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 ¹³С

© 2023 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 27.05.2022 После доработки 11.10.2022 Принята к публикации 31.01.2023

Методом ЯМР ¹³С изучен представительный набор нефтей Северного Кавказа (86 проб, 54 месторождения и разведочные площади). Впервые получены данные о распределении углерода по основным структурным фрагментам молекул нефтей всего бассейна. На осноании графиков плотности распределения всех измеренных параметров состава установлено, что распределения значений почти всех параметров би- или полимодальное. Лишь у величины Σn -Alk/C₄ n(1) оно унимодально, но все равно не является нормальным.. С применением метода непараметрической статистики показано, что в нефтях Северного Кавказа намного меньше ароматических соединений, чем в нефтях Западной Сибири и Волго-Урала. Содержание же, н-алкильных структур наибольшее из всех четырех изученных бассейнов, включая Восточно-Сибирский бассейн. Подтверждено ранее сделанное по данным ЯМР 1Н выделение в пределах бассейна трех стратиграфических комплексов по составу нефтей: первый комплекс — нефти коллекторов триаса и юры, второй — нефти меловых отложений, третий — палеогена и неогена. Выявлена разница в генезисе нефтей между тектоническими структурами, примыкающими к Главному Кавказскому хребту (Терская и Сунженская антиклинальные зоны Терско-Каспийского краевого прогиба Индоло-Кубанский прогиб) с теми, что находятся на северо-востоке бассейна и примыкают к Каспийскому морю (Восточная часть гряды Карпинского, Прикумская зона поднятий). Первая группа нефтей — нефть морского генезиса с примесью терригенного материала; вторая — нефть терригенного генезиса. Тем самым полученные ранее существовавшие представления о генезисе нефтей Северного Предкавказья радикально меняются.

Ключевые слова: Северо-Кавказский бассейн; состав нефтей Северного Кавказа; стратиграфические комплексы; ЯМР ¹³С; нефти морского генезиса; нефти терригенного генезиса; районирование нефтей Северного Кавказа

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-82; EDN: HXVUOE

Общая цель проекта, частью которого является данная работа, состоит в том, чтобы впервые корректно с научных позиций [1–3] 1 получить представление о составе нефтей в целом хотя бы на структурно-групповом уровне. Для этого последовательно проводится анализ методами ЯМР ¹Н и ¹³С нефтей нефтегазоносных бассейнов (НГБ) России и ближнего зарубежья. На настоящий момент опубликованы данные по нефтям Западной и Восточной Сибири, а также Волго-Урала [4–10]. В последней вышедшей работе [11] приведены данные о составе нефтей Северного Кавказа, полученные методом ЯМР ¹Н. Эти данные требуют пересмотра

ранее сложившейся точки зрения на районирование нефтей НГБ [12]. А именно, установлено, что нефти трех основных стратиграфических комплексов бассейна (триас-юра, мел, палеоген-неоген) достоверно отличаются по составу. Показано, что нефти Северного Кавказа существенно отличаются от нефтей Западной Сибири и Волго-Урала. В целом же помимо работы [12] изучению состава нефтей Северного Кавказа посвящена еще только одна публикация [13], где рассмотрены исключительно нефти западной части региона. Нефтематеринские свиты региона описаны в [14], причем практически во всех установлено наличие примеси компонентов

континентального происхождения в составе исходного органического вещества (ОВ).

Цель настоящей работы — изучение состав нефтей Северо-Кавказского НГБ методом ЯМР ¹³С по методике, описанной в [4], и на базе полученных данных дополнить ранее сделанные выводы и проверить заключение о морском генезисе всех нефтей бассейна [12].

Экспериментальная часть

Были проанализированы те же образцы нефтей и газоконденсатов, что в [11]. 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 [4], при структурно-групповом анализе об объектах изучения следует говорить как о суммарных фракциях C_{8+} или C_{9+} . Целесообразность такого ограничения обоснована в [4].

Спектры ЯМР 13 С растворов нефтей в CDCl₃ (\sim 1:1 v/v) регистрировали при 313 K на спектрометре DRX-400 («Вruker», ФРГ; 400 МГц по 1 Н) с пятимиллиметровым датчиком без вращения образца. Условия регистрации спектров, способы отсчета величин химических сдвигов и их обработки те же, что в [4].

