

УДК 665.61,543.429.23,54.062,550.84

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТАВА НЕФТЕЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАСЕЙНА ПО ДАННЫМ ЯМР ^{13}C

© 2025 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 25.10.2024

После доработки 03.02.2025

Принято к публикации 26.03.2025

Изучен представительный набор нефтей и газоконденсатов Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна (75 образцов из 51 месторождения) методом ЯМР ^{13}C . Впервые на структурно-групповом уровне охарактеризован состав нефтей бассейна в целом по таким параметрам, как общее содержание ароматических фрагментов молекул и *n*-алкильных структур. Построены графики плотности распределения для всех измеренных параметров состава. Показано, что распределение значений всех параметров радикально отличается от нормального и имеет более одной моды. Следовательно, обработка данных возможна только методами непараметрической статистики. В частности, бессмысленно оперировать средними величинами и среднеквадратичными отклонениями. Значимыми величинами являются медианы и доверительные интервалы для медиан. При сравнении с составом нефтей ранее изученных бассейнов установлено, что ближе всего нефти Тимано-Печорского НГБ к нефтям Западной Сибири. По содержанию ароматических фрагментов наблюдается большая разница с нефтями Восточной Сибири и Северного Кавказа. Столь же большая разница между нефтями Тимано-Печорского и Северокавказского НГБ по параметрам, характеризующим *n*-алкильные фрагменты. По сравнению с нефтями Восточной Сибири в нефтях Тимано-Печорского НГБ существенно больше средние размеры *n*-алкильных фрагментов. С нефтями Волго-Урала по содержанию ароматических фрагментов разница достоверная, но относительно небольшая, а по содержанию *n*-алкильных фрагментов нефти этой пары НГБ близки. В пределах Тимано-Печорского НГБ, как и ранее на основании данных ЯМР ^1H , все крупные тектонические структуры объединены в четыре группы: Варандей-Адзвинская зона, Хорейвейская и Косью-Роговская впадины, Ижма-Печорская синеклиза и Верхне-Печорская впадина, Печоро-Кожвинский авлакоген, 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 значимы, но невелики (уровень значимости в интервале 0.01–0.001 встречается реже, чем в интервале 0.01–0.05). Среди залежей из отложений девона по содержанию ароматических компонентов выделяются в меньшую сторону нефти Печоро-Кожвинского авлакогена.

Ключевые слова: геохимия нефти; Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн; структурно-групповой анализ; ЯМР ^{13}C ; плотности распределения параметров состава нефтей; непараметрическая статистика, медиана, критерий знаков, критерий Манна–Уитни

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-3; EDN: ZMKOBE

Настоящая работа является продолжением серии, конечной целью которой является первое в химии нефти получение корректных данных о составе достаточно представительного набора нефтей, который позволит говорить на основании полученных результатов о составе нефтей в целом. Под корректными понимаются данные о составе,

для представления которых использованы ранее не применявшиеся в геохимии нефти способы и методики, соответствующие характеру распределения анализируемых величин. А именно методы непараметрической статистики с построением для представления распределений параметров графиков плотности распределения [1–3]. Ранее на структурно

групповом уровне по данным ЯМР ^1H и ^{13}C были охарактеризованы нефти Западной и Восточной Сибири, Волго-Урала, Северного Кавказа [4–12]. В последней работе рассмотрен состав нефтей Тимано-Печорского НГБ по данным ЯМР ^1H [13]. В данной работе приведен состав тех же нефтей, что и в [13] (см. табл. 1), изученный простейшим вариантом метода ЯМР ^{13}C .

