

УДК 665.61,543.429.23,54.062,550.84

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТЕЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАССЕЙНА ПО ДАННЫМ ЯМР

© 2015 г. М. Б. Смирнов, Н. А. Ванюкова

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
Московский физико-технический институт (государственный университет)*

E-mail: m1952s@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2014 г.

Оценены характер распределения 16-ти основных измеряемых методами ЯМР характеристик структурно-группового состава нефтей Волго-Урала. Показано, что распределения сильно отличаются от нормального, как правило, асимметричны и существенно разные. Общая ароматичность и содержание *n*-алкильных структур в нефтях основных стратиграфических комплексов в среднем одинаковы при наличии различий между северной, центральной и южной частями НГБ. По содержанию непредельных углеводородов наблюдаются различия как между комплексами, так и территориями. Выявлено сходство и различие между распределениями для Западносибирского и Волго-Уральского НГБ. Ряд закономерностей, обнаруженных для нефтей Западной Сибири, в Волго-Уральском НГБ должны быть иными. В карбонатных коллекторах верхнего карбона и нижней перми северо-востока бассейна обнаружены нефти с уникально высоким содержанием ароматических соединений, по составу явно отличающихся от обычно присутствующих в нефтях. Продемонстрированы преимущества использования для сравнения распределений интервальных графиков плотности вероятности вместо гистограмм. На конкретном материале показано, что стандартно применяемый при сравнении средних величин по группам нефтей критерий Стьюдента приводит к ложным заключениям. Для выявления систематических сдвигов между распределениями надо пользоваться критерием Манна–Уитни и сопоставлять медианы распределений.

Ключевые слова: нефть, статистическое распределение, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , Волго-Уральский нефтегазоносный бассейн.

DOI: 10.7868/S0028242115040127

В последние десятилетия в химии нефти сложилась парадоксальная ситуация. Опубликовано огромное число работ с данными об элементном, групповом, структурно-групповом и индивидуальном (в первую очередь – последнем) составе очень большого числа нефтей практически всех нефтегазоносных бассейнов мира. Но лишь для элементного состава имеются количественные сведения о частоте встречаемости нефтей с тем или иным содержанием основных элементов [1]. Относительно прочих параметров в литературе приводят только диапазоны возможных или “наиболее часто встречающихся” значений для нефтей в целом или для отдельных их групп, иногда – их примерные средние значения (например, [1–4]). Вместе с тем знание того, какова вероятность попадания любой характеризующей состав величины в определенный интервал значений (т.е. распределения величины) критически важно хотя бы для корректного использования методов прикладной статистики при обработке данных [5–7]. Оно необходимо и для работ по классификации нефтей,

моделированию процессов нефтеобразования, разработке методов анализа состава нефтей (например, [8–11]).

В предыдущих работах [12, 13] нами были рассмотрены характер распределения и степень взаимозависимости 14-ти основных и проще всего измеряемых методами ЯМР характеристик структурно-группового состава нефтей Зап. Сибири, а также уравнения, описывающие зависимости между парами наиболее сильно коррелированных величин. Естественным следующим шагом становится выяснение, какие закономерности носят общий характер, а какие отражают региональные особенности, что требует проведения аналогичного изучения нефтей других бассейнов. В качестве первого из них выбран Волго-Уральский НГБ, примыкающий к Западно-сибирскому географическому строением ([14–18] и цитируемую там литературу).

В настоящей работе изучены распределения тех же характеристик состава, что в [12, 13], плюс

еще две величины, производные от непосредственно измеряемых параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основную часть проанализированных образцов составляли пробы нефтей из коллекции ИНХС РАН, отобранные в 1960–80-х гг. По условиям хранения и принятой в связи с этим методике пробоподготовки [12] при структурно-групповом анализе об объектах изучения следует говорить как о суммарных фракциях C_{8+} или C_{9+} . Целесообразность такого ограничения обоснована в [12].

Спектры ЯМР растворов нефтей в $CDCl_3$ (~1 : 1 v/v) регистрировали при 313 К на спектрометре DRX-400 ("Bruker", ФРГ; 400 МГц по 1H и 100.6 МГц по ^{13}C) с пятимиллиметровым датчиком без вращения образца. Условия регистрации спектров, способы отсчета величин химических сдвигов и их обработки те же, что в [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено 167 образца нефтей 96-ти месторождений (табл. 1). Представлены пробы из всех основных продуктивных комплексов: терригенного среднего и верхнего девона, карбонатного верхнего девона и турнейского яруса нижнего карбона, терригенного нижнего карбона, карбонатного среднего карбона, карбонатного верхнего карбона и нижней перми [18]. Присутствуют месторождения и разведочные площади, расположенные на территории Удмуртии, Башкирии, Татарии, Пермской, Самарской, Саратовской, Волгоградской и Оренбургской областей. Охвачено 18 тектонических структур [18]: Абулинский прогиб, Альметьевская вершина, Бабкинская седловина, Башкирская вершина, Белебей.-Шкаповская вершина, Бельская впадина, Бирская седловина, Верхне-Камская впадина, Жигулевско-Оренбургский свод, Косьвинско-Чусовская седловина, Нижнекамская система линейных дислокаций, Пермская вершина, Сарайлинская седловина, Соликамская впадина, Чермозская седловина, Юго-восточная часть Пачелмского прогиба, Юго-восточный склон платформы, Юрюзано-Сылвенская впадина. Диапазон глубин – от 370 до 4700 м, пластовых температур – от 18°C до 118°C.

Выборка не свободна от очевидных дефектов. Во-первых, непропорционально велико представительство терригенного комплекса нижнего карбона и мало – девонских коллекторов. Во-вторых, завышена доля нефтей с территории Пермской области и занижена – из южной части бассейна, особенно, Волгоградской, Саратовской и Оренбургской областей [18]. Наконец, разрез продуктивной толщи Оренбургской области представлен в основном пробами из одного мно-

гопластового месторождения. Соответственно, в итоговом анализе необходимо провести оценку того, как и в какой степени это несовершенство выборки может сказаться на результатах.