Результаты и их обсуждение

Изучено 86 образцов нефтей 54-х месторождений и разведочных площадей (список — см. [11]), перекрывающих всю площадь бассейна. Представлены пробы из всех продуктивных комплексов: от нижнего триаса до неогена и из основных крупнейших тектонических структур [15]. Диапазон глубин — 300-5800 м, пластовых температур ($T_{\text{пласта}}$) — $20-180^{\circ}$ С. Распределение изученных образцов нефтей по глубинам залегания и пластовым температурам в достаточной степени соответствует их частоте встречаемости в НГБ [15] (см. также [11]).

Для всех образцов измерены и рассчитаны следующие структурно-групповые параметры (в % от общего углерода образца C_{o6}):

- C_{ap} доля углерода в ароматических циклах; n(1)-C4 доля углерода в концевых метильных группах μ -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 CH₂-группах цепей, начиная с C-5, удаленных от любого заместителя не менее чем на 3 С—С-связи (—ССС—С*—ССС—);

— Σn -Alk — общая доля углерода в n-алкильных фрагментах цепей; методика расчета описана в [4]);

 $-- \Sigma n$ -Alk/n(1)-C₄.

Целесообразность расчета двух последних величин обоснована в [4].

Поскольку даже грубые оценки показали, что распределения значений рассматриваемых в работе параметров состава далеки он нормального (табл. 1 — значения эксцентриситета и эксцесса), для обработки данных использовали только аппарат непараметрической статистики. В частности, вместо средних значений рассчитывали медианы, а вместо среднеквадратичного отклонения — доверительные интервалы для медиан (расчет по критерию знаков [2, 3]). Все обобщенные значения приведены в табл. 1.

Графики плотности распределения, которые в наилучшей степени характеризуют количественный состав нефтей НГБ, приведены на рис. 1. Из графика для Сар следует, что несмотря на то, что величины эксцентриситета и эксцесса не противоречат гипотезе о нормальном распределении величины, это распределение таковым не является, поскольку на графике выделяются минимум три максимума. Полимодальное распределение наблюдается и для величины n(5+). Два параметра — $C_6 n(3)$ и Σn -Alk имеют бимодальное распределение, причем две группы, на которые распадается изученный массив, по величине Σn -Alk не перекрываются между собой. Распределение Σn -Alk/n(1)-C₄ унимодально, но согласно табл. 1 существенно отличается от нормального.

Нефти Северо-Кавказского НГБ сопоставлены по составу с нефтями ранее изученных бассейнов: Волго-Уральского, Западно-Сибирского и Восточно-Сибирского [4, 6, 10]. Для этого использован непараметрический критерий Манна—Уитни, который показывает вероятность того, что два распределения одинаковы (а также какое из них сдвинуто в сторону больших значений) [9, 10]. Результаты представлены в табл. 2.

Отличия от Западно-Сибирского и Волго-Уральского бассейнов с наблюдаются по всем измеренным параметрам. Нефти Северного Кавказа намного менее ароматические при существенно большем содержании *н*-алкильных структур.

Представление относительно общего сдвига значений параметров состава между нефтями четырех изученных НГБ дает табл. 3. Доверительные интервалы при уровне значимости 0.05 не перекрываются по всем параметрам для нефтей Северного Кавказа с нефтями Западной Сибири и Волго-Урала. С нефтями Восточной Сибири разницы нет по содержанию ароматического углерода. По параметрам, характе-

Таблица 1. Численные характеристи	ки распреде	ления параг	метров сост	ава нефтей	Северо-Кав	зказского НГБ*