Составу нефтей НГБ посвящено немало публикаций. Помимо стандартного для современной геохимии набора компонентов [14–18] найдены свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации [19–24]. Кроме того, следует отметить еще ряд нестандартных работ по составу нефтей бассейна [25–27], посвященных крайне редко рассматриваемым компонентам. Обобщенные данные о групповом составе насыщенных углеводородов нефтей НГБ приведены в [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Часть изученных нефтей составляли пробы из коллекции ИНХС РАН, отобранные в 1960–1980-х гг. Другие были предоставлены Д.А. Бушневым (Институт геологии Коми НЦ УрО, Сыктывкар) и отбирались существенно позднее. В связи с разницей условий хранения и принятой в силу этого 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}C растворов нефтей в CDCl_3 ($\sim 1 : 1 \text{ v/v}$) регистрировали при 313 К на спектрометре DRX-400 («Bruker»), ФРГ; 400 МГц по ^1H) с пятимиллиметровым датчиком без вращения образца. Условия регистрации спектров, способы отсчета величин химических сдвигов и их обработки те же, что в [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тимано-Печорский НГБ находится на северо-востоке Европейской платформы и включает прилегающие к платформе с северо-востока Предуральский и Предпайхойский краевые прогибы. Суммарная мощность осадочного чехла минимальна на Тиманском мегавале (несколько сот метров) и достигает 10–12 км в Предуральском прогибе. В осадочном чехле представлены отложения палеозоя, мезозоя и кайнозоя. Нефтяные залежи обнаружены в комплексах от ордовикско-нижнедевонских до триасовых; на большей части территории основные залежи сосредоточены в отложениях девона [29–31].

Всего нами изучено 75 образцов нефтей и газоконденсатов из 51 месторождения. Два образца

отобраны в соседнем регионе (в Баренцевом море). Глубины залежей — в диапазоне от 25 до 4300 м. Пластовые температуры — в интервале от +6 до $\approx 100^\circ\text{C}$.

Ранее это было проделано методом ЯМР ^1H [13]. В настоящей работе по спектрам ЯМР ^{13}C для всех образцов измерены и вычислены следующие структурно-групповые параметры: (в процентах от общего углерода образца C_{06}):

- $\text{C}_{\text{ар}}$ — доля углерода в ароматических циклах;
- $\text{C}_4 n(1)$ — доля углерода в концевых метильных группах n -алкильных структур из 4-х С-атомов C^*CCC — (соответствующий С-атом, как и далее, помечен «*»);
- $\text{C}_6 n(3)$ — доля углерода С-3 в структуре CCC^*CCC –;
- $n(5+)$ — доля углерода в CH_2 -группах цепей, начиная с С-5, удаленных от любого заместителя не менее чем на 3 С–С-связи ($-\text{CCC}-\text{C}^*-\text{CCC}$ –);
- $\Sigma n\text{-Alk}$ — общая доля углерода в n -алкильных фрагментах цепей; методика расчета описана в [4],
- $\Sigma n\text{-Alk}/\text{C}_4 n(1)$.

Целесообразность расчета двух последних величин обоснована в [7]. Кроме того, рассмотрена величина $\text{C}_6 n(3)/\text{C}_4 n(1)$. Установлено, что при сравнительном анализе состава нефтей разных НГБ по этому параметру и величине $\Sigma n\text{-Alk}/\text{C}_4 n(1)$ возможна значимая разница (см. табл. 2).

Как и для ранее изученных НГБ уже грубые оценки показали, что часть распределений значений рассматриваемых в работе параметров состава далеки от нормальных (см. значения эксцентриситета и эксцесса в табл. 1). Соответственно, для обработки данных можно использовать только математический аппарат непараметрической статистики. Так, обобщенные данные о составе должны выражаться через медианы (вместо средних значений) и доверительные интервалы для медиан (расчет по критерию знаков [2, 3]) вместо среднеквадратичного отклонения. Все обобщенные значения параметров состава приведены в табл. 1.

Графики плотности распределения, которые в наилучшей степени характеризуют количественный состав нефтей НГБ, приведены на рис. 1 (по оси абсцисс все величины — в процентах от C_{06}). Для всех параметров распределения полимодальные. Так что даже для тех величин, для которых данные табл. 1 (величины эксцентриситета и эксцесса) не противоречат гипотезе о нормальном распределении величины оно таковым не является. При этом первые один–два максимума для характеристик n -алкильных структур соответствуют биodeградированным нефтям.