Для всех образцов измерены следующие структурно-групповые параметры (доля в процентах от общего водорода или общего углерода образца, соответственно, $H_{дв} - \times 100$):

– H_γ – водород CH_3 -групп, удаленных не менее чем на три С–С-связи от ароматических колец, карбонильных групп или гетероатомов;

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

– H_α – водород групп CH_3- , $-CH_2-$ и $-CH<$ в α -положении к ним же;

– $H_{ар}$ – водород в ароматических циклах с разбиением на два диапазона:

– $H_{ар, 1}$ – водород преимущественно в моноциклоароматических структурах [12],

– $H_{ар, 2+}$ – водород преимущественно в би-+полициклоароматических структурах (то есть $H_{ар} = H_{ар, 1} + H_{ар, 2+}$);

– $H_{дв}$ – водород в изолированных двойных связях;

– $C_{ар}$ – углерод в ароматических циклах;

– $n(1)-C_4$ – углерод в концевых метильных группах n -алкильных структур из 4-х С-атомов C^*CCC- (соответствующий С-атом, как и далее, помечен "*");

– $n(3)-C_6$ – углерод С-3 в структуре CCC^*CCC- ;

– $n(5+)$ – углерод в CH_2 -группах цепей, начиная с С-5, удаленных от любого заместителя не менее чем на 3С–С-связи ($-CCC-C^*-CCC-$).

Кроме того, рассчитаны величины $H_{ар, 2+}/H_{ар, 1}$, $H_{ар}/H_{ар}$, $\Sigma n-Alk$ (общая доля углерода в n -алкильных фрагментах цепей; методика расчета описана в [12]), $\Sigma n-Alk/n(1)-C_4$ и $n(3)-C_6/n(1)-C_4$. Две последние величины добавлены по сравнению с набором, который рассматривали для нефтей Зап. Сибири. Первая позволяет получить представление о средних размерах алкильных цепей. Вторая – о том, насколько быстро падает содержание n -алкильных структур с увеличением их размера.

Для всех 16-ти параметров вычислены средние характеристики распределений: среднее, медиана, среднеквадратичное отклонение (СКО) (табл. 2). Рассчитаны значения критериев, позволяющих отличать распределения от нормального: отношение среднего величины модуля отклонения от среднего к СКО, коэффициенты эксцентриситета и эксцесса [5, 7]. Распределение отличается от нормального со статистической значимостью >0.99 , если хотя бы один из критериев выходит за следующие границы: первый – 0.758–0.837, второй – $-0.486...+0.486$, третий – $-0.70-1.14$. Из данных табл. 2 следует, что ни один параметр не

Таблица 1. Месторождения Волго-Уральского НГБ, представленные в выборке

№ п.п.	Месторождение, площадь	Число образцов	Возраст (пласты)	№ п.п.	Месторождение, площадь	Число образцов	Возраст (пласты)
1	2	3	4	1	2	3	4
Удмуртия (12; 9; 840–1757 м; 18–39°C)*							
1	Вятское	1	C _{1jp}	6	Мишкинское	2	C _{1jp} , C _{2b}
2	Кырыкмасское	2	C _{1jp} , C _{2pd}	7	Областановское	1	D _{3psh}
3	Тарасовская пл.	1	C _{1jp}	8	Чутырско-Киенгопское	1	C _{2b}
4	Гремихинское	2	C _{1tl} , C _{2b}	9	Архангельское	1	D _{3psh}
5	Лиственное	1	C _{1jp}				
Пермская обл. (55, 29; 370–2260 м; 18–38°C)*							
10	Бардымское	1	D _{3fr}	25	Козубаевское	1	C _{1tl}
11	Батырбайское	2	C _{1bb} , C _{2b}	26	Краснокамское	2	D _{3kn} , C _{2b}
12	Кокуйское	1	C _{2b}	27	Осинское	1	C _{2b+nm}
13	Кулигинское	1	C _{1tl}	28	Шеметинское	3	C _{1t} , C _{1tl} , C _{2b}
14	Каменское	1	C _{1tl}	29	Ярино-Каменоложское	11	C _{1t} , C _{1jp} , C _{2b}
15	Караморское	1	D _{3psh}	30	Бельское	1	C _{2b}
16	Красноярско-Куединское	4	D _{3psh} , C _{1tl} , C _{2b} , P _{1s}	31	Гежское	3	D _{3fr} , C _{1t} , C _{1ok}
17	Кыласовское	2	C _{1bb} , C _{2vr}	32	Песчанковское	1	C _{2b}
18	Павловское	4	C _{1bb} , C _{1tl} , C _{2b} , C _{2vr}	33	Чашкинское	1	C _{1bb}
19	Шагиртское	2	C _{1tl} , C _{2vr}	34	Яборовское	1	C _{2vr}
20	Гожанское	1	C _{1bb}	35	Русаковское	1	C _{1tl}
21	Ножовское	1	C _{1jp}	36	Брусянское	1	C _{1jp}
22	Тиховская пл.	3	C _{1jp} , P ₁ , P _{1ar}	37	Копальнинское	1	P _{1s+a}
23	Баклановское	1	C _{1jp}	38	Луживское	1	C _{1jp}
24	Горское	1	C _{1bb}				
Башкирия (28, 19; 710–2560 м; 17–48°C)*							
39	Мустафинское	1	C _{1ksl}	49	Арслановское	1	C ₂
40	Бураевское	1	C _{2b}	50	Бекетовская пл.	2	D _{3psh+kn} , C _{1t}
41	Тепляковское	1	D _{3fm}	51	Искандеровское	1	C _{1t}
42	Усть-Айское 2	2	D _{3dm} , C _{1bb-rd}	52	Северо-Уршакское 2	2	D _{2bs} , D _{3fm}
		3				3	4
43	Шавьядинское	1	D _{3fm}	53	Сергеевское	1	D _{3psh+kn}
44	Шкаповское	1	D _{2vr}	54	Тавтимановское	3	D _{2ml} , D _{3psh+kn} , C ₁
45	Введенское	1	P _{1ar-a}	55	Кызылбаевское	4	D _{3dm} , C _{2b} , C _{2vr} , C ₃
46	Кинзебулатовское	1	P _{1ar-a}	56	Муслюмовское	2	C _{2vr} , P _{1s}
47	Арланское	1	C _{2m}	57	Яныбаевское	1	C ₃
48	Манчаровское	1	C _{1bb}				
Татария (24; 13; 810–1950 м; 20–39°C)*							
58	Акусбаево-Мокшинское	2	C _{1bb} , C ₁	65	Пионерское	2	C _{1bb} , C _{1tl}
59	Беркет-Ключевское	1	C _{1bb}	66	Ромашкинское	7	D _{2vr} , D _{2ar} , D _{3psh} , C _{1ksl} , C _{1bb}
60	Енорускинское	1	C _{1bb}	67	Уральминское	3	C _{1bb} , C _{1tl} , C ₂
61	Ерsubайкинское	1	C ₁	68	Актанышское	1	C _{1bb}
62	Ивашкино-Малосульчинское	1	C _{1bb}	69	Первомайское	1	C _{1el}
63	Ново-Елховское	2	D	70	Бастрыкское	1	C _{1t}
64	Новошешминское	1	C ₁				