Величины		C _{ap}	n(5+)	$C_6 n(3)$	C ₄ n(1)	Σ <i>n</i> -Alk	Σn -Alk/ C ₄ $n(1)$
Медиана (M)		8.9	17.9	3.8	4.2	34.1	7.6
М, доверит. интервал $(0.05)**$	ОТ	8.4	13.6	3.3	3.9	26.8	7.4
	до	9.4	19.4	3.9	4.3	35.4	7.8
Эксцентриситет		0.35	-0.36	-0.64	-0.13	-0.48	-0.55
Эксцесс		-0.13	-1.77	0.74	1.93	-1.31	2.72
50%	от (а)	6.9	11.0	2.7	3.5	22.9	6.9
	до (b)	11.3	21.5	4.0	4.5	39.0	8.5
80%	от (с)	4.9	9.7	2.2	2.8	20.6	6.2
	до (d)	14.1	23.7	4.5	5.2	40.9	9.2
90%	ОТ	3.82	8.2	1.93	2.55	18.0	5.9
	до	15.3	24.5	4.7	5.6	41.5	9.5
Наименьшее	Наименьшее		1.43	0.65	1.28	5.9	2.97
Наибольшее		19.4	26.2	5.6	7.0	49.1	10.3
Отношения	b/a	1.65	1.96	1.47	1.30	1.71	1.23
	d/c	2.88	2.43	2.00	1.84	1.99	1.49
Разности	b-a	4.44	10.5	1.30	1.03	16.1	1.56
	d-c	9.20	13.9	2.24	2.37	20.3	3.04

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

ризующим n-алкильные структуры, разница велика для всех, кроме C_4 n(1). Для этого же параметра согласно данным табл. 2 уровень значимости разницы между нефтями Восточной Сибири и Северного Кавказа больше максимально рассматриваемого как граничный для принятия вывода о наличии разницы между нефтями. В целом по содержанию аромати-

ческих компонентов полученная картина близка к наблюдаемой по данным ЯМР 1 H [11].

Ранее [12] в пределах Северо-Кавказского НГБ были выделены три группы нефтей. Первая — в отложениях триаса, юры и нижнего мела; эти нефти отличает высокая катагенная преобразованность и они образованы из мелководного морского ОВ с

Таблица 2. Сравнение состава нефтей Северо-Кавказского и ранее изученных НГБ [4, 6, 10] по критерию Манна–Уитни [2]**

НГБ		C _{ap} , %	n(5+)	C ₆ n(3)	C ₄ n(1)	Σ <i>n</i> -Alk	Σn -Alk/C ₄ $n(1)$
Зап. Сибирь	U*	1201	870	1270	1572	1044	982
	уровень значимости	2.2·10-11	4.3 · 10 - 14	$7.7 \cdot 10^{11}$	1.4.10-8	1.2·10-12	3.7·10 ⁻¹³
Волго-Урал	U	1074	1308	1373	1511	1191	2897
	уровень значимости	1.4·10-11	3.4·10-2	8.0-10-22	5.0.10-21	6.9-10-23	1.8 · 10-13
Вост. Сибирь	U	4257	470	1911	3610	1221	334
	уровень значимости	1.00	2.2·10-20	8.3 · 10-10	7.6·10-2	1.3 · 10-14	1.8·10-21

^{*} U — значение критерия Манна-Уитни.

^{**} М, доверит. интервал (0.05) — доверительный интервал медианы распределения. То же — в остальных таблицах.

^{**} Жирным шрифтом выделены случаи, когда меньшее значение параметра — для Северо-Кавказского НГБ.