Таблица 1. Численные характеристики распределения параметров состава нефтей Тимано-Печорского НГБ*

Величины		$C_{ар}, \%$	$n(5+)$	$C_6 n(3)$	$C_4 n(1)$	$\Sigma n-Alk$	$\Sigma n-Alk/C_4 n(1)$
Медиана (М)		14.58	8.00	1.94	2.65	17.21	6.36
М, доверит. интервал (0.05)**	от	13.7	7.54	1.77	2.44	15.6	6.1
	до	15.2	8.97	2.08	2.77	18.6	6.6
Эксцентриситет		0.05	-0.01	0.96	1.02	0.19	-0.33
Эксцесс		1.26	0.32	2.70	3.29	0.36	0.42
50%	От (а)	13.00	6.21	1.48	2.20	13.75	5.64
	До (b)	16.39	9.93	2.22	3.06	19.39	6.80
80%	От (с)	10.66	4.18	0.86	1.55	8.88	5.22
	До (d)	18.68	11.16	2.75	3.50	23.92	7.37
90%	От	9.46	2.81	0.69	1.47	7.12	4.56
	До	19.95	12.47	3.47	4.01	27.44	7.73
Наименьшее		3.64	1.05	0.34	0.89	3.50	3.51
Наибольшее		24.02	16.88	5.25	6.22	33.37	8.56
Отношения	b/a	1.26	1.60	1.50	1.39	1.41	1.20
	d/c	1.75	2.67	3.22	2.25	2.69	1.41
Разности	b-a	3.39	3.72	0.74	0.86	5.63	1.16
	d-c	8.03	6.98	1.90	1.95	15.04	2.15

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

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

Нефти Тимано-Печорского НГБ сравнили по всем параметрам состава с нефтями ранее изученных бассейнов: Западно-Сибирского, Восточно-Сибирского, Волго-Уральского, Северо-Кавказского [4, 6, 10, 12], используя непараметрический критерий Манна-Уитни. Этот критерий показывает, во-первых, какова вероятность того, что два распределения одинаковы (величина уровня значимости в табл. 2), и, во-вторых, какое из распределений сдвинуто в сторону больших значений [1, 2]. Результаты представлены в табл. 2.

Общее представление о разнице в содержании ароматических компонентов и характеристикам n -алкильных структур между нефтями Тимано-Печорского НГБ и нефтями ранее рассматривавшихся бассейнов дает сравнение медиан распределений изученных параметров и доверительных интервалов для медиан (табл. 3). Из совместного рассмотрения данных табл. 2 и 3 следует, что по содержанию ароматических компонентов нефти Тимано-Печорского бассейна ближе всего к нефтям Западной Сибири. С нефтями Волго-Урала наблюдается достоверная разница (уровень значимости ее наличия менее 10^{-4}), но она относительно невелика. Нижняя граница для медианы распределения $C_{ар}$ нефтей

Волго-Урала всего на 7% больше верхней границы распределения для нефтей Тимано-Печорского бассейна. В целом разница между НГБ по $C_{ар}$ и $N_{ар}$ примерно одинакова. Нефти Восточной Сибири и Северного Кавказа содержат намного меньше ароматики. По значениям параметров, характеризующих n -алкильные структуры, нефти Тимано-Печорского, Волго-Уральского и Западносибирского НГБ также близки. Исключение — параметр $C_6 n(3)/C_4 n(1)$, для которого разница между нефтями Тимано-Печорского и Волго-Уральского НГБ достоверна (табл. 2). Наибольшее содержание n -алкильных компонентов — в нефтях Северного Кавказа. В них же средняя величина n -алкильных фрагментов наибольшая. В Восточной же Сибири при большем, чем в трех указанных бассейнах содержании n -алкильных структур их средние размеры наименьшие из всех рассмотренных НГБ.