Таблица 1. Окончание

№ п.п.	Месторождение, площадь	Число образцов	Возраст (пласты)	№ п.п.	Месторождение, площадь	Число образцов	Возраст (пласты)
1	2	3	4	1	2	3	4
Самарская обл. (22; 14; 540–3270 м; 18–74°C)*							
71	Канашское	1	C _{1ksl}	78	Кулешовское	1	C _{2b}
72	Бариновское	2	D _{2zv} (пл. D-3), C _{1ksl}	79	Новоключевское	1	P _{1ku}
73	Богатыревская пл.	2	C _{1t} (пл. В-1, В-2)	80	Покровское	4	D _{3d-1} , C _{1up} , C _{1bb} , C _{1ok}
74	Верхне-Ветляное	1	C _{1bb}	81	Сызранское	1	C _{2vr}
75	Дзержинское	1	C _{2b}	82	Утевское	3	C _{1ksl} , C _{1bb} , C _{1ok}
76	Зольненское	1	C _{1ksl}	83	Хилковское	1	D _{3fm}
77	Ильменевское	2	C _{1bb} , C _{2b}	84	Яблонный Овраг	1	D ₃
Оренбургская обл. (18; 5; ~800–3900 м; 20–68°C)*							
85	Бугурусланское	1	C ₁	88	Вахитовское	2	D _{3psh} , D _{3f2-3} (пл. D ₁ , D _{кт1})
86	Байгуганское	1	C _{2b}	89	Рыбкинское	1	D _{3f2-3}
87	Бобровское	13	C _{1t} , C _{1bb} , C _{1ok} , C _{2b} (пл. T ₁ , O ₄ , O ₃ , O ₂ , O ₁ , A ₄)				
1	2	3	4	1	2	3	4
Саратовская обл. (5; 4; ~800–~2200 м; 25–62°C)*							
90	Елшанское	1	C _{1vbb}	92	Соколовогорское	2	D _{2vr} , D _{3psh}
91	Советское	1	D _{2ar}	93	Степновское	1	D _{2ar}
Волгоградская обл. (3; 3; 2340–4700 м; 99–118°C)*							
94	Ольховское	1	D _{2vr}	96	Южно-Камышлинское	1	D _{3sr}
95	Терсинское	1	D _{2ar}				

* / В скобках последовательно указаны число изученных образцов региона, число месторождений и разведочных площадей, интервалы глубин и пластовых температур, представленных в выборке.

распределен по нормальному закону; наименьшие отличия – у H_α и $n(3)$ -C6/ $n(1)$ -C4. Большинство распределений сильно асимметричны, у половины коэффициент эксцесса ≥ 8 -ми, то есть имеются образцы, резко выделяющиеся по этим параметрам. Следовательно, СКО не является в данном случае однозначной мерой разброса точек относительно средних величин. Поэтому определены границы, в которые укладывается 50%, 80% и 90% значений (табл. 2). Чтобы нагляднее представить разброс относительно медианы, там же приведены отношения и разности значений на границах 50-ти и 80-ти процентного диапазонов. Дальнейший анализ (см. ниже) показал, что среди изученных образцов есть шесть уникальных по составу (пять – по содержанию ароматических компонентов и один – n -алкильных) структур, которые целесообразно не объединять с прочими

(называемыми далее основной частью нефтей), а рассматривать отдельно. Соответственно, все характеристики табл. 2 рассчитаны также для набора образцов, где уникальные нефти исключены. Значения, заметно отличающиеся от вычисленных по полной выборке, приведены в табл. 2 в скобках.

Распределения значений 13-ти параметров для основной части нефтей также отличаются от нормального со статистической значимостью > 0.99 , хотя столь больших отклонений характеристик от критических величин и нет. Для трех (H_γ , Σn -Alk/ $n(1)$ -C4 и $n(3)$ -C6/ $n(1)$ -C4) статистическая значимость – между 0.95 и 0.99. Таким образом, даже если в выборке отсутствуют уникальные нефти, распределения остаются не гауссовыми. Следовательно, при сравнениях разных групп нефтей (например, нефтей разных бассей-

Таблица 2. Численные характеристики распределения параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ^а.