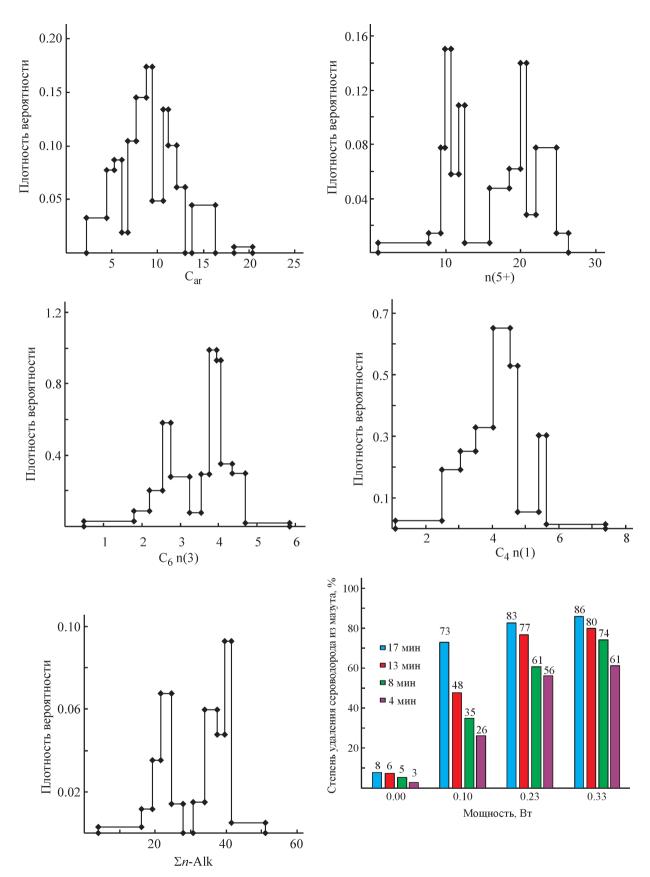


Рис. 1. Графики плотности распределения всех шести изученных параметров для нефтей Северо-Кавказского НГБ.

НГБ	Параметр	C _{ap} , %	n(5+)	C ₆ n(3)	C ₄ n(1)	Σ <i>n</i> -Alk	Σn -Alk/ C ₄ $n(1)$
Зап. Сибирь	Ma	15.8	7.7	1.92	2.75	16.7	6.1
	доверит. интервал ^б	14.2	7.3	1.84	2.65	15.9	5.9
		16.8	8.1	2.09	2.87	18.1	6.3
Волго-Урал	Ma	17.0	7.8	1.87	2.46	16.5	6.5
	доверит. интерал ^б	16.3	7.3	1.75	2.34	15.3	6.4
		17.7	8.3	2.05	2.60	17.1	6.6
Вост. Сибирь	Ma	8.8	7.6	2.32	3.38	19.5	5.5
	доверит. интервал ^b	8.0	7.4	2.21	3.21	18.1	5.2
		9.5	7.7	2.55	3.71	20.2	5.6
Сев. Кавказ	Ma	8.9	17.9	3.78	4.20	34.1	7.6
	доверит. интервал ^б	8.4	13.6	3.25	<u>3.91</u>	26.8	7.4
		9.4	19.4	3.87	4.32	35.4	7.8

Таблица 3. Сравнение состава нефтей Северо-Кавказского и ранее изученных НГБ [4, 6, 10] по величинам медиан и их доверительных интервалов

возможным привносом (до 20%) континентального ОВ. Генерация проходила в глинах. Вторая группа — нефти верхнего мела, а также кайнозойских отложений Терско-Сунженской зоны; они катагенно зрелые, «типично морские, генерированные в глинах» [12]. Последняя группа — 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.

Анализ состава нефтей методом ЯМР ¹Н дал иное разделение на три группы [11]: 1) нефти из коллекторов триаса и юры; для них характерно минимальное содержание ароматики, причем как моно-, так и би- + полициклической; 2) нефти из меловых отложений; 3 нефти из палеогеновый и неогеновых уровней. Содержание ароматики растет с уменьшением возраста коллектора. В нефтях триаса и юры, кроме того, повышено содержание нормальных и монозамещенных алканов.

Из данных ЯМР 13 С следует, что по содержанию ароматических компонентов (точнее — по величине C_{ap}) нефти Северного Кавказа разбиваются на те же группы, что и по данным ЯМР 1 Н: триас + юра, мел (и нижний, и верхний вместе) и палеоген + неоген, что просматривается уже на графике плотности вероятности C_{ap} (рис. 1, верхний левый). На графике имеются три перекрывающихся максимума с границами: менее 6.5%, 6.5 — 13.3% и более 13.3%.

Из 26 проб первой группы в первый максимум на графике попало 19 и 7 — во второй. Вторая группа целиком в пределах второго максимума, кроме одного образца. Из третей группы 10 из 11 — в третьем максимуме, 1 — во втором.

Аналогичное разбиение нефтей на те же три группы следует и из данных табл. 4. При этом разница значений медиан, выходящая за границы их доверительных интервалов, наблюдается и почти для всех μ -алкильных структур.

Однако на графике плотности вероятности суммы н-алкильных фрагментов (рис. 1, нижний левый) картина иная. На нем четко видны два не перекрывающихся максимума с границей в диапазоне 27.9–30.8%. Анализ имеющихся данных показал, что попадание в первый или второй максимум определяется, в первую очередь, не возрастом вмещающих пород залежи, а тектонической структурой, в пределах которой она расположена. Первый максимум — нефти месторождений тектонических структур, непосредственно прилегающий к Главному Кавказскому хребту (Индоло-Кубанский краевой прогиб, Сунжкнская и Терская антиклинальные зоны Терско-Каспийского краевого прогиба; районирование — по [15]). Второй максимум — область на северо-востоке НГБ, примыкающая к Каспийскому морю (Восточная часть гряды Карпинского, Прикумская зона поднятий [15]). Только один образец во втором максимуме из 51 — из Адыгейского выступа,

а М — медиана

⁶ Доверительный интервал для медианы при уровне значимости 0.05. Первая строка — нижняя граница интервала, вторая — верхняя. Для Северного Кавказа жирным шрифтом выделены доверительные интервалы, отличающиеся от всех трех ранее изученных НГБ; жирным подчеркнутым отличающиеся от Западной Сибири и Волго-Урала.

Возраст *	Параметр	C _{ap} , %	n(5+)	C ₆ n(3)	C ₄ n(1)	Σ <i>n</i> -Alk	Σn -Alk/ C ₄ $n(1)$
Т–Ј (26 проб)	медиана (М)	5.47	22.3	4.16	4.65	40.1	8.8
	М, доверит. интервал	4.66	20.7	3.94	4.24	39.1	7.7
	(0.05)	6.33	23.6	4.50	5.06	40.3	9.0
	мин.	2.35	11.5	2.67	3.12	22.8	7.1
	макс	16.2	26.2	5.61	6.23	49.1	10.3
К (49 проб)	медиана (М)	9.30	16.5	3.59	4.19	32.3	7.5
	М, доверит. интервал	8.9	11.8	3.06	3.9	24.2	6.9
	(0.05)	10.2	17.8	3.79	4.34	34.1	7.6
	мин.	5.14	1.43	1.84	2.58	17.7	2.97
	макс	15.12	24.64	4.45	7.0	41.5	9.4
Pg-N (11 проб)	медиана (М)	14.3	10.2	2.23	2.62	19.3	7.2
	М, доверит. интервал	12.7	6.0	1.3	2.1	12.5	6.1
	(0.05)	15.7	11.1	2.6	3.0	22.3	7.6
	мин.	10.8	2.22	0.65	1.28	5.9	4.62
	макс	19.4	14.2	2.67	3.12	25.6	8.2

Таблица 4. Разница состава нефтей в коллекторах трех возрастных диапазонов

Жирным шрифтом выделены доверительные интервалы, не перекрывающиеся с доверительными интервалами для коллекторов других возрастных диапазонов.

из юрских отложений. При этом определенная разница есть и по возрасту коллекторов. Все нефти из отложений неогена, палеогена и верхнего мела попали в первый максимум (меньшие значения Σn -Alk). Во втором же максимуме — все нефти триаса, юры и большая часть — нижнего мела. Хотя 8 проб из отложений нижнего мела — в первом максимуме, так что разделение нефтей в первую очередь идет именно региональная.

Большая разница по общему содержанию н-алкильных структур (первый максимум — Σn -Alk \approx 23%, второй — около 40%) свидетельствует в пользу того, что нефти из первого максимума морского генезиса (возможно — с некоторой примесью континентального вещества), а из второго — терригенного, что противоречит данным [12]. Для проверки этой гипотезы, во-первых, непосредственно сопоставлены распределения значений Σn -Alk обоих максимумов с тем, что наблюдалось в Западно-Сибирском и Волго-Уральском НГБ (рис. 2). Из литературы известно, что основная часть нефтей Волго-Урала, все нефти Широтного Приобья и часть прочих нефтей Западной Сибири (исключение нефти тюменской свиты) имеют морской генезис [16-22]. Основные максимумы у кривых плотности распределения величины Σn-Alk в нефтях Волго-Урала и Западной Сибири лежат в области 14–16% (первые максимумы на рис. 2). С первым максимумом для нефтей Северного Кавказа (21.5–24.5%) совпадают второй максимум для нефтей Западной Сибири (24–25%) и третий — для нефтей Волго-Урала (24–26%) (рис. 2). Со вторым максимумом для Северо-Кавказских нефтей (40–42%) совпадает

