

УДК 665.61+543.429.23+54.062,550.84

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

© 2024 г. М. Б. Смирнов¹, Н. А. Ванюкова^{1,*}¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

* E-mail m1952s@yandex.ru

Поступила в редакцию: 13.06.2023

После доработки: 16.11.2023

Принята к публикации: 27.02.2024

Методом ЯМР ¹H изучен представительный набор нефтей Тимано-Печорского НГБ (75 образцов нефтей и газоконденсатов из 51 месторождения) и получены данные о структурно-групповом составе нефтей бассейна. Установлено, что распределения значений всех параметров далеки от нормального, так что для обработки данных можно использовать только методы непараметрической статистики. Среди нефтей Тимано-Печорского НГБ есть залежи с аномально высоким содержанием непредельных соединений радиогенной природы. Наибольшая их концентрация соответствует дозе облучения не менее 11 МГрей. В целом нефти Тимано-Печорского НГБ отличаются от изученных ранее (нефти Западно-Сибирского, Восточно-Сибирского, Волго-Уральского и Северо-Кавказского НГБ) в первую очередь по содержанию моноароматических компонентов. Нефти Тимано-Печорского НГБ занимают промежуточное положение между нефтями Западной Сибири и Волго-Урала с одной стороны и нефтями Восточной Сибири и Северного Кавказа с другой. По сравнению с нефтями второй группы в них в целом намного больше ароматических соединений. По содержанию же би- + полициклоароматических компонент нефти Тимано-Печорского НГБ близки к нефтям Западной Сибири и Волго-Урала. Все крупные тектонические структуры по составу нефтей объединены в четыре группы: первая — Варандей-Адзвинская зона + Хорейвейская и Косью-Роговская впадины, вторая — Ижма-Печорская синеклиза + Верхне-Печорская впадина, третья — Печоро-Кожвинский авлакоген, последняя — Восточно-Тиманский мегавал.

Ключевые слова: геохимия нефти; Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн; структурно-групповой анализ; ЯМР ¹H; радиолиз нефтей

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-3; EDN: VIIUYU

В течение ряда лет нами проводится комплексная работа по анализу обобщенного (структурно-группового) состава нефтей методами ЯМР ¹H и ¹³C [1–9]. Рассмотрение представительного набора нефтей, существенно отличающихся по всем параметрам друг от друга, нефтегазоносных бассейнов (НГБ) должно предоставить возможность с удовлетворительным приближением распространить полученные данные на нефти в целом. Отличительной особенностью всех работ этой серии является то, что впервые использован корректный математический аппарат для описания состава множества нефтей — построение кривых плотности распределения всех изучаемых параметров состава (подробнее на эту тему см. [8]). Кроме того, для изучения особенностей состава нефтей разных групп в пределах одного

бассейна, а также для сравнения состава нефтей разных НГБ впервые использован аппарат непараметрической статистики (критерий Манна–Уитни), который позволяет корректно сравнивать любые совокупности данных вне зависимости от характера их распределения [10–12].

Для достижения общей цели работы необходимо получать данные о нефтях минимум пяти-шести НГБ. В настоящей работе рассмотрен состав нефтей Тимано-Печорского НГБ по данным ЯМР ¹H.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проанализированные образцы — пробы нефтей из коллекции ИНХС РАН, отобранные в 1960–80-х гг. и образцы, предоставленные д.г.-м.н.

Д. А. Бушневым (Институт геологии Коми НЦ УрО, Сыктывкар). Методика пробоподготовки [1] при структурно-групповом анализе такова, что 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 ± 1 отн. % сравнением интегральных интенсивностей сигналов в спектрах, полученных без насыщения (релаксационная задержка — 20 с, длительность импульса — 70°) и с насыщением (12 образцов, для каждого — по три 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

Тимано-Печорский НГБ расположен в северо-восточной части Европейской платформы и прилегающими с северо-востока Предуральским и Предпайхойским краевыми прогибами. Общая мощность осадочного чехла колеблется от нескольких сот метров (Тиманский мегавал) до 10–12 км в Предуральском прогибе. В осадочном чехле представлены отложения палеозоя, мезозоя и кайнозоя; нефтяные залежи найдены в комплексах от ордовикско-нижнедевонских до триасовых [13–15].

В работе изучено 75 образцов нефтей и газоконденсатов из 51 месторождения. Два образца отобраны в соседнем регионе (в Баренцевом море). Диапазон глубин залежей — от 25 до 4300 м. Пластовые температуры — от +6 до $\approx 100^\circ C$. Список изученных образцов приведен в табл. 1.

Данные о составе нефтей Тимано-Печорского НГБ представлены в ряде работ [16–20]. Для нефтей верхнего девона установлено наличие достоверной связи между окислительно-восстановительным

потенциалом среды осадконакопления (параметр Pr/Ph) и общим содержанием ароматических компонентов (величины H_{ap} , C_{ap}) [20]. Выделено несколько групп нефтей по составу биомаркеров. В связи с этим представляет интерес рассмотрение состава нефтей НГБ в целом корректными статистическими методами и сравнение их с составом нефтей ранее изученных НГБ.

Во всех образцах измерены следующие структурно-групповые характеристики:

— 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_{ap} — доля водорода в ароматических циклах с разбиением на два диапазона:

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

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

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

Кроме того, рассчитаны величины $H_{ap,2+}/H_{ap,1}$ и H_α/H_{ap} [1].

Для всех параметров состава рассчитаны средние характеристики распределений: среднее, медиана, доверительный интервал для медианы (табл. 2). Вычислены значения простейших критериев, позволяющих отличать распределения от нормального: отношение среднего величины модуля отклонения от среднего к СКО, коэффициенты эксцентриситета и эксцесса [11, 12]. Кроме того, приведены интервалы значений, в которые укладывается 50%, 80% и 90% всех величин для каждого параметра.

Первая особенность нефтей Тимано-Печорского НГБ — наличие среди них залежей с аномально высоким содержанием непредельных соединений. В пробе, полученной с обнажения 7 на р. Чуть на их долю приходится более 30% ($H_{дв} = 0.55\%$ от $H_{об}$). Такое содержание непредельных соответствует дозе облучения не менее 11 МГрей [21], чего в других изученных НГБ не наблюдалось [1, 3, 6, 8]. При оценке дозы учитывали долю концевых двойных связей и двойных связей винилиденовых структур от общего содержания $H_{дв}$. Опираясь на эти данные с учетом изложенного в [21] принято, что современное состояние нефти таково, что в ней сохранилось не более 80% непредельных компонент от образовавшихся при радиолитизе. Наибольшее значение $H_{дв}$ среди

Таблица 1. Изученные пробы нефтей Тимано-Печорского НГБ

№ п.п.	Месторождение	Скв.	Глубина, м.	Возраст коллектора
Варандей-Адзвинская структурная зона. Вал Сорокина				
1	Варандейское	5	1346–1352	T ₁
2	Варандейское	2	4204–4327	S–D ₁
3	Наульское	52	2302–2311	C _{1v}
4	Северо-Сорокинское	103	1236–1251	T ₁
5	Торавейское	30	1014–1062	T ₂
6	Торавейское	24	1600–1630	P _{1ar}
7	Южно-Торавейское	35	1362–1377	T ₁
8	Южно-Торавейское	31	1548–1577	P _{1ar}
9	Южно-Торавейское	31	—	D _{3fm}
Варандей-Адзвинская структурная зона. Сарембо-Лекейгинский вал				
10	Медынское	3	—	D _{3f2}
11	Медынское	32	—	D _{3f2-3}
12	Тобойское	35	—	D _{3sm+br}
Верхнепечорская впадина				
13	Вуктыльское	53	3396–3420	C _{2m}
Ижма-Печорская синеклиза				
14	Верхнее-Омринское	176	938–942	D _{2gv}
15	Верхнее-Омринское	89	942–947	D _{3psh}
16	Джьерское	118	1552–1573	D _{3psh}
17	Джьерское	100	1507–1518	D _{2st}
18	Западно-Тэбукское	63	1362–1377	D _{3f1}
19	Западно-Тэбукское	14	1887–1893	D _{2ef}
20	Западно-Тэбукское	35	1893–1901	D _{2af}
21	Западно-Тэбукское	281	—	D _{3fm}
22	Мичаюское	582	—	P _{2kz}
23	Нибель	115	920–923	D _{2gv}
24	Нижнее-Омринское	675	—	D _{3f1}
25	Нижнее-Омринское	337	999–1007	D _{3psh}
26	Нижнее-Омринское	57	1106–1112	D _{2ef}
27	Нижнее-Омринское	345	945–962	D _{2gv}
28	Пашнинское	48	639–648	P _{2u}
29	Пашнинское	69/2	—	P _{1ku}
30	Пашнинское	83	—	D _{3fm}
31	Пашнинское	57	—	D _{3psh}
32	Пашнинское	140	—	D _{2gv}
33	Пашнинское	50	—	D _{2ef}
34	Аресское	1	—	D _{3fm1}
35	Верхневольвинское	15	—	D _{3dm}
36	Восточно-Савиноборское	11	—	D _{3fm}
37	Восточно-Савиноборское	1-Б	—	—

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Месторождение	Скв.	Глубина, м.	Возраст коллектора
38	Лузское	325	—	—
39	Низевое	102—	—	D _{3dm}
40	Низевое	1	—	D _{3dm}
41	Северо-Савиноборское	100	—	D _{3dzt}
42	Северо-Аресское	11	—	D _{3f3}
43	Северо-Аресское	102	—	D _{3fm1}
44	Северо-Ираельское	50	—	D _{3fm}
45	Турьшевское	72	—	D _{3fm1}
46	Макарьельская	1	—	D _{3f3}
47	Щельяюрское	113	—	D _{3dm}
48	Щельяюрское	13	—	D _{3f2-3}
49	Южно-Низевое	4	—	D _{3sr}
50	Южно-Сотчемьюское	—	—	D _{3zd}
Восточно-Тиманский мегавал				
51	Ярегское	ш-3	—	D _{2ef}
52	Ярегское	ш-1	25	D _{3f}
53	Нижнечутинское	102	—	D _{3dm}
54	Р. Чуть, левый берег	—	—	D _{3dm}
55	Р. Чуть, обнажение 7	—	—	D _{3dm}
Хорейвейская впадина				
56	Балаганское	100	—	D _{3dm}
57	Верхнее-Колвинское	60	—	D _{3f3-fm}
58	Верхнее-Колвинское	65	—	D _{3f3fm}
59	Восточно-Веякское	32	—	—
60	Имени Требса	9	—	—
61	Варкнавское	1	—	D _{3sm}
Печоро-Кожвинский авлакоген. Колвинский мегавал				
62	Возейское	54	3247–3303	D ₂
63	Возейское	102	1568–1592	P ₁
64	Усинское	11	1234–1280	C ₃ .P ₁
Печоро-Кожвинский авлакоген. Печоро-Кожвинский мегавал				
65	Кыртаельское	8	2560–2570	D _{2gv}
66	Северо-Вельюское	34	552–568	P _{1k}
Печоро-Кожвинский авлакоген. Шапкино-Юряхский вал				
67	Василковское	6	1680–1690	P _{2kz}
68	Василковское	12	1804–1812	P _{1ku}
69	Пашшорское	31	3234–3260	D _{3f}
70	Верхнее-Грубешорское	1187	—	D _{3dm}
71	Южно-Юрьяхское	3658	—	D _{3dm}

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Месторождение	Скв.	Глубина, м.	Возраст коллектора
Косью-Роговская впадина				
72	Южно-Сейдинское	25	—	D _{3fm}
Баренцево море				
73	Русановское	2	2278–2310	—
74	Штокмановское	2	2143–2174	—
Неизвестно				
75	Западное Сабо	121	993–999	D _{2ef}

ранее изученных проб составляло 0.46% (нефть Тетерского месторождения, Восточная Сибирь) [6].

Приведенные в табл. 2 величины, которые позволяют оценить, отклоняется ли распределение параметра состава от нормального или нет, показывают, что для всех величин кроме одной (H_{α}/H_{ap}) распределения значений не соответствуют нормальному закону. Полное представление о характере распределения

всех изученных величин дают графики плотности их распределения, представленные на рис. 1, 2. Из приведенных данных следует, что большая часть параметров имеют асимметричные распределения. На рисунках видно, что многие распределения имеют две-три моды. Отсюда следует, что при статистической обработке данных о составе нефтей необходимо использовать только методы непараметрической

Таблица 2. Численные характеристики распределения параметров состава нефтей Тимано-Печорского НГБ

Характеристики	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	3.46		8.04	59.9	28.6	1.89	1.57	1.19	2.32
Медиана (M)	3.52	0.009	8.23	59.9	27.7	1.93	1.57	1.26	2.30
M, доверит. интервал (0.05)	от	3.29	0.006	7.65	59.5	1.82	1.48	1.22	2.25
	до	3.72	0.017	8.84	60.6	2.09	1.67	1.30	2.38
Эксцентриситет	0.60	—	-0.56	1.22	0.57	-0.73	-0.62	-2.00	0.35
Эксцесс	<i>0.54</i>	—	<i>0.42</i>	<i>2.98</i>	<i>1.02</i>	<i>1.01</i>	0.55	5.89	-0.70
размах/СКО	6.21	—	5.86	7.79	5.75	6.20	6.00	5.89	4.36
Ср. мод/СКО ^a	0.82	—	0.82	1.00	0.69	0.78	0.84	0.61	0.79
50%	От (a)	3.12	0.0025	7.05	58.3	1.66	1.42	1.19	2.14
	До (b)	4.00	0.034	9.54	61.8	2.27	1.74	1.37	2.43
80%	От (c)	2.62	<0,002	5.39	56.6	1.37	1.15	1.01	2.02
	До (d)	4.81	0.18	10.48	64.3	2.85	1.95	1.49	2.59
90%	От	2.26	<0.002	4.96	54.9	1.23	1.04	0.97	1.98
	До	5.02	0.30	11.39	66.9	3.02	2.10	1.56	2.64
Наименьшее	1.14	<0,002	2.62	49.4	21.5	0.26	0.83	0.29	1.88
Наибольшее	6.13	0.55	14.09	69.3	37.6	3.72	2.54	1.77	2.77
Отношения	b/a	1.28	—	1.35	1.06	1.13	1.37	1.23	1.15
	d/c	1.84	—	1.95	1.14	1.24	2.08	1.70	1.48
Разности	b-a	0.88	—	2.49	3.51	3.31	0.61	0.32	0.17
	d-c	2.19	—	5.09	7.72	6.04	1.48	0.81	0.48

* 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.

^a Отношение среднего значения модуля отклонения от среднего к СКО [11, 12].

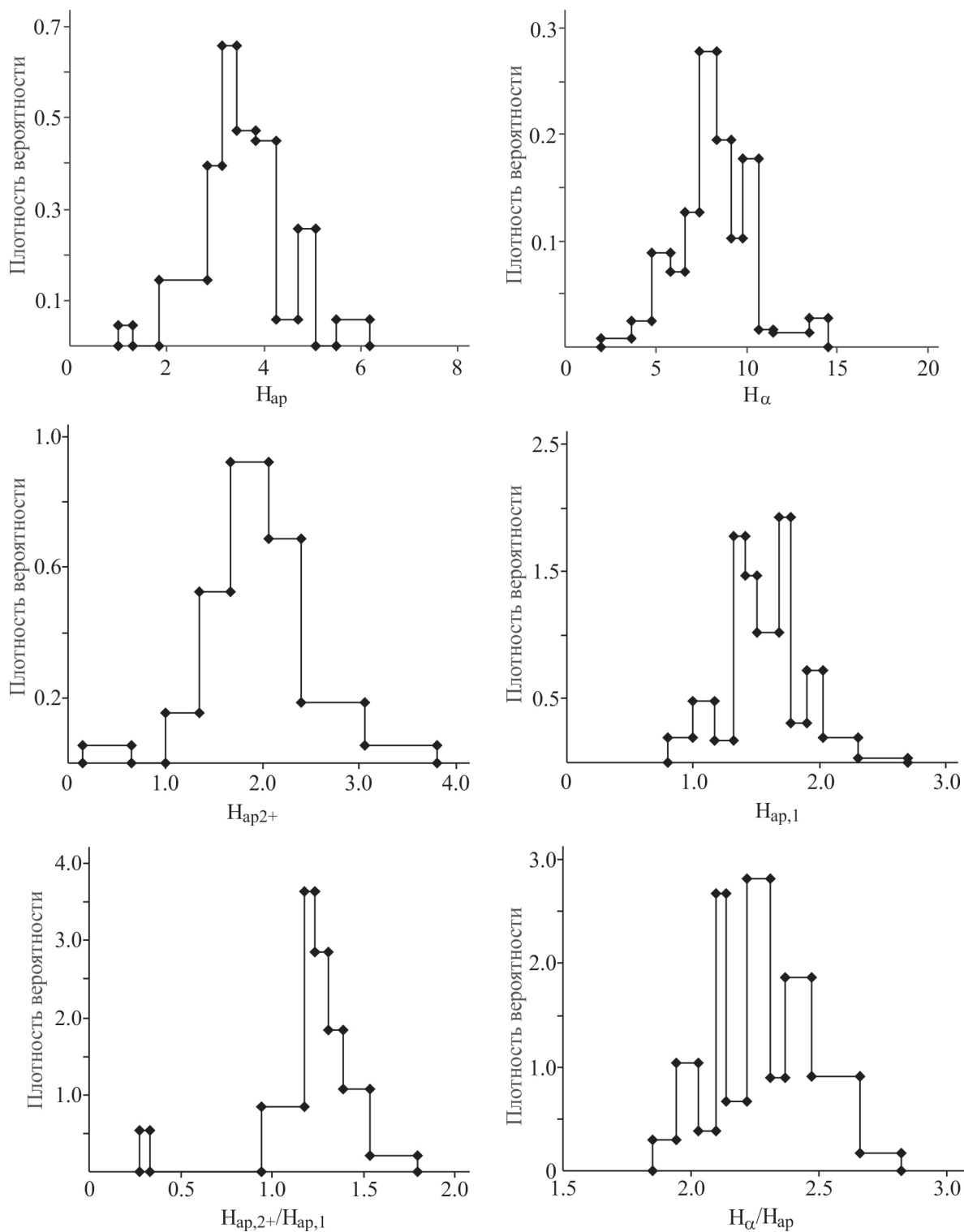


Рис. 1. Графики плотности распределения параметров, характеризующих ароматические компоненты нефтей.

статистики. В частности, бессмысленно рассчитывать средние значения и среднеквадратичные отклонения. Информативными являются медианы и доверительный интервал для медианы распределения, определяемый по критерию знаков [10–12].

Сравнение состава нефтей Тимано-Печорского НГБ и изученных ранее (Западно-Сибирский, Восточно-Сибирский, Волго-Уральский и Северо-Кавказский) [1, 3, 6, 8] проведено с использованием непараметрического критерия Манна-Уитни. Этот

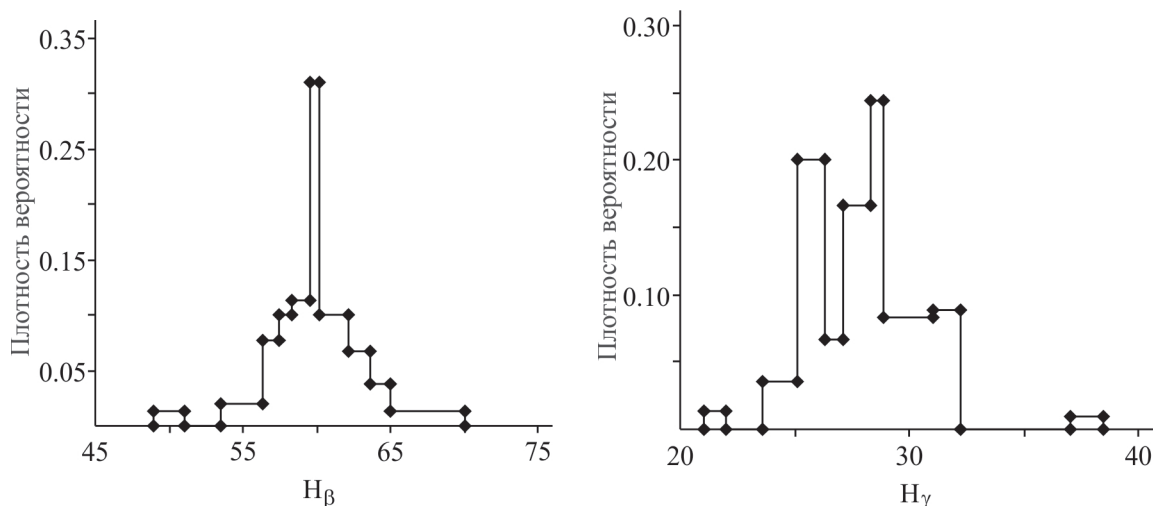


Рис. 2. Графики плотности распределения величин N_β и N_γ .

критерий показывает вероятность того, что два распределения одинаковы (а также, какое из них сдвинуто в сторону больших значений) [11]. Результаты представлены в табл. 3. Чтобы наглядно представить себе разницу между распределениями при уровнях значимости порядка 0.1 и 10^{-10} по критерию Манна–Уитни, на рис. 3 приведены графики плотности распределения двух параметров для Тимано-Печорского и ближайшего к нему по геологическим особенностям Волго-Уральского НГБ.

Из данных табл. 3 следует, что нефти Тимано-Печорского НГБ отличаются от всех прочих в первую очередь по содержанию моноароматических компонентов. Это хорошо видно при сравнении данных табл. 3 для $N_{ap,1}$ и $N_{ap,2+}$. По величине $N_{ap,1}$ нефти Тимано-Печорского НГБ занимают промежуточное положение между нефтями Западной Сибири и Вол-

го-Урала с одной стороны и нефтями Восточной Сибири и Северного Кавказа с другой. По сравнению с нефтями второй группы в них в целом намного больше ароматических соединений. По содержанию же $N_{ap,2+}$ нефти Тимано-Печорского НГБ близки к нефтям Западной Сибири и Волго-Урала. В итоге в нефтях Тимано-Печорского НГБ отношение содержания би-+полициклоароматических соединений к содержанию моноароматических больше, чем в трех из четырех изученных ранее НГБ (исключение — нефти Северного Кавказа). В целом же по содержанию всех определяемых для ароматических соединений величин нефти Тимана сильно отличаются от нефтей Северного Кавказа и Восточной Сибири.

Обращает на себя внимание разница между нефтями НГБ по степени замещения ароматики (параметр N_α/N_{ap}). В нефтях бассейнов с более молодыми

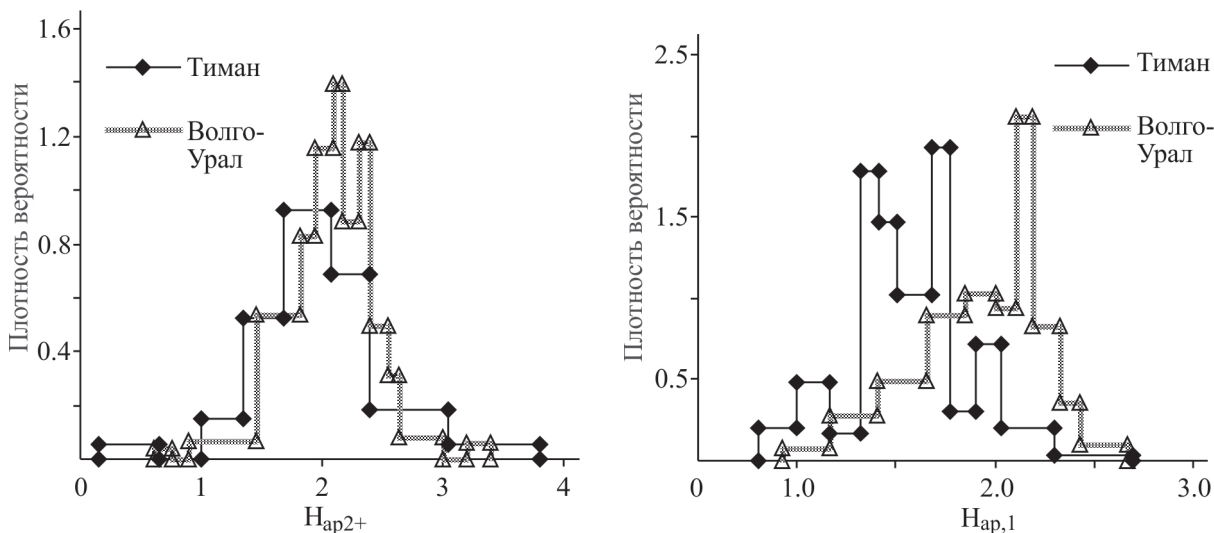


Рис. 3. Сравнение графиков плотности распределения нефтей двух НГБ для пар параметров, между которыми уровень значимости разницы в распределениях составляет порядка 0.1 и 10^{-10} (см. табл. 3).

Таблица 3. Сравнение состава нефтей Тимано-Печорского и ранее изученных НГБ [1, 3, 6] по критерию Манна–Уитни [11]^с

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}
Зап. Сибирь	U ^a	2407	2375	1622	1537	2522	2005	2101	547
	УЗ ^b	0.034	0.035	2.8×10^{-6}	7.1×10^{-7}	0.11	6.7×10^{-4}	2.1×10^{-3}	3.2×10^{-15}
Волго-Урал	U	4198	4026	5098	4230	5375	2880	2954	5151
	УЗ	3.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	0.021	7.0×10^{-5}	0.079	1.1×10^{-10}	2.6×10^{-10}	0.028
Вост. Сибирь	U	542	679	1181	2930	697	548	1601	2584
	УЗ	1.0×10^{-17}	1.8×10^{-16}	1.4×10^{-12}	0.019	2.4×10^{-16}	1.5×10^{-17}	1.5×10^{-9}	7.5×10^{-4}
Сев. Кавказ	U	1088	486	557	1502	1425	709	1514	208
	УЗ	1.1×10^{-11}	1.2×10^{-16}	5.0×10^{-16}	2.7×10^{-8}	7.4×10^{-9}	1.1×10^{-14}	3.3×10^{-8}	3.7×10^{-19}

^a U — значение критерия Манна–Уитни.

^b УЗ — уровень значимости разницы между распределениями.

^c Жирным шрифтом выделены случаи, когда меньшее значение параметра — для Тимано-Печорского НГБ.

коллекторами (Западная Сибирь, Северный Кавказ) она много меньше, чем в НГБ с коллекторами преимущественно девона и карбона (Тиман, Волго-Урал). Самая же большая степень замещения — в нефтях Восточной Сибири (рифей — кембрий).

В пределах Тимано-Печорского НГБ согласно полученным данным все крупные тектонические структуры можно объединить в четыре группы. Первая включает Варандей-Адзвинскую зону, Хорейвейскую впадину и Косью-Роговскую впадину (I). Вторая — Ижма-Печорская синеклиза и Верхне-Печорская впадина (II). Третья — структуры Печоро-Кожвинского авлакогена (III). Последняя — Восточно-Тиманский мегавал (IV). Целесообразно рассматривать отдельно нефти из коллекторов триаса и перми и из отложений девона. В итоге сформировано шесть групп нефтей. Средние характеристики состава всех шести групп приведены в табл. 4.

Для оценки степени различий между нефтями всех шести выделенных групп по каждому параметру (кроме $N_{дв}$, для которого такая массовая оценка не информативна) использован критерий Манна–Уитни [10, 11]. Результаты (в виде уровня значимости различий между группами) представлены в табл. 5–8.

Для оценки степени различий между нефтями всех шести выделенных групп по каждому параметру (кроме $N_{дв}$, для которого такая массовая оценка не информативна) использован критерий Манна–Уитни [10, 11]. Результаты (в виде уровня значимости различий между группами) представлены в табл. 5–8.

Из данных табл. 4–8 следует, что между большей частью групп нефтей по большинству параметров

различия хоть и значимые (уровень значимости менее 0.05, а чаще менее 0.01), но невелики.

Очень сильно по содержанию непредельных соединений выделяются нефти Восточно-Тиманского мегавала. Хотя следует отметить, что и среди девонских нефтей группы II в шести пробах (месторождения Верхнеомринское, Нижнеомринское, Мичаюское) на долю $N_{дв}$ приходится более 0.1% от $N_{об}$ (наибольшее — 0.32% от $N_{об}$). Еще два таких образца найдено среди нефтей той же группы из пермских отложений (месторождения Нибельское и Пашнинское) и один — из пермских отложений группы III (Северо-Вельюское месторождение). Пять месторождений группы II расположены относительно недалеко от района, из которого отобраны пробы нефтей Восточно-Тиманского мегавала.

Различия между группами нефтей с уровнем значимости менее 0.001 наблюдаются только в семи случаях (табл. 5–8). Шесть из них — разница между группами T–P(I) и D(II) (параметры N_{ap} , N_{α} , N_{β} , $N_{ap,1}$, $N_{ap,2+}$, $N_{ap,2+}/N_{ap,1}$. Еще — T–P(I) и D(I) β). Если рассматривать только нефти из девонских отложений, то разница по параметрам N_{ap} и N_{α} с уровнем значимости менее 0.01 наблюдается между группами D (I)–D(III) и между D(III) и D(IV) (табл. 5). По величинам, характеризующим алифатические компоненты, такая разница есть только по N_g для групп нефтей D(I)–D(III) и D(II)–D(III) и N_{β} между группами D(III) и D(IV) (табл. 6).

Ранее [20] по составу биомаркеров нефтей из девонских коллекторов Тимано-Печорского НГБ было выделено пять групп нефтей. При этом выделенные группы не всегда приурочены к определенным тектоническим структурам. Из данных ЯМР 1H по общему содержанию ароматических

Таблица 4. Средние характеристики основных групп проб нефтей Тимано-Печорского НГБ^{a,b}

Параметр		T-P(I)	P(II-III)	D(I)	D(II)	D(III)	D(IV)
H _{ap}	М	5.04	3.64	4.15	3.50	2.62	3.99
	Дов. инт. (0.05)	4.84–6.00	3.29–3.93	3.72–4.76	3.31–3.60	2.29–2.91	2.96–4.13
H _α	М	10.57	7.95	10.02	8.30	5.38	10.12
	Дов. инт. (0.05)	10.1–14.1	7.46–9.04	8.59–10.46	7.65–8.62	4.86–6.68	7.66–10.54
H _β	М	55.5	60.0	59.7	60.3	65.2	57.9
	Дов. инт. (0.05)	49.4–56.6	57.7–61.5	59.3–60.1	59.5–61.3	60.3–69.0	57.8–59.8
H _γ	М	27.8	29.0	25.9	27.5	28.5	27.6
	Дов. инт. (0.05)	27.3–29.1	27.9–30.3	25.7–26.5	26.6–28.4	23.8–31.9	27.3–29.2
H _{ap,2+}	М	3.02	2.03	2.17	1.92	1.41	2.25
	Дов. инт. (0.05)	2.84–3.72	1.88–2.47	2.09–2.68	1.78–2.05	1.26–1.61	1.47–2.38
H _{ap,1}	М	2.00	1.51	1.82	1.57	1.12	1.71
	Дов. инт. (0.05)	1.95–2.54	1.43–1.73	1.53–1.94	1.46–1.67	1.03–1.45	1.48–1.76
H _{ap,2+ / H_{ap,1}}	М	1.48	1.39	1.21	1.22	1.26	1.27
	Дов. инт. (0.05)	1.42–1.63	1.23–1.49	1.19–1.44	1.21–1.30	1.00–1.53	0.99–1.36
H _{α / H_{ap}}	М	2.12	2.29	2.43	2.37	2.12	2.59
	Дов. инт. (0.05)	2.09–2.33	2.02–2.32	2.08–2.64	2.26–2.39	1.88–2.30	2.51–2.65
H _{дв}	М	1.4	3.2	<0.2	0.8	0.4	31.6
	Дов. инт. (0.05)	0.6–3.7	0.8–15.5	–	0.4–1.3	<0.2–2.4	28.6–55.4

^a М — медиана распределения для каждой группы нефтей. Дов. инт. — доверительный интервал для медианы (рассчитан по критерию знаков) [11, 12].

^b T-P (I) — нефти из коллекторов триаса и перми первой группы, P(II-III) — из пермских коллекторов групп II и III совместно, D(I)–D(IV) — из девонских коллекторов соответствующих групп. Те же обозначения в табл. 5–8.

Таблица 5. Уровни значимости различий между группами нефтей Тимано-Печорского НГБ по критерию Манна–Уитни. Над диагональю — по параметру H_{ap}, под диагональю — H_α

	T-P(I)	P(II-III)	D(I)	D(II)	D(III)	D(IV)
T-P(I)	—	0.0082	0.0041	1.4×10 ⁻⁴	0.0047	0.0047
P(II-III)	0.0082	—	0.20	0.25	0.0027	0.88
D(I)	0.046	0.17	—	0.0038	0.0018	0.10
D(II)	1.4×10 ⁻⁴	0.76	0.0078	—	0.0022	0.39
D(III)	0.0047	0.0027	0.0018	0.0016	—	0.0068
D(IV)	0.058	0.23	1.00	0.067	0.0068	—

Таблица 6. Уровни значимости различий между группами нефтей Тимано-Печорского НГБ по критерию Манна–Уитни. Над диагональю — по параметру H_β, под диагональю — H_γ

	T-P (I)	P (II-III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T-P (I)	—	0.0082	9.7×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁴	0.0047	0.0047
P (II-III)	0.084	—	0.86	0.45	0.016	0.45
D (I)	0.015	0.037	—	0.51	0.0087	0.17
D (II)	0.083	0.47	0.066	—	0.018	0.036
D (III)	0.34	1.00	0.61	0.89	—	0.0068
D (IV)	0.058	1.00	0.044	0.56	0.91	—

Таблица 7. Уровни значимости различий между группами нефтей Тимано-Печорского НГБ по критерию Манна–Уитни. Над диагональю — по параметру $N_{ap,1}$, под диагональю — $N_{ap,2+}$

	T–P (I)	P (II–III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T–P (I)	—	0.0082	0.015	1.4×10^{-4}	0.0047	0.0047
P (II–III)	0.0082	—	0.17	0.86	0.0069	0.36
D (I)	0.0029	0.59	—	0.023	0.0027	0.26
D (II)	1.4×10^{-4}	0.11	0.0165	—	0.0034	0.15
D (III)	0.0047	0.0027	0.0027	0.0051	—	0.0068
D (IV)	0.0047	0.55	0.61	0.47	0.023	—

Таблица 8. Уровни значимости различий между группами нефтей Тимано-Печорского НГБ по критерию Манна–Уитни. Над диагональю — по параметру $N_{ap,2+}/N_{ap,1}$, под диагональю — N_{α}/N_{ap}

	T–P (I)	P (II–III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T–P (I)	—	0.084	0.046	1.9×10^{-4}	0.058	0.0047
P (II–III)	0.60	—	0.275	0.019	0.36	0.10
D (I)	0.37	0.36	—	0.68	1.00	0.52
D (II)	0.0091	0.15	0.51	—	0.96	0.96
D (III)	0.71	0.17	0.17	0.0058	—	0.91
D (IV)	0.0047	0.0027	0.45	0.0014	0.0068	—

соединений (параметры N_{ap} , N_{α}) и содержанию би-+полициклоароматических компонентов ($N_{ap,2+}$) достоверно выделяются нефти Варандей-Адзвинской структурной зоны + Хорейвейской впадины, Ижма-Печорской синеклизы + Верхнепечорской впадины и Печоро-Колвинского авлакогена (табл. 5, 7). Кроме того, по большинству параметров отличаются нефти Печоро-Колвинского авлакогена и Восточно-Тиманского мегавала (табл. 5–8).

В наибольшей степени среди всех нефтей бассейна выделяются нефти из пермско-триасовых коллекторов Варандей-Адзвинской зоны и Хорейвской впадины (табл. 5–8). Значимых различий нет в основном по величине N_{α}/N_{ap} (см. табл. 8). Кроме того, уровень значимости различий более 0.05 наблюдается с нефтями девона Печоро-Кожвинского авлакогена по величине $N_{ap,2+}/N_{ap,1}$ (табл. 8) и Восточно-Тиманского мегавала — по N_{α} (табл. 5). Нефти из отложений перми прочих структурных зон отличается от нефтей девона только из Печоро-Кожвинского авлакогена по параметрам, характеризующим содержание ароматических соединений (N_{ap} , N_{α} , $N_{ap,1}$, $N_{ap,2+}$, табл. 5, 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение представительного набора нефтей и газоконденсатов Тимано-Печорского НГБ (75 образцов

из 51 месторождения) методом ЯМР 1H впервые позволило получить данные о составе нефтей бассейна в целом (хотя бы на структурно-групповом уровне). Приведены графики плотности распределения для всех измеренных параметров состава. Установлено, что распределения значений всех параметров отличаются от нормального. Следовательно, обработка данных возможна только методами непараметрической статистики. В частности, бессмысленно оперировать средними величинами и среднеквадратичными отклонениями. Содержательными величинами являются медианы и доверительные интервалы для медиан (последние вычисляются по критерию знаков, см. [10–12]). Среди нефтей Тимано-Печорского НГБ есть залежи с аномально высоким содержанием непредельных соединений радиогенной природы. Наибольшая их концентрация соответствует дозе облучения не менее 11 МГрей. В целом нефти Тимано-Печорского НГБ отличаются от изученных ранее (нефти Западно-Сибирского, Восточно-Сибирского, Волго-Уральского и Северо-Кавказского НГБ) в первую очередь по содержанию моноароматических компонентов. По величине $N_{ap,1}$ нефти Тимано-Печорского НГБ занимают промежуточное положение между нефтями Западной Сибири и Волго-Урала с одной стороны и нефтями Восточной Сибири и Северного Кавказа с другой. По сравнению с нефтями второй группы в них в целом намного

больше ароматических соединений. По содержанию же $N_{ар,2+}$ нефти Тимано-Печорского НГБ близки к нефтям Западной Сибири и Волго-Урала. В итоге в нефтях Тимано-Печорского НГБ отношение содержания би-+полициклоароматических соединений к содержанию моноароматических больше, чем в трех из четырех изученных ранее НГБ (исключение — нефти Северного Кавказа). В целом же по содержанию всех определяемых для ароматических соединений величин нефти Тимана сильно отличаются от нефтей Северного Кавказа и Восточной Сибири. В пределах Тимано-Печорского НГБ, согласно полученным данным, все крупные тектонические структуры объединены в четыре группы: первая — Варандей-Адзвинская зона, Хорейвейская и Косью-Роговская впадины, вторая — Ижма-Печорская синеклиза и Верхне-Печорская впадина, третья — Печоро-Кожвинский авлакоген, последняя — Восточно-Тиманский мегавал. Нефти из коллекторов триаса и перми и из отложений девона рассматривали отдельно. Установлено, что между большей частью групп нефтей по большинству параметров различия хоть и значимые (уровень значимости менее 0.05, а чаще менее 0.01), но невелики. Очень сильно по содержанию непредельных соединений выделяются нефти Восточно-Тиманского мегавала. В наибольшей степени среди всех нефтей бассейна почти по всем параметрам состава выделяются нефти из пермско-триасовых коллекторов первой группы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность д.г.-м.н. Д. А. Бушневу (Институт геологии Коми НЦ УрО, Сыктывкар) за помощь в проведении работы.

СВЕДЕНИЯ 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. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения и степень взаимосвязи основных структурно-групповых параметров состава нефтей Запад-

ной 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. P. 16–27.

<https://doi.org/10.1134/S0965544113060133>].

2. 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. P. 355–365.

<https://doi.org/10.1134/S0965544114050090>].

3. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров нефтей Волго-Уральского нефтегазосного 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-Urals oil and gas basin according to NMR data // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. P. 618–631.

<https://doi.org/10.1134/S0965544115060122>].

4. 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-Urals oil and gas basin // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. P. 552–561.

<https://doi.org/10.1134/S096554411607015X>].

5. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Волго-Уральского нефтегазосного 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-Urals oil and gas basin by 1H and ^{13}C NMR data // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 380–388.

<https://doi.org/10.1134/S0965544117010133>].

6. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазосного 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 the Main Structural Group Parameters of Crude Oils from the Lena–Tunguska Oil-and-Gas Basin by ^1H NMR Data // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 135–142. <https://doi.org/10.1134/S0965544119020178>].
7. 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. С. 36–41 [Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Distribution Patterns of Main Structural-Group Parameters of Crude Oils from Lena–Tunguska Oil-and-Gas Basin According to ^{13}C NMR Data // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 555–560. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060104>].
 8. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Северо-Кавказского НГБ по данным ЯМР ^1H // *Петролеомика*. 2022. Т. 2. С. 18–29 [Smirnov M. B., Vanyukova N. A. Distribution patterns of main structural-group parameters of crude oils from North Caucasus Oil-and-Gas Basin according to ^1H NMR Data // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 141–150. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060020>].
 9. Смирнов М. Б., Ванюкова Н. А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Северо-Кавказского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР ^{13}C // *Петролеомика*. 2023. Т. 3. С. 82–90 [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 ^{13}C NMR Data // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 74–81. <https://doi.org/10.1134/S0965544123020068>].
 10. Орлов А. И. Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: «Экзамен», 2007. 672 с.
 11. Смирнов М. Б. Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. М.: ИНХС РАН, 2013. 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part1.pdf; [*part3. pdf](http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part3.pdf).
 12. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
 13. Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник (Под ред. С.П. Максимова) В 2-х тт. Т. 1. Европейская часть СССР. М.: Недра, 1987. 358 с.
 14. Физико-химическая характеристика и индивидуальный углеводородный состав нефтей и конденсатов Советского Союза. М-во геол. СССР, ВНИГРИ. Под ред. С. П. Максимова, В. В. Ильинской. М.: Недра, 1989. 295 с.
 15. Беланин М. Д., Буданов Г. Ф., Данилевский С. А., Прищепина О. М., Теплов Е. Л. Тимано-Печорская провинция. Геологическое строение нефтегазоносность и перспективы освоения. Санкт-Петербург: Недра, 2004. 396 с.
 16. Бушнев Д. А. Генетические особенности нефтей Варандей-Адзвинской зоны Печорского бассейна // Научные доклады. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1998. вып. 401. 24 с.
 17. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 5. С. 375–382. <https://doi.org/10.7868/S0028242115050032> [Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Crude oils and organic matter of late Devonian deposits of the Timan–Pechora basin: Comparison by molecular and isotopic data // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 522–529. <https://doi.org/10.1134/S0965544115070038>].
 18. Бушнев Д. А., Валяева О. В. Условия образования и направления миграции нефтей верхнедевонского комплекса северной части Печорского бассейна // *Нефтехимия*. 2000. Т. 40. № 5. С. 334–343.
 19. Бушнев Д. А., Валяева О. В. *n*-Алкилбензолы и 1-*n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции // *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2015. № 10. С. 17–20.
 20. Бушнев Д. А., Смирнов М. Б., Бурдельная Н. С., Валяева О. В. Молекулярные и структурно-групповые особенности нефтей верхнего девона Тимано-Печорской провинции // *Геохимия*. 2017. № 8. С. 1–13.
 21. Смирнов М. Б. Новая методология изучения состава нефти и родственных объектов на базе спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Дис. ... д.х.н. Москва, ИНХС РАН. 2011. 318 с.