	$H_{ар}$	$H_{дв}$	H_a	H_b	H_g	$H_{ар, 2+}$	$H_{ар, 1}$	$\frac{H_{ар, 2+}}{H_{ар, 1}}$	$\frac{H_a}{H_{ар}}$	$C_{ар}, \%$	$n(5+)$	$n(3)-C6$	$n(1)-C4$	$\frac{\sum n-Alk}{n(1)-C4}$	$\frac{n(3)-C6}{n(1)-C4}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Среднее	4.23 (3.96)	3.1	9.8	59.4	26.5 (26.8)	2.21 (2.05)	2.01 (1.90)	1.10	2.40	16.8 (16.3)	8.1	1.99	2.58	17.0	6.59	0.76
Медиана	4.10	1.7	10.4	59.0	26.6	2.09	1.96	1.08	2.36	17.0	7.8	1.87	2.46	16.5	6.49	0.76
СКО	1.9 (0.67)	3.6	2.7	3.6 (2.8)	2.4 (1.9)	1.12 (0.39)	0.81 (0.33)	0.18	0.43 (0.36)	5.0 (3.0)	2.8 (2.0)	0.65	0.71	5.1 (4.5)	0.75 (0.59)	0.06
Эксцентриситет	5.7 (-0.54)	1.9	-0.11	1.05 (0.63)	-0.85 (0.48)	5.8 (-0.19)	5.2 (-0.50)	1.09 (0.75)	-0.75 (0.04)	3.1 (-0.61)	4.2 (0.55)	1.5	1.14 (1.33)	1.9 (1.05)	3.1 (0.14)	-0.08 (-0.42)
Экцесс	39.5 (0.66)	2.8 (2.15)	-0.31 (-0.67)	8.2 (0.04)	3.8 (0.18)	40.1 (1.27)	35.2 (-0.24)	2.8 (1.68)	1.35 (-0.65)	17.6 (0.22)	33.4 (0.96)	5.2 (6.0)	3.4	8.5 (3.0)	21.9 (-0.09)	1.67 (1.06)
Ср. мод./СКО ^б	0.42 (0.79)	0.72	0.84 (0.86)	0.70 (0.79)	0.73 (0.79)	0.43 (0.76)	0.48 (0.82)	0.75	0.79 (0.85)	0.60 (0.81)	0.63 (0.78)	0.74	0.76	0.71 (0.76)	0.67 (0.77)	0.76
Границы 50%	3.54	0.7	7.57	57.3	25.3	1.84	1.69	0.98	2.14	14.1	6.4	1.58	2.12	13.7	6.18	0.72
До (a)	4.43	3.7	11.9	61.2	27.7	2.33	2.17	1.18	2.72	18.6	9.0	2.32	3.04	19.6	6.96	0.80
От (b)	3.16	0.3	6.41	56.0	23.9	1.56	1.44	0.92	1.97	12.1	5.8	1.30	1.79	12.1	5.91	0.70
От (c)	4.76	7.6	12.80	63.8	29.3	2.54	2.31	1.32	2.95	19.7	10.9	2.64	3.39	22.0	7.34	0.83
До (d)	2.76	0.0	5.25	55.5	23.3	1.47	1.28	0.86	1.72 (1.90)	10.9	5.5	1.19	1.63	11.3	5.57	0.67
От	5.21 (4.83)	12.4	13.4	64.6	30.2	2.80 (2.61)	2.48 (2.35)	1.40	3.04	21.3	11.4	3.06	3.62	24.6	7.67	0.85
До	1.42 (1.77)	<0.2	2.86 (3.40)	44.8 (53.5)	15.2 (17.7)	0.69	0.49 (0.98)	0.64	0.84 (1.52)	6.1 (7.0)	2.72	0.61	0.86 (1.18)	6.1	5.1	0.50
Наименьшее	20.37 (5.77)	15.3	17.2 (16.7)	80.5 (68.1)	33.0	11.61 (3.31)	8.76 (2.64)	1.92 (1.56)	3.26	51.0 (23.6)	32.3 (15.0)	5.52	6.07	47.5 (37.9)	12.5 (8.2)	1.00 (0.91)
Наибольшее	1.25	5.5	1.57	1.07	1.09	1.27	1.29	1.21	1.27	1.32	1.40	1.47	1.44	1.43	1.13	1.11
Отношения	1.51	25.4	2.00	1.14	1.23	1.63	1.61	1.44	1.50	1.62	1.89	2.04	1.90	1.82	1.24	1.20
b/a	0.89	3.1	4.34	3.8	2.3	0.49	0.48	0.20	0.58	4.52	2.55	0.74	0.93	5.9	0.78	0.08
d/c	1.60	7.3	6.40	7.8	5.4	0.99	0.87	0.40	0.98	7.55	5.15	1.35	1.61	9.9	1.43	0.14
b-a																
d-c																

^а/ В скобках приведены значения для выборки без шести уникальных образцов (см. текст). Все выражаемые в процентах величины (среднее, медиана, СКО и т.д.) – от общего водорода или общего углерода образца, соответственно; $H_{дв}$ – они же $\times 100$.
^б/ Отношение среднего значенимодуля отклонения от среднего к СКО [5, 7].

нов) нельзя использовать обычные, приводимые во всех учебных пособиях критерии (типа t -критерия Стьюдента, как это сделано в [20]). Необходимо пользоваться непараметрическими статистическими методами. Так, вместо сравнения средних следует сравнивать медианы распределений и для оценки значимости разницы пользоваться критерием знаков [5, 7]. По иному должны решаться и задачи группировки [6].

Из данных табл. 2 следует, что изучаемый набор включает образцы, сильно отличающиеся по составу основных компонентов. Вариации общей доли углерода в n -алкильных фрагментах — от 6 до 47 абс. %, причем по многоатомным структурам (параметр $n(5+)$) крайние значения отличаются более чем в 10 раз. Ароматичность образцов ($C_{ар}$) меняется в очень широких пределах — от 6 до 51 абс. %, наибольшие значения минимум вдвое больше ранее фиксированных для нефтей и типичны для полициклоароматических фракций, смол и асфальтенов [12, 19–21]. Соотношение между долями водорода в би-+полициклоароматических и в моноциклоароматических кольцах разнятся для крайних случаев втрое, средний размер n -алкильных цепей ($\Sigma n\text{-Alk}/n(1)\text{-C}_4$) — в 2.5 раза. Доли водорода в изолированных двойных связях варьируют в пределах почти двух порядков. Наименьшие различия между нефтями, как и в Зап. Сибири [12], наблюдаются по параметру H_{β} , несколько большие — по H_{γ} . По сравнению с Зап. Сибирью отношения значений на границах интервалов, в которые укладывается половина нефтей, меньше для характеризующих ароматические компоненты параметров ($H_{ар}$, $H_{ар, 2+}$ и т.д.; исключение — H_{α}), и примерно такие же для характеристик n -алкильных структур.

Для детального представления вида распределений оказались малопригодными оба стандартных варианта — и с равномерной шкалой, и с логарифмической. Причина — наличие образцов с сильно отличающимися от основной массы значениями параметров. При имеющемся числе образцов разбивать весь диапазон значений более чем на 20 интервалов некорректно [6, 7]. Для $H_{ар}$, например (рис. 1), это дает шаг = 1 абс. % при равномерной шкале (“естественные границы” — от 1 до 21 абс. %). Тогда вся основная область значений (~1.5–5.5 абс. %) разбивается всего на 5 интервалов, что дает крайне обобщенную картину распределения. Поэтому вместо обычных гистограмм использованы графики, показывающие так называемую плотность распределения вероятности $p_{и}$ [6, 7, 22]. Величина $p_{и}$ для каждого интервала значений параметра вычисляется по формуле

$$p_{и} = n_{и}/(d_{и} \times N), \quad (1)$$

где $n_{и}$ — число образцов со значениями параметра в пределах рассматриваемого интервала, $d_{и}$ — ширина интервала, N — общее число образцов в наборе.