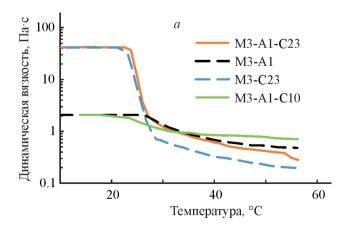


Рис. 2. Сопоставление графиков плотности распределения двух максимумов Σn-Alk нефтей Северо-Кав-казского НГБ с нефтями Западно-Сибирского и Волго-Уральского НГБ.

только последний максимум для нефтей Западной Сибири (37–40.5%).

Исходя из сказанного, данные, представленные на рис. 2, можно интерпретировать следующим образом. Первые максимумы для Волго-Уральского и Западно-Сибирского НГБ образуют нефти чисто морского генезиса. Второй максимум для нефтей Северного Кавказа и последний — для Западной Сибири — терригенные нефти. Тогда первый максимум на графике для Северо-Кавказских нефтей отвечает нефтям, исходное вещество для которых имело смешанный генезис, причем терригенное вещество играло подчиненную роль. Относительно нефтей из первого максимума аналогичные результаты для нефтей Индоло-Кубанского прогиба были получены в [13], где проведен детальный хромато-масс-спектральный анализ ряда проб. Таким образом, получаем, что нефти из тектонических структур, прилегающих к Главному Кавказскому хребту (Индоло-Кубанский прогиб, Терская и Сунженская антиклинальные зоны Терско-Каспийского краевого прогиба) имеют преимущественно морской генезис, но с выраженной примесью терригенного материала. Нефти же из северо-восточной части НГБ (Восточная часть гряды Карпинского, Прикумская зона поднятий) — терригенные. Полученный результат существенно меняет представления о геохимии нефтей Северного Предкавказья.

Заключение

Методом ЯМР ¹³С впервые получены данные о распределении углерода по основным структурным фрагментам молекул нефтей бассейна в целом (86 проб, 54 месторождения и разведочные площади). Показано, что распределения значений почти всех параметров би- или полимодальны, кроме величины Σn -Alk/C₄ n(1), где оно унимодально, но все равно отличается от нормального. Поэтому для обработки были применены методы непараметрической статистики, при которой оперируют не средними величинами и среднеквадратичными отклонениями, а медианами и доверительными интервалами для медиан. Установлено, что в нефтях Северного Кавказа намного меньше ароматических соединений, чем нефти Западной Сибири и Волго-Урала, но и намного больше *н*-алкильных структур (из всех четырех изученных бассейнов [4, 5, 10]). Подтверждено ранее сделанное по данным ЯМР 1Н [11] выделение в пределах бассейна трех стратиграфических комплексов по составу нефтей: нефти коллекторов триаса и юры, характеризующиеся наименьшим содержанием ароматических

компонентов и наибольшим — нормальных и монометилзамещенных алканов; нефти меловых отложений; нефти палеогена и неогена. Содержание ароматических компонентов достоверно увеличивается снизу вверх по разрезу. Установлена разница в генезисе нефтей между тектоническими структурами, примыкающими к Главному Кавказскому хребту (Индоло-Кубанский прогиб, Терская и Сунженская антиклинальные зоны Терско-Каспийского краевого прогиба) и структурами, расположенными на северо-востоке бассейна и примыкающими к Каспийскому морю (Восточная часть гряды Карпинского, Прикумская зона поднятий). Первая группа нефтей морского генезиса с примесью терригенного материала; вторая — терригенного генезиса. Этот результат радикально меняет существовавшие ранее представления о генезисе нефтей Северного Предкавказья [12, 14].

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Благодарности

Выражаем благодарность профессору Университета нефти и газа им. И. П. Γ убкина Γ . Н. Гордадзе 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. ИНХС РАН

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1621-5324

Ванюкова Наталья Андреевна, к. х. н., с. н. с. ИНХС РАН

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7588-829X

Список литературы

- 1. *Орлов А. И.* Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: «Экзамен», 2007. 672 с.
- 2. *Смирнов М. Б.* Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. 2013. М: ИНХС РАН. 162 с. http://www.

- ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part1.pdf; *part4.pdf.
- Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
 Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности рас-
- пределения 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 accoding to

NMR data // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. N 1. P. 16–27.

https://doi.org/10.1134/S0965544113060].

- 5. 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 accoding to NMR data // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. N 5. P. 355–365. https://doi.org/10.1134/S0965544114050].
- 6. 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 accoding to NMR data // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55 N 8. P. 618—631. https://doi.org/10.1134/S0965544115060].
- 7. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А., Полудеткина Е. Н. Взаимосвязи основных измеряемых методами ЯМР ¹Н и ¹³С 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 ¹³C 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/S0965544116070].
- 8. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР ¹Н и ¹³С // 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 ¹³C NMR data // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. N 5. P. 380–388. https://doi.org/10.1134/S096544117010].
- 9. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР ¹Н // 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 data // Petrol. Chemistry. 2019 V. 59. N 2. P. 135–142. https://doi.org/10.1134/S09665544119020].
- Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР ¹³С // Петролеомика. 2021. № 1. С. 36–41. https://doi.org/10.1134/S0965544121060104
- 11. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Северо-Кавказского НГБ по даням ЯМР ¹Н // Петролеомика. 2022.Т. 2. № 1. С. 18–29. https://doi.org/10.1134/S0965544122060020 [Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Distribution patterns of main structural-group parameters of crude oils from the north caucasus oil-and-gas basin according to ¹³C NMR data // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. N 1. P. 74–81. https://doi.org/10.1134/S09655441]23020068].
- 12. *Воробьева Н. С., Земскова З. К., Русинова Г. В., Петров Ал. А.* Биометки нефтей Предкавказья // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 4. С. 291–309.
- 13. Обласов Н. В., Гончаров И. В., Дердуга А. В., Куницина А. В. Генетические типы нефтей Восточной части Крымско-Кавказского региона // Геохимия. 2020. № 11. С. 1129–1150. https://doi.org/10.31857/S0016752520110096
- 14. Баженова О. К, Фадеева Н. П., Петриченко Ю. А., Суслова Э. Ю. Закономерности нефтеобразования в осадочных бассейнах Кавказско-Скифского региона // Экологический вестник учебных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2004. С. 5–14.
- 15. Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. Под ред. С.П. Максимова. В 2-х тт. Т. 2. Азиатская часть СССР. М.: Недра, 1987. 303 с.
- 16. Сурков В. С., Трофимук В. Е., Андрусевич С. А. и др. Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири: Вып. 2. Западно-Сибирский бассейн. Новосибирск. ОИГГМ, СНИИГГиМС, 1994. 201 с.
- 17. *Гончаров И. В.* Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 181 с.
- 18. *Максимов С. П., Дикенштейн Г. Х., Золотов А. Н.* Геология нефти и газа Восточно-Европейской платформы. М.: Недра, 1990. 274 с.

- 19. Ларочкина И. А. Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории республики Татарстан. Казань: ООО ПФ «Гарт», 2008. 210 с.
- 20. Смирнов М. Б., Фадеева Н. П., Ванюкова Н. А. Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров // Геохимия. 2021. Т. 66. № 5. С. 436–449.
- 21. Арефьев О. А., Забродина М. Н., Русинова Г. В., Петров Ал. А. Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтехимия. 1994. Т. 34. N 6. С. 483–502.
- 22. *Воробьева Н. С., Земскова З. К., Пунанов В. Г., Русинова Г. В., Петров Ал. А.* Биометки нефтей Западной Сибири // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 5. С. 405–419.