Из данных ЯМР 1H следовало, что в пределах Тимано-Печорского НГБ целесообразно выделить четыре крупные тектонические структуры: Варандей-Адзвинскую зону, Хорейвейскую впадину и Косью-Роговскую впадину (группа I); Ижма-Печорскую синеклизу и Верхне-Печорскую впадину (II); структуры Печоро-Кожвинского авлакогена (III) и

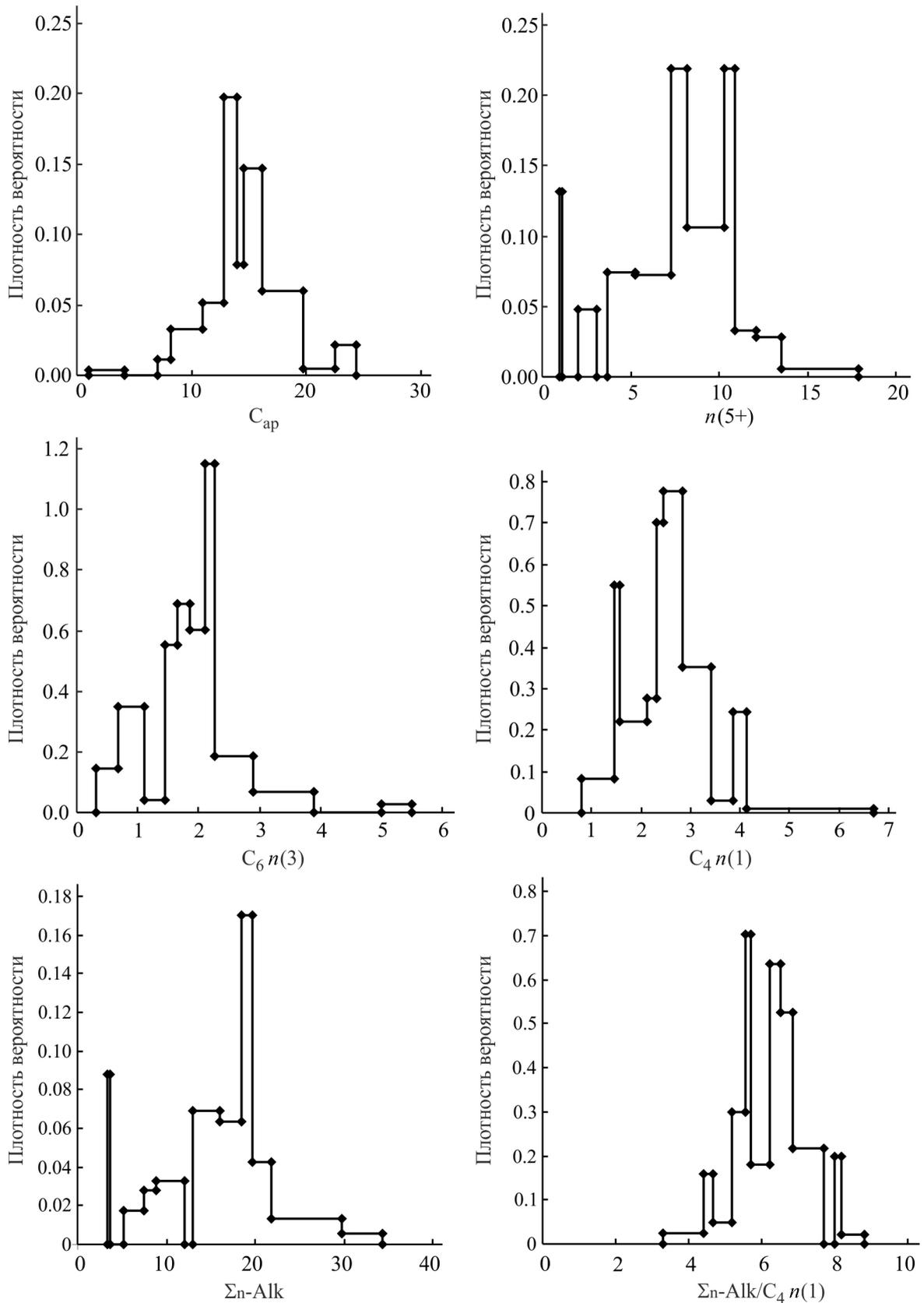


Рис. 1. Графики плотности распределения параметров состава для нефтей Тимано-Печорского НГБ.