Графики представляют собой ломаные (рис. 1), где в явном виде показана ширина каждого интервала, которые здесь могут быть и не одинаковыми, и площадь под которой равна 1. Чтобы получить привычные величины — процент образцов, попавших в данный интервал, $p_{и}$ умножают на ширину интервала и на 100. Например, для $H_{ар}$ (рис. 1) в интервале с наибольшей плотностью вероятности $p_{и} \approx 0.7$, шаг — 0.29 и в него попадает $0.7 \times 0.29 \times 100 \approx 20\%$ образцов. Преимущество такого представления еще и в том, что оно позволяет непосредственно сопоставлять распределения для групп с разным числом образцов и когда, соответственно, по разному проводили разбиение всего диапазона значений на интервалы (рис. 2–4). Полученные результаты приведены на рис. 1–4.

Первое, что бросается в глаза — пять нефтей с необычно высоким содержанием ароматических компонентов, что выделяет их по параметрам $H_{ар}$, $C_{ар}$, $H_{ар, 2+}$, $H_{ар, 1}$ (рис. 1). По сравнению с наиболее часто встречающимися нефтями, например $H_{ар}$ у них больше в 2–5 раз (среднее значение максимума распределения ~4.3 абс. %). Все они из отложенный карбонатного комплекса верхнего карбона и нижней перми северо-восточной части бассейна. Один образец (Ольховское месторождение) выделяется экстремально высоким содержанием n -алкильных структур, в первую очередь — по параметрам $n(5+)$ и $\Sigma n\text{-Alk}/n(1)\text{-C}_4$. В целом же большинство распределений имеют сложный вид с 2-мя–3-мя максимумами и явно асимметричны. Там, где выделяется главный максимум (H_{β} , H_{γ} , $H_{ар}$, $H_{ар, 2+}$, $n(3)\text{-C}_6$, $\Sigma n\text{-Alk}/n(1)\text{-C}_4$, $n(3)\text{-C}_6/n(1)\text{-C}_4$, с некоторой натяжкой — $H_{ар, 2+}/H_{ар, 1}$) чаще имеются существенные “крылья” (рис. 2–4). Это указывает на наличие немалого числа факторов, влияние которых на состав нефти сопоставимо. Совсем иное распределение $H_{дв}$: спад с ростом значений и повышение плотности в области 0.12–0.16 абс. % (0.1 абс. % $H_{дв}$ соответствует ~3–4 абс. % содержания непредельных углеводородов [23, 24]). Проще всего вид у распределения отношения $n(3)\text{-C}_6/n(1)\text{-C}_4$.

Проведен анализ того, какие особенности полученных распределений могут оказаться артефактами, обусловленными указанными выше несовершенствами выборки.

Поправки на избыточное число проб разреза Бобровского месторождения приводят к следующим изменениям на рис. 1–4. От максимума распределения $C_{ар}$ в интервале 12.6 – 14.8 абс. % остается плечо, максимум H_{α} в диапазоне 6.55–7.95 абс. % вдвое меньше возвышается над фоном, то же — для $\Sigma n\text{-Alk}$ (максимум 18.6–20.0 абс. %), у $n(5+)$ плотность в максимуме 8.1–8.9 абс. % падает с 0.25 до 0.20. Снижается плотность во всей области от 3.1 до 3.9 абс. % для (1)-C4 (в максимуме — с 0.43 до 0.33). Для $n(3)\text{-C}_4$ максимум сдвигается в

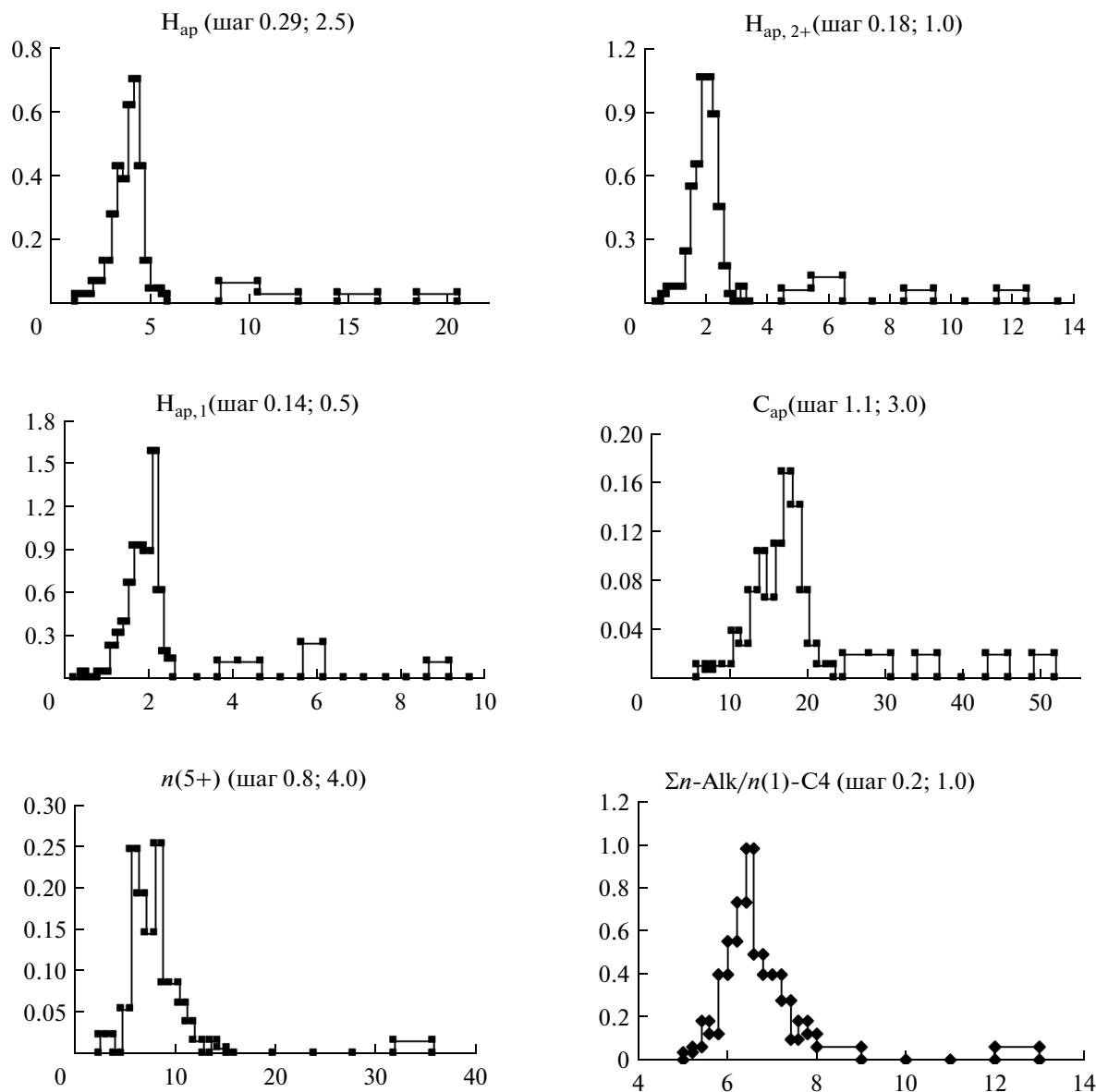


Рис. 1. Плотности распределения параметров состава, по которым имеются образцы, резко выделяющиеся на общем фоне. В скобках первым указан шаг по оси абсцисс в области значений, характерной для основной части проб, вторым – в области больших значений параметров (в %). Для последних плотность вероятности умножена на 10.

соседний интервал (2.38–2.54 абс. %) и сужается до одного интервала. Слегка уменьшаются плотности у H_{ap} – в плече 3.02–3.89 абс. %, H_{β} – в максимуме (57–59 абс. %), H_{γ} – в области 28–32 абс. %, H_{α}/H_{ap} – в главном максимуме (2.06–2.28). Сужается главный максимум распределения $H_{ap,2+}$ из-за падения плотности на интервале 1.53–1.71 абс. %.

Второй тип несовершенства выборки – непропорциональное представительство образцов из разных продуктивных комплексов и частей НГБ. Для оценки возможных последствий такой непропорциональности определено наличие, направление и величина систематического сдвига распределений каждого параметра между соот-

ветствующими группами нефтей. Использован ранговый критерий Манна–Уитни U [6, 7], который позволяет определить вероятность P того, что наблюдаемые различия между двумя произвольными распределениями случайны и какое из распределений сдвинуто в сторону меньших значений по сравнению с другим. То есть при малых P (условно – менее 0.05 или 0.01) следует говорить о наличии систематического сдвига с вероятностью $1 - P$, при больших (например – более 0.3 или 0.5) – об его отсутствии. Чем меньше P , тем надежнее вывод о наличии сдвига и тем он больше. Очевидно, установление наличия или отсутствия систематических сдвигов между нефтями

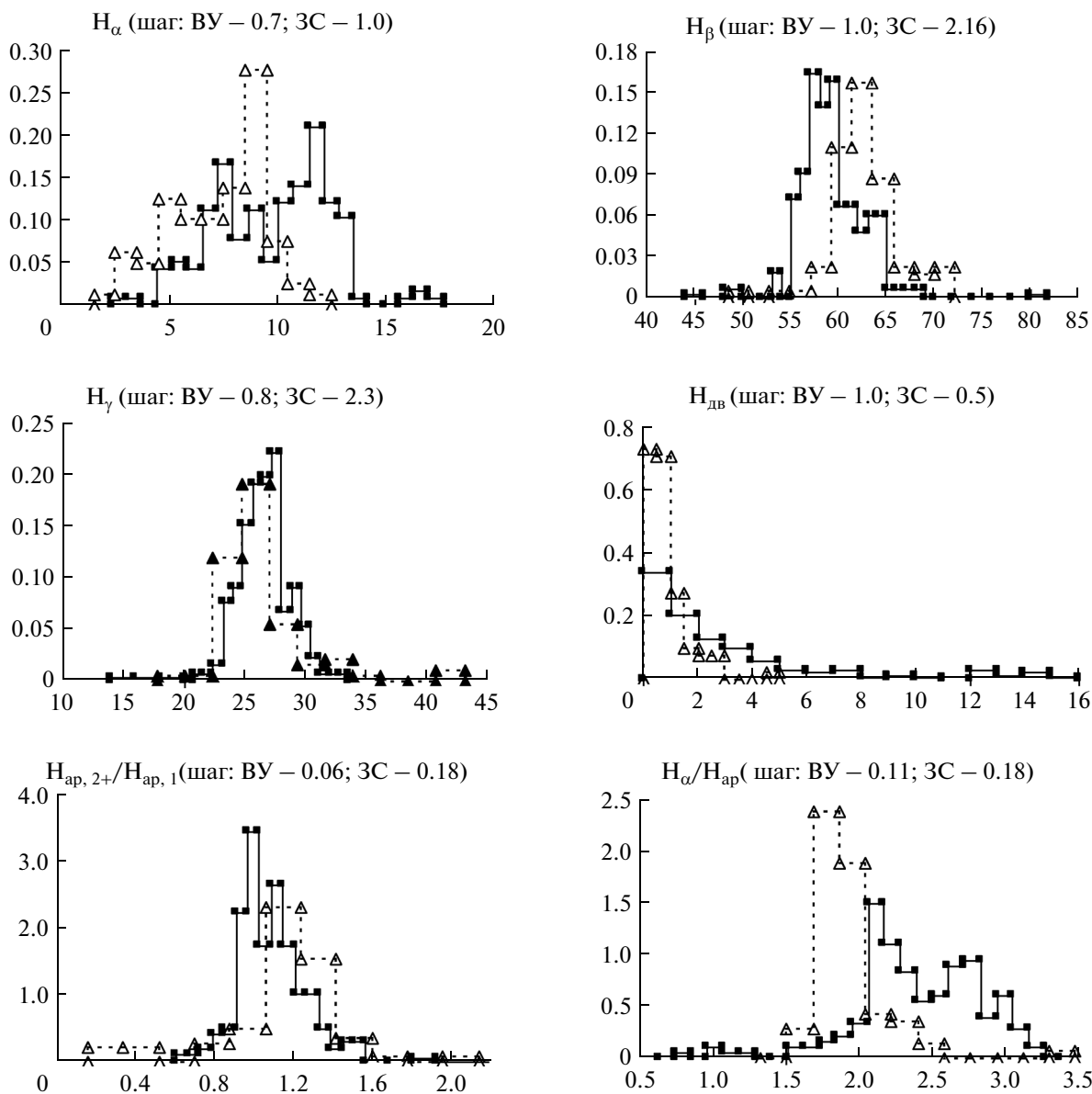


Рис. 2. Плотности распределения параметров состава, измеряемых из спектров ЯМР ^1H (кроме показанных на рис. 1). Шаг: ВУ – для Волго-Урала, ЗС – Зап. Сибири. Залитыми квадратами и сплошной линией показаны графики для Волго-Уральского НГБ, незалитыми треугольниками и пунктирной линией – для Западно-сибирского.

разных продуктивных комплексов и частей НГБ имеет и существенную самостоятельную ценность.

При анализе нефтей разных продуктивных комплексов рассматривали следующие пары: все терригенные – все карбонатные (Т–С в табл. 3), терригенный нижнего карбона – карбонатный среднего карбона (ТС₁–КС₂ там же), терригенный нижнего карбона – карбонатный верхнего девона и нижнего карбона (ТС₁–К(С₁+D₃), а так же – с его частью – карбонатами только нижнего карбона (ТС₁–КС₁), терригенный девона – карбонатный девона (суммарно каждого, ТD–KD), терригенный девона (суммарно) – терригенный нижнего карбона (ТD–ТС₁), карбонатный сред-

него карбона – карбонатный верхнего девона и нижнего карбона (КС₂–К(С₁+D₃)), терригенный девона (суммарно) – карбонатный среднего карбона. Шесть уникальных проб (см. выше) были исключены. Результаты расчетов и критические значения для разных P (от 1 до 10^{-3}) приведены в табл. 3 (кроме последней пары, для которой отсутствуют различия на уровне $P \leq 0.2$).

Из этих данных следует, что только распределения $H_{дв}$ существенно различаются в нефтях разных комплексов. Причем главные различия – между терригенным комплексом нижнего карбона и карбонатным комплексом верхнего девона и нижнего карбона, где неопределяемых существенно

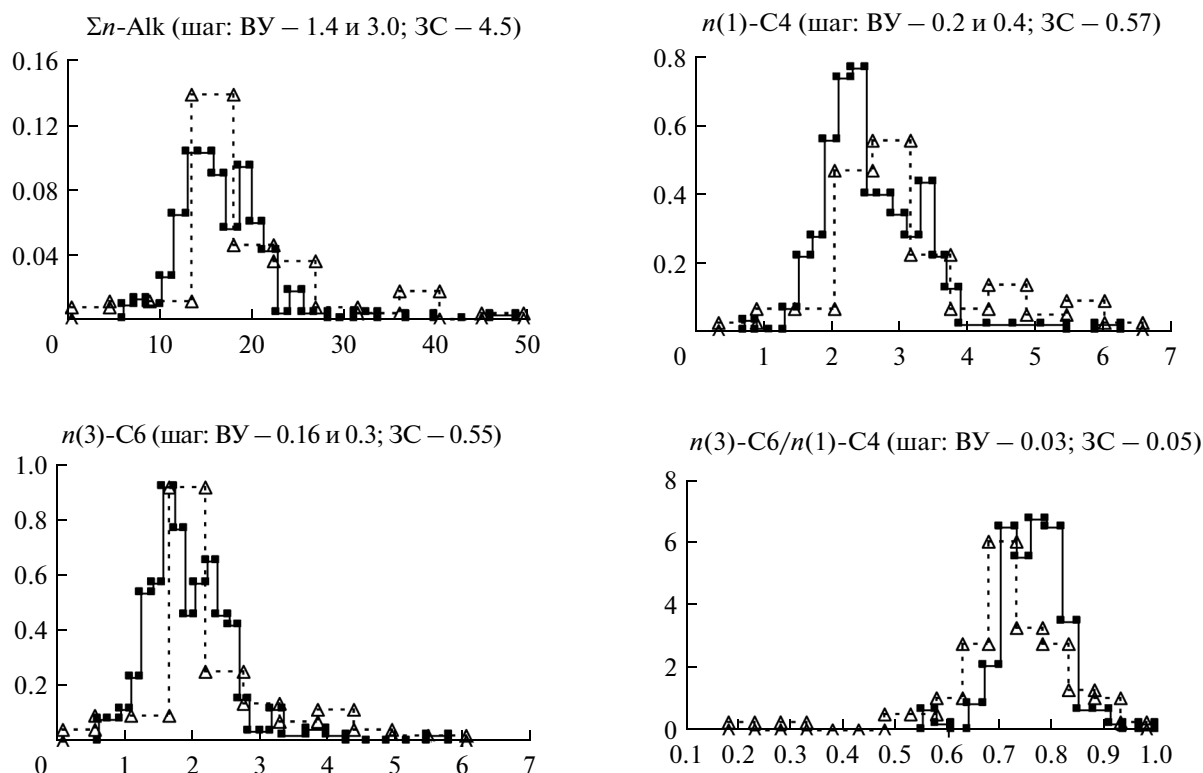


Рис. 3. Плотности распределения параметров, описывающих *n*-алкильные структуры (кроме показанных на рис. 1). Обозначения те же, что на рис. 2. Для Σn -Alk шаг 3.0 абс. % на интервалах значений, больших 33, для $n(3)$ -C6 шаг 0.3 абс. % – значения >3.3 ; для $n(1)$ -C4 0.4 абс. % – значения >3.9 .

меньше. Медианы равны (в 10^{-2} абс. %): TC_1 – 3.4, TD – 2.1, KC_2 – 1.7, $K(C_1+D_3)$ – 0.4. Статистическая значимость разницы между TC_1 и TD – ~ 0.75 , между TC_1 и KC_2 – ~ 0.8 , что недостаточно для признания ее достоверной. Из остальных параметров наибольшая значимость различия фиксируются в паре TD – KD для N_{α}/N_{ap} (0,80). То есть если различия и есть, то малые. Для двух третей же приведенных в табл. 3 величин (78-ми из 112-ти) различий между парами комплексов вообще нет. В терминах прикладной статистики – вероятность того, что различия случайны – 50% и более (соответствующее значение больше или равно критическому при $P = 0.5$). В некоторых случаях она более 90% (например, для $n(3)$ -C6 в паре TC_1 – KC_2).

При анализе нефтей разных территорий всю площадь бассейна условно разбили на три части по административным границам: северную (Удмуртия и Пермская обл.), центральную (Башкирия и Татария) и южную (Самарская, Саратовская, Волгоградская и Оренбургская обл.). В табл. 4 приведены значения критерия Манна–Уитни для всех трех пар: север – центр, север – юг, центр – юг по всем параметрам, в табл. 5 – медианы соответствующих распределений (все – без тех же шести образцов уникального состава).

Между всеми территориями по большинству параметров наблюдаются значимые различия, причем, даже исключая временно неопредельные углеводороды, по некоторым параметрам эта значимость очень велика (вероятность того, что разница случайна, для всех параметров с $U < 330$ в паре центр – юг $< 10^{-9}$). Всего 10 значений из 48-ми в табл. 4 соответствуют ситуации, когда значимость различий меньше 0.95.

В среднем по ароматичности (C_{ap}) получается ряд: центр $>$ север $>$ юг. То же – для заместителей при ароматических циклах (N_{α}) и отношения N_{α}/N_{ap} . При этом различия между нефтями севера и центра по N_{ap} , $N_{ap,1}$, $N_{ap,2+}$ нет (в нефтях юга их значения, в среднем, меньше). Отношение же $N_{ap,2+}/N_{ap,1}$ сдвинуто в сторону больших значений в нефтях севера по сравнению с нефтями центральной части бассейна; в двух других парах (север – юг, центр – юг) достоверной разницы нет. Отсюда – несколько следствий. Для Волго-Урала в целом столь однозначной связи между N_{ap} и C_{ap} , что наблюдалась в нефтях Зап. Сибири [13], не будет, т.к. между распределениями N_{ap} северной и центральной части бассейна нет сдвига, а по C_{ap} он есть. Вероятно, для предсказания C_{ap} и иных величин по данным ПМР (типа [11, 19, 20]) целесообразно отдельно рассматривать разные

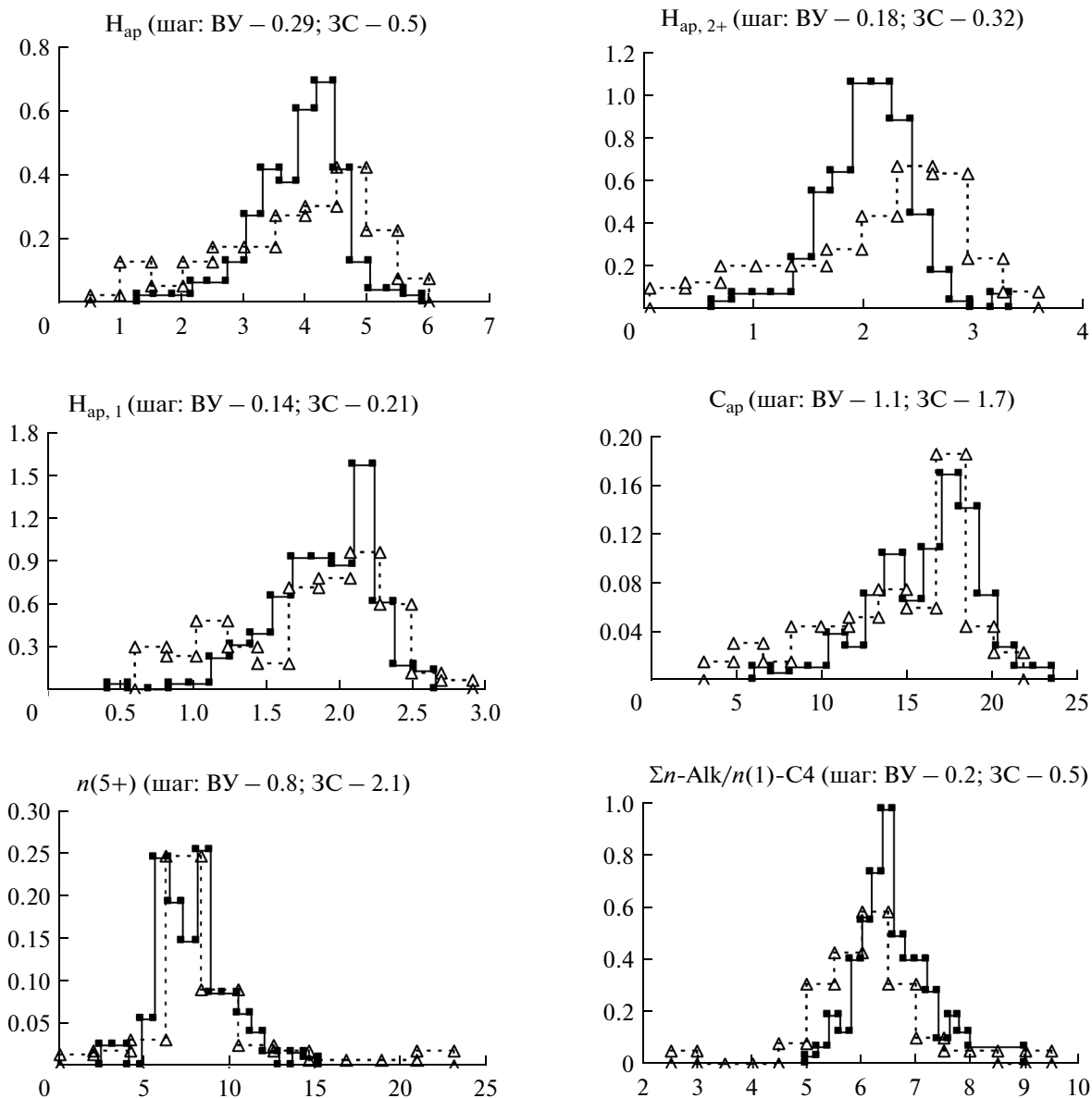


Рис. 4. Плотности распределения параметров, показанных на рис. 1, для основной части проб. Обозначения те же, что на рис. 2.

части бассейна. Повышенную долю ароматического углерода в нефтях Татарии и Башкирии можно было бы объяснить общеизвестным широким распространением именно в этом регионе залежей с высоким содержанием смол и/или асфальтенов, особенно – в отложениях карбона и перми. Однако если бы вся разница между ароматическими компонентами севера и центра сводилась только к этому, распределение $H_{ap, 2+}/H_{ap, 1}$ также должно было быть сдвинуто в сторону больших значений в нефтях центральной части НГБ, т.к. для смол и асфальтенов, по нашим данным, типичные значения этого отношения ~ 4 , а для моноциклической ароматики – ~ 0.1 . Наблюдаемый же сдвиг – в обратную сторону (табл. 4, 5).

Следовательно, состав ароматических компонентов нефтей севера и центра различается и по иным характеристикам, требующим специального изучения. В частности, поскольку сдвиги по C_{ap} , H_{α} и H_{α}/H_{ap} параллельны, увеличение доