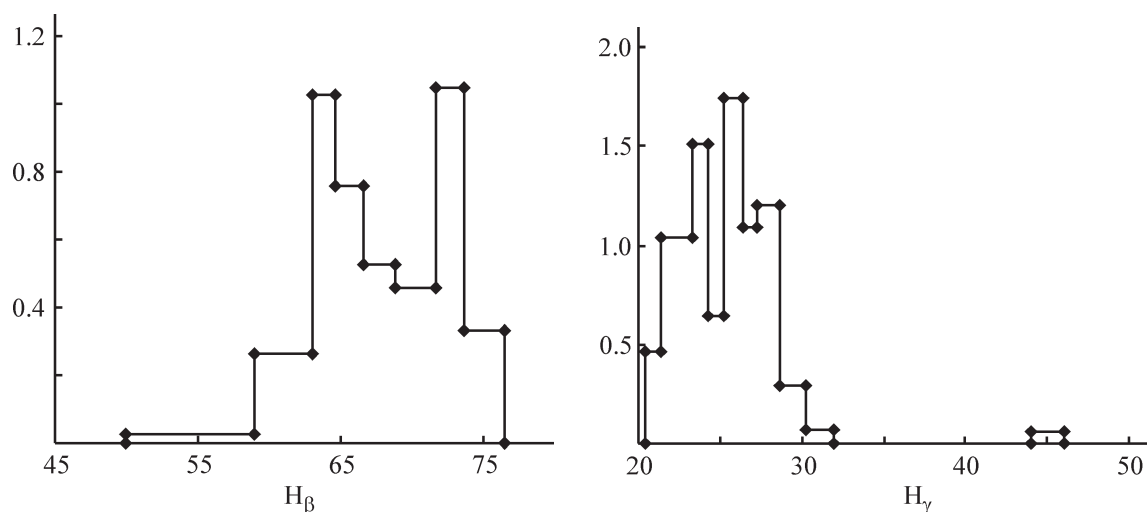


Рис. 2. Графики плотности распределения параметров, характеризующих ароматические компоненты нефтей.

ятно, последнее связано с тем, что среди изученных флюидов Восточной Сибири было немало газоконденсатов, которых практически нет в выборке по Северному Кавказу.

По параметрам, характеризующим насыщенные фрагменты молекул (H_{β} и H_{γ}) также наблюдается

большое отличие нефтей Сев. Кавказа от прочих изученных. Исключение — одинаковые распределения H_{γ} с нефтями Зап. Сибири. Большее значение H_{β} при меньшем H_{γ} характерно для нефтей, в которых большую долю составляют нормальные и монометилзамещенные алканы.

Рис. 3. Графики плотности распределения величин H_β и H_γ .Таблица 3. Сравнение состава нефтей Северо-Кавказского и ранее изученных НГБ [1, 3, 6] по критерию Манна–Уитни [10]³

НГБ		N_{ap}	N_α	N_β	N_γ	$N_{ap,2+}$	$N_{ap,1}$	$N_{ap,2+}/N_{ap,1}$	N_α/N_{ap}
Западная Сибирь	U ¹	1208	1041	1096	3051	1665	833	1033	1859
Волго-Урал	УЗ. ²	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$7.3 \cdot 10^{-12}$	$3.2 \cdot 10^{-12}$	0.26	$6.4 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
	U	1358	677	976	5075	2440	608	1376	1152
	УЗ. ²	$6.6 \cdot 10^{-22}$	$6.0 \cdot 10^{-26}$	$37 \cdot 10^{-24}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-16}$	$2.3 \cdot 10^{-26}$	$8.5 \cdot 10^{-22}$	$4.1 \cdot 10^{-23}$
Восточная Сибирь	U	3342	3047	1878	1246	2638	3888	863	212
	УЗ. ²	0.012	0.001	$50 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.31	$2.7 \cdot 10^{-17}$	$2.0 \cdot 10^{-22}$

¹ U — значение критерия Манна-Уитни.

² УЗ. — уровень значимости разницы между распределениями.

³ Жирным шрифтом выделены случаи, когда меньшее значение параметра — для Северо-Кавказского НГБ.

Ранее [14] на территории Северного Предкавказья были выделены следующие группы нефтей. Первая — в отложениях триаса, юры и нижнего мела. Они отличаются высокой катагенной преобразованностью; образованы из мелководного морского ОВ с возможным привнесом (до 20%) континентального ОВ и генерация проходила в глинах. Вторая — верхнемеловые нефти, а также нефти кайнозойских отложений Терско-Сунженской зоны. Они катагенно зрелые, «типично морские, генерированные в глинах» [14]. Последняя — кайнозойские нефти Западно-Кубанского прогиба. Катагенно менее зрелые, морские, генерированные в глинах. То есть основные отличия между ранее выделенными группами нефтей — в степени катагенной зрелости. При этом доказательств того, что нефти четко разбиваются на указанные группы, в [14] нет.

Проведенный нами анализ данных показал иное разбиение нефтей на группы по содержанию аро-

матических соединений и алканов (нормального строения и монометилзамещенных). Четко выделяются три группы: из коллекторов триаса и юры, из отложений мела (верхнего и нижнего — вместе) и кайнозойские нефти. Разделение на группы основано на значениях медиан измеренных параметров состава нефтей и их доверительных интервалов, полученных по критерию знаков (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует, что разницы между тремя выделенными группами нет только по величине $N_{ap,2+}/N_{ap,1}$, а также по N_γ для пары мел — кайнозой и N_α/N_{ap} для пары мел — триас+юра. Содержание ароматических соединений монотонно возрастает с уменьшением возраста коллекторов, так что разница медиан общего содержания ароматики (примерно пропорциональная разнице по параметру N_{ap}) между крайними по возрасту группами — приблизительно трехкратная. Причем отношение медиан распределений групп нефтей Т-Ю и Рг-Н

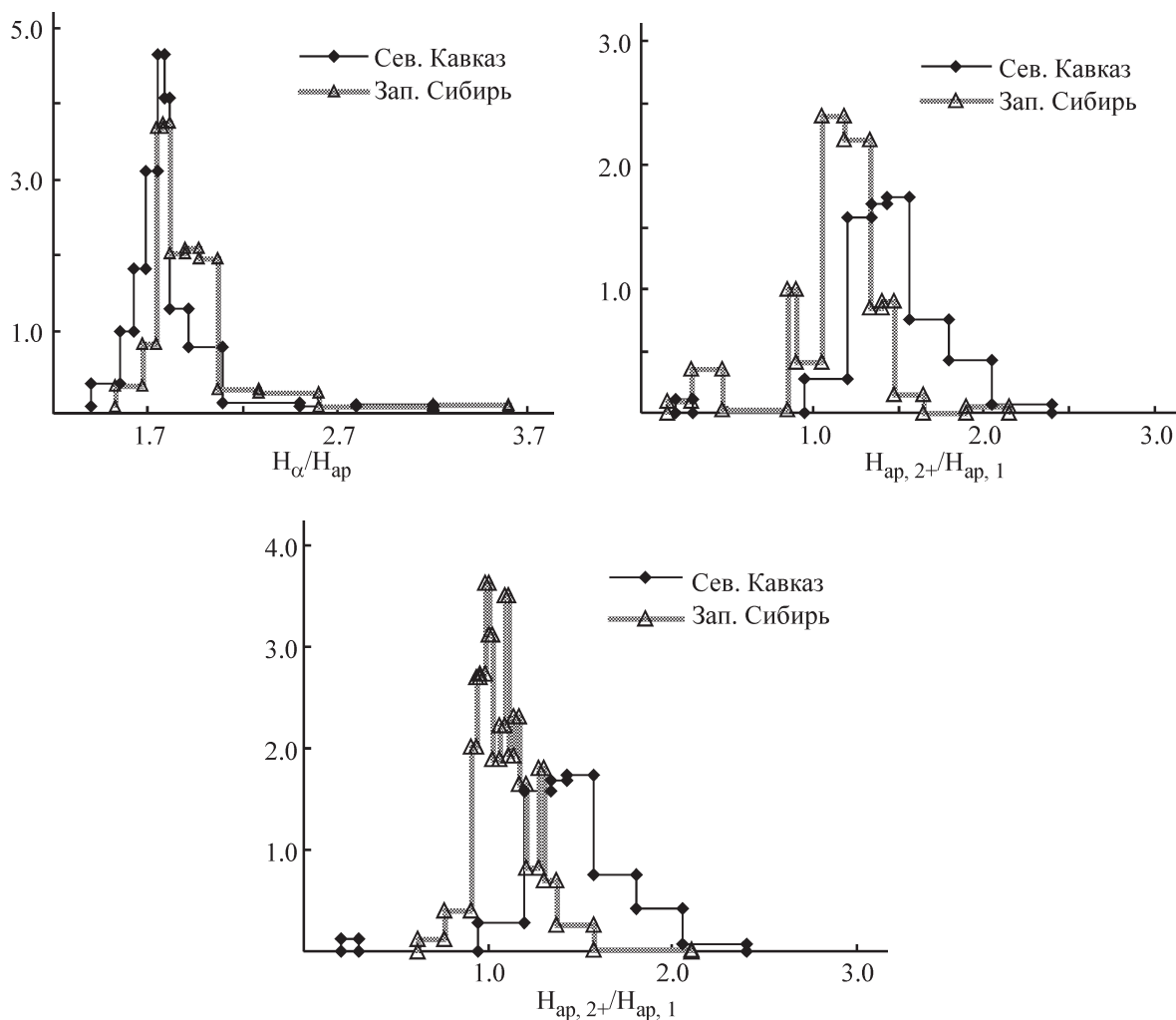


Рис. 4. Сравнение графиков плотности распределения пар параметров, между которыми уровень значимости разницы в распределениях по критерию Манна–Уитни составляет порядка 10^{-6} , 10^{-12} и 10^{-21} (см. табл. 3).

для параметров H_{ap} , $H_{ap,2+}$ и $H_{ap,1}$ близки (2.8, 2.7 и 3.0 соответственно). Четко фиксируется большее содержание нормальных и монометилзамещенных алканов в нефтях триаса и юры (величины H_{β} и H_{γ} , см. выше). Ранее о подобном комплексе различий между нефтями по их составу не сообщалось.

Малое содержание нормальных и монометилзамещенных алканов в кайнозойских нефтях обусловлено биодеградацией [14] (а также собственные данные, полученные методом ХМС). Однако чем обусловлено высокое содержание указанных алканов (а в нефтях Западной Сибири и Волго-Урала, если отбросить одну уникальную по составу нефть, наибольшее значение H_{β} меньше нижней границы доверительного интервала медианы для нефтей триаса — юры), неясно. Возможно, отмеченная ранее примесь терригенного материнского вещества существенно больше указанной в [14] (там — до 20%).

Что касается объяснения причин разницы в содержании ароматических соединений (как между НГБ, так и между стратиграфическими комплексами в пределах Северного Кавказа), то тут можно высказать лишь предположения, причем в весьма обобщенном виде. Один возможный вариант — разница в исходном ОВ. Но что это за разница — неизвестно. Второй — разница в условиях генерации нефти (например, разница в доступном для гидрирования или блокировки дегидрирования водороде в породах). Говорить что-либо более определенное невозможно, поскольку о возможных путях образования ароматических компонентов в нефтях мало что на сегодня известно. Например, стандартное представление о дегидрировании насыщенных аналогов как одном из основных путей образования ароматики представляется весьма сомнительным, поскольку соответствия между, например, нафталинами и декалинами в нефтях ни разу не было зафиксировано.

Таблица 4. Разница состава нефтей в коллекторах трех возрастных диапазонов

Возраст *	Параметр	H_{ap}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	$H_{ap. 2+}$	$H_{ap. 1}$	$H_{ap. 2+}/H_{ap. 1}$	H_{α}/H_{ap}
Т–J (26)	Среднее	1.52	2.69	73.0	22.8	0.93	0.59	1.56	1.83
	Медиана (М)	1.33	2.49	73.0	22.7	0.84	0.51	1.52	1.77
	М. доверит. интервал (0.05)	1.12	1.90	72.3	22.0	0.68	0.45	1.36	1.66
		1.76	3.21	73.6	23.8	1.12	0.66	1.73	1.88
	Наименьшее	0.67	1.45	64.2	20.5	0.35	0.28	0.97	1.44
	Наибольшее	4.36	7.71	76.2	25.4	2.58	1.78	2.04	2.98
К (49)	Среднее	2.50	4.38	66.6	26.6	1.46	1.04	1.43	1.75
	Медиана (М)	2.34	4.06	66.2	26.5	1.43	0.99	1.38	1.75
	М. доверит. интервал (0.05)	2.22	3.78	65.4	25.7	1.28	0.94	1.32	1.71
		2.78	4.92	67.7	27.2	1.55	1.16	1.50	1.76
	Наименьшее	1.29	1.85	51.4	20.9	0.25	0.52	0.24	1.43
	Наибольшее	3.89	7.39	74.7	45.4	2.43	1.49	2.32	2.06
Pg–N (11)	Среднее	3.83	7.13	62.4	26.7	2.33	1.50	1.55	1.87
	Медиана (М)	3.81	6.92	63.5	26.0	2.23	1.50	1.52	1.83
	М. доверит. интервал (0.05)	3.08	5.8	59.9	25.3	1.79	1.29	1.41	1.76
		4.33	8.0	64.5	27.3	2.62	1.61	1.58	1.98
	Наименьшее	2.79	5.07	53.9	25.0	1.67	1.12	1.39	1.73
	Наибольшее	5.40	9.32	67.2	31.3	3.40	2.00	1.87	2.02

* В скобках – число образцов в группе; жирным шрифтом выделены доверительные интервалы, не перекрывающиеся с доверительными интервалами для коллекторов других возрастных диапазонов.

Заключение

В результате изучения представительного набора нефтей Северного Кавказа (86 проб, 54 месторождения и разведочные площади) методом ЯМР 1H впервые получены данные о структурно-групповом составе нефтей бассейна в целом. Представлены графики плотности распределения всех измеренных параметров состава. Показано, что распределения значений всех параметров отличается от нормального, из чего следует, что для обработки данных применимы только методы непараметрической статистики. В частности, следует оперировать не средними величинами и среднеквадратичными отклонениями, а медианами и доверительными интервалами для медиан (последние вычисляются по критерию знаков — см. [9, 10]). Установлено, что нефти Северного Кавказа содержат намного меньше ароматических соединений (как моно-, так и би-+полициклических), чем нефти Западной Сибири и Волго-Урала. По сравнению с нефтями Восточной Сибири в них несколько больше би-+полициклоароматических соединений. Одновременно в нефтях Северного Кавказа наибольшее содержание нормальных и монометилзамещенных алканов из всех

четырёх изученных бассейнов [1, 3, 7]. В пределах бассейна выделено три стратиграфических комплекса по составу нефтей. Первый — нефти коллекторов триаса и юры. Характеризуются наименьшим содержанием ароматических компонентов и наибольшим — нормальных и монометилзамещенных алканов. Второй комплекс — нефти меловых отложений, третий — палеогена и неогена. Содержание ароматических компонентов достоверно увеличивается снизу вверх по разрезу.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Выражаем благодарность докт. геол.-мин. наук, проф. Г. Н. Гордадзе, сотруднику НИ Университета нефти и газа имени Губкина, за помощь в проведении работы.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Смирнов Михаил Борисович, д.х.н., в.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8067-7358>
Ванюкова Наталья Андреевна, к.х.н., ст.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7588-829X>

Список литературы

- 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>
[Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Distribution and interrelation of the main structural-group composition parameters of Western Siberia crude oils according to NMR data // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. N 1. P. 16–27. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060133>].
- 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>
[Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Relations between the main structural-group composition parameters of Western Siberia crude oils according to NMR data // Petrol. Chemistry 2014. V. 54. N 5. P. 355–365. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050090>].
- 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>
[Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Distribution patterns of main structural-group parameters of crude oils from the Volga-Ural oil and gas basin crude oils according to NMR data // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. N 8. P. 618–631. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060122>].
- 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>
[Smirnov M. B., Vanyukova N. A., Poludetkina E. N. Correlation of basic ^1H and ^{13}C NMR-measurable structural-group parameters of crude oils of the Volga-Ural oil and gas basin // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. N 7. P. 552–561. <https://doi.org/10.1134/S096554411607015X>].
- 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>
[Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Correlation between main structural group parameters of crude oils of the Volga-Ural oil and gas basin by ^1H and ^{13}C NMR data // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 5. P. 380–388. <https://doi.org/10.1134/S0965544117010133>].
- 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>
[Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Distribution patterns of main structural group parameters of crude oils from the Lena-Tunguska oil-and-gas basin by ^1H NMR data // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. N 2. P. 135–142. <https://doi.org/10.1134/S0965544119020178>].
- Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР ^{13}C // Петролеомика. 2021. Т. 1. № 1. С. 36–41.
<https://doi.org/10.7868/S0028242113060130>.
- 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.
- Орлов А. И. Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: «Экзамен». 2007. 672 с.
- Смирнов М. Б. Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. М.: ИИХС РАН, 2013. 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part3.pdf
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир. 1981. 501 с.
- Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. Под ред. С. П. Максимова. В 2-х тт. М. «Недра», 1987. Т. 2. Азиатская часть СССР. 303 с.
- Баженова О. К., Фадеева Н. П., Петриченко Ю. А., Сулова Э. Ю. Закономерности нефтеобразования в осадочных бассейнах Кавказско-Скифского региона // Экологический вестник учебных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2004. С. 5–14.
- Воробьева Н. С., Земскова З. К., Русинова Г. В., Петров Ал. А. Биометки нефтей Предкавказья // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 4. С. 291–309 [Vorob'yeva N. S., Zemskova Z. K., Rusinova G. V., Petrov A. A. Biomarkers of Ciscaucasian crude oils // Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. N 4. P. 271–290.
- Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М.: Наука. 1983. 416 с.
- Frolov E. B., Smirnov M. B., Melikhov V. A., Vanyukova N. A. Olefins of radiogenic origin in crude oils // Org. Geochem. 1998. V. 29. N 1–3. P. 409–420.