Таблица 2. Сравнение состава нефтей Тимано-Печорского и ранее изученных НГБ [4, 6, 10, 12] по критерию Манна–Уитни [2]**

НГБ		S_{ap} , %	$n(5+)$	$C_6 n(3)$	$C_4 n(1)$	$\Sigma n-Alk$	$\Sigma n-Alk/C_4 n(1)$	$C_6 n(3)/C_4 n(1)$
Зап. Сибирь	U*	2851	2978	2524	2372	2676	2587	2727
	УЗ*	0.59	0.93	0.088	0.025	0.24	0.14	0.33
Волго-Урал	U	4257	6055	6004	5986	6252	5294	4160
	УЗ	5.2·10⁻⁵	0.57	0.50	0.48	0.85	0.039	2.4·10⁻⁵
Вост. Сибирь	U	701	3112	1780	1150	2346	1550	2976
	УЗ	8.3·10 ⁻¹⁷	0.051	1.2·10⁻⁸	3.2·10⁻¹³	3.2·10⁻⁰⁵	3.1·10 ⁻¹⁰	1.8·10 ⁻²
Северный Кавказ	U	840	703	653	800	597	1125	812
	УЗ	8.2·10 ⁻¹⁴	5.3·10⁻¹⁵	1.9·10⁻¹⁵	3.7·10⁻¹⁴	6.1·10⁻¹⁶	1.3·10⁻¹⁰	4.7·10⁻¹⁴

* U — значение критерия Манна–Уитни; УЗ — уровень значимости.

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

Таблица 3. Сравнение состава нефтей Тимано-Печорского и ранее изученных НГБ [4, 6, 10, 12] по величинам медиан и их доверительных интервалов

НГБ	Параметр	S_{ap} , %	$n(5+)$	$C_6 n(3)$	$C_4 n(1)$	$\Sigma n-Alk$	$\Sigma n-Alk/C_4 n(1)$
Зап. Сибирь	М ^a	15.8	7.7	1.92	2.75	16.7	6.1
	Дов. интер. ^a	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	М ^a	17.0	7.8	1.87	2.46	16.5	6.5
	Дов. интер. ^a	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	М ^a	8.8	7.6	2.32	3.38	19.5	5.5
	Дов. интер. ^a	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	М ^a	8.9	17.9	3.78	4.20	34.1	7.6
	Дов. интер. ^a	8.4	13.6	3.25	3.91	26.8	7.4
		9.4	19.4	3.87	4.32	35.4	7.8
Тимано-Печорский	М ^a	14.6	8.00	1.94	2.65	17.2	6.36
	Дов. интер. ^a	13.7	7.54	1.77	2.44	15.6	6.1
		15.2	8.97	2.08	2.77	18.6	6.6

^a М — медиана распределения для каждой группы нефтей; дов. интер. — доверительный интервал для медианы (рассчитан по критерию знаков [2, 3]. То же — в табл. 4.

Восточно-Тиманский мегавал (IV) [13]. Следует отдельно рассматривать нефти из коллекторов триаса и перми и из отложений девона. Итого выделяется шесть групп нефтей. Средние значения параметров состава всех шести групп приведены в табл. 4.

Чтобы оценить, насколько различаются нефти выделенных шести групп по каждому параметру состава использован критерий Манна–Уитни [1, 2]. Результаты (в виде уровня значимости различий между группами) представлены в табл. 5–8.

Из данных таблиц 5–8 следует, что значимо выделяются на фоне прочих групп по параметру S_{ap} нефти группы D(III) — в меньшую сторону и нефти, а Т–Р (I) — в большую. Нефти группы D(II) близки по этому параметру к нефтям D(I). Нефти группы Р (II–III) достоверно отличаются от нефтей из девонских отложений первых трех групп.

По содержанию *n*-алкильных фрагментов и средней длине *n*-алкильных цепей четко выделяются сильно биодеградированные пермско-триасовые

Таблица 4. Средние значения параметров состава групп нефтей Тимано-Печорского НГБ^а

Величина		T-P (I)	P (II-III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
C _{ар} , %	М	19.1	14.5	16.7	14.7	11.2	16.1
	Дов. интер.	18.2	14.0	14.2	13.7	9.7	12.2
		23.8	17.2	19.4	15.2	12.4	17.3
n(5+)	М	3.52	5.45	8.13	8.65	10.8	4.29
	Дов. интер.	1.05	2.96	7.39	7.92	7.54	3.84
		4.94	9.22	10.63	9.24	16.9	5.92
C ₆ n(3)	М	0.84	1.28	1.96	1.98	2.71	0.87
	Дов. интер.	0.36	0.79	1.63	1.81	2.19	0.72
		1.17	2.08	2.23	2.12	3.60	1.52
C ₄ n(1)	М	1.66	2.04	2.38	2.70	3.61	1.61
	Дов. интер.	0.94	1.55	2.38	2.63	3.25	1.54
		1.98	2.77	2.99	2.80	4.00	2.36
Σn-Alk	М	8.33	11.8	17.8	18.3	23.1	8.92
	Дов. интер.	3.56	7.56	15.6	16.5	18.0	8.14
		10.9	18.6	20.9	19.0	31.5	13.4
Σn-Alk/C ₄ n(1)	М	4.88	5.96	6.80	6.45	6.56	5.64
	Дов. интер.	3.66	4.79	6.72	6.34	5.54	5.27
		5.61	6.73	7.47	6.71	8.10	5.73
C ₆ n(3)/C ₄ n(1)	М	0.49	0.63	0.75	0.73	0.75	0.56
	Дов. интер.	0.37	0.51	0.70	0.69	0.67	0.47
		0.60	0.75	0.80	0.75	0.90	0.65

^а 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 C_{ар}, под диагональю – Σn-Alk

	T-P (I)	P (II-III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T-P (I)	—	0.018	0.054	4.91·10 ⁻⁴	0.016	0.016
P (II-III)	0.13	—	0.25	0.59	9.51·10 ⁻³	0.88
D (I)	3.32·10 ⁻³	0.066	—	0.014	5.45·10 ⁻³	0.16
D (II)	3.87·10 ⁻⁴	0.023	1.00	—	6.55·10 ⁻³	0.42
D (III)	0.016	0.017	0.023	0.013	—	0.030
D (IV)	0.28	0.38	0.011	1.2·10⁻³	0.021	—

* Жирный шрифт – меньше для группы, для которой уровень значимости в строке. Пример: сравнение групп P (II-III) и D (I) – C_{ар} меньше – для P (II-III). То же – для табл. 6–8.

нефти Варандей-Адзвинской зоны (вала Сорокина, группа I) [13] и девонские Восточно-Тиманского мегавала (группа IV). В несколько меньшей степени биодеградация затронула нефти группы P (II-III). Значимо отличаются от прочих самым высоким содержанием n-алкильных структур неф-

ти из девонских отложений Печоро-Кожвинского авлакогена.

Следует отметить, что разница между группами нефтей с уровнем значимости менее 0.001 наблюдаются только между пермско-триасовыми нефтями вала Сорокина и девонскими Ижма-Печорской

Таблица 6. То же, что в табл. 5. Над диагональю — параметр $n(5+)$, под диагональю — $C_6 n(3)$

	T-P (I)	P (II-III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T-P (I)	—	0.13	$3.32 \cdot 10^{-3}$	$3.87 \cdot 10^{-4}$	0.016	0.11
P (II-III)	0.10	—	0.034	0.029	0.023	0.55
D (I)	$6.47 \cdot 10^{-3}$	0.11	—	0.65	0.089	$5.46 \cdot 10^{-3}$
D (II)	$4.91 \cdot 10^{-4}$	0.037	0.89	—	0.013	$1.19 \cdot 10^{-3}$
D (III)	0.016	0.013	0.014	0.027	—	0.021
D (IV)	0.28	0.31	0.014	$1.74 \cdot 10^{-3}$	0.021	—

Таблица 7. То же, что в табл. 5. Над диагональю — параметр $C_4 n(1)$ под диагональю — $\Sigma n\text{-Alk}/C_4 n(1)$

	T-P (I)	P (II-III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T-P (I)	—	0.13	0.013	$5.53 \cdot 10^{-4}$	0.016	0.28
P (II-III)	0.065	—	0.17	0.018	$9.51 \cdot 10^{-3}$	0.46
D (I)	$4.14 \cdot 10^{-3}$	0.020	—	0.28	$5.45 \cdot 10^{-3}$	0.029
D (II)	$6.99 \cdot 10^{-4}$	0.067	0.028	—	$4.61 \cdot 10^{-3}$	$3.62 \cdot 10^{-3}$
D (III)	0.031	0.15	0.39	0.59	—	0.021
D (IV)	0.060	0.38	0.011	$5.20 \cdot 10^{-3}$	0.064	—

Таблица 8. То же, что в табл. 5, по параметру $C_6 n(3)/C_4 n(1)$

	T-P (I)	P (II-III)	D (I)	D (II)	D (III)	D (IV)
T-P (I)	—	0.082	$5.18 \cdot 10^{-3}$	$3.87 \cdot 10^{-4}$	0.016	0.21
P (II-III)		—	0.078	0.037	0.070	0.31
D (I)			—	0.17	0.69	$8.88 \cdot 10^{-3}$
D (II)				—	0.25	$1.05 \cdot 10^{-3}$
D (III)					—	0.021
D (IV)						—

синеклизы и Верхне-Печорской впадины. Причем такая разница проявляется по всем семи параметрам состава (табл. 5–8). Из девонских нефтей по содержанию ароматических и *n*-алкильных фрагментов выделяются нефти группы III. При этом средний размер *n*-алкильных фрагментов у всех нефтей групп I–III одинаковый. Нефти из пермских отложений группы P (II–III) по содержанию углерода в ароматических ядрах отличаются только от нефтей девона Печоро-Кожвинского авлакогена (табл. 5). В целом же значений уровня значимости в интервале 0.01–0.001 в табл. 5–8 меньше, чем в интервале 0.01–0.05.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

разцов из 51 месторождения) методом ЯМР ^{13}C впервые позволило на структурно-групповом уровне охарактеризовать состав нефтей бассейна в целом по таким параметрам, как общее содержание ароматических фрагментов молекул и *n*-алкильных структур. Построены графики плотности распределения для всех измеренных параметров состава. Показано, что распределения значений всех параметров радикально отличаются от нормального и имеют всегда более одной моды. Следовательно, обработка данных возможна только методами непараметрической статистики. В частности, бессмысленно оперировать средними величинами и среднеквадратичными отклонениями. Значимыми величинами являются медианы и доверительные интервалы для медиан; последние вычисляются по критерию знаков [1–3]. При сравнении с составом нефтей ранее изученных бассейнов установлено, что ближе всего нефти Ти-

мано-Печорского НГБ к нефтям Западной Сибири. По содержанию ароматических фрагментов наблюдается большая разница с нефтями Восточной Сибири и Северного Кавказа. Столь же большая разница между нефтями Тимано-Печорского и Северокавказского НГБ по параметрам, характеризующим *n*-алкильные фрагменты. По сравнению с нефтями Восточной Сибири в нефтях Тимано-Печорского НГБ существенно больше средние размеры *n*-алкильных фрагментов. С нефтями Волго-Урала по величине $S_{ар}$ разница достоверная, но относительно небольшая, а по содержанию *n*-алкильных фрагментов нефти этой пары НГБ близки. В пределах Тимано-Печорского НГБ, как и ранее на основании данных ЯМР 1H , все крупные тектонические структуры объединены в четыре группы: Варандей-Адзвинская зона, Хорейвейская и Косью-Роговская впадины, Ижма-Печорская синеклиза и Верхне-Печорская впадина, Печоро-Кожвинский авлакоген, Восточно-Тиманский мегавал. Нефти из коллекторов триаса и перми и из отложений девона анализировали отдельно. Установлено, что между большей частью групп нефтей по большинству параметров различия хоть и значимые, но невелики (уровень значимости в интервале 0.01–0.001 встречается реже, чем в интервале 0.01–0.05). Среди залежей из отложений девона по содержанию ароматических компонентов выделяются в меньшую сторону нефти Печоро-Кожвинского авлакогена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Д.А.Бушневу за помощь в проведении работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

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. 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. ИНХС РАН. М. 2013. 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part1.pdf; *part4. pdf.
3. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука. 1983. 416 с.
4. 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. P. 16–27. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060133>].
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 according to NMR data // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. P. 355–365. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050090>].
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-Urals oil and gas basin according to NMR data // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. P. 618–631. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060122>].
7. 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>].
8. 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–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>].
9. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазозоносного 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>].
 10. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского нефтегазозоносного 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>].
 11. 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>].
 12. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Северо-Кавказского нефтегазозоносного 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>].
 13. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Тимано-Печорского нефтегазозоносного бассейна по данным ЯМР ^1H // Петролеомика. 2024. Т. 4. № 1. С. 3–14 [Smirnov M.B., Vanyukova N.A. Distribution patterns of the main structural-group parameters of crude oils from the Timan–Pechora Oil-and-Gas Basin, according to ^1H NMR Data // Petrol. Chemistry. 2024. V. 63. P. 511–522.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124010055>].
 14. Бушнев Д.А. Генетические особенности нефтей Варандей-Адзвинской зоны Печорского бассейна // Научные доклады. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1998. вып. 401. 24 с.
 15. 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>].
 16. 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.
 17. 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.
 18. Физико-химическая характеристика и индивидуальный углеводородный состав нефтей и конденсатов Советского Союза. М-во геол. СССР, ВНИГРИ. Под ред. Максимова С.П., Ильинской В.В. М.: Недра, 1989. 295 с.
 19. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 6. С. 723–728.
 20. Hartgers W.A., Damste J.S.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.H., Ling Y., Xie T.-M., Primack J., de Leeuw J.W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids // Advances in Organic Geochemistry. 1993. Org. Geochem. 1994. V. 22. N 3–5. P. 703–725.
 21. Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. N 22. P. 4467–4496.
 22. Clifford D.J., Clayton J.L., Damste J.S.S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleums in the Belorussian Pripyat River Basin. Org. Geochem. 1998. V. 29. N 5–7. P. 1253–1267.
 23. Бушнев Д.А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 325–339.
 24. Бушнев Д.А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: органическая геохимия // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 1. С. 1–10.
 25. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. Геохимия нефтей позднего девона Ти-

- мано-Печорского бассейна // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 410–422. <https://doi.org/10.15372/GiG20170306>
26. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений // Геология и геофизика. 2021. Т. 62 № 2. С. 187–196. <https://doi.org/10.15372/GiG2020110>
27. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В. *n*-Ал-килбензол и *n*-алкилнафталин состава C₂₁ в нефтях: изотопный эффект при циклизации/ароматизации? // Геохимия. 2020. Т. 65. № 1. С. 59–63. <https://doi.org/10.31857/S0016752520010033>
28. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука., 1984. 263 с.
29. 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.
30. 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.
31. 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. <https://doi.org/10.7868/S0016752517080027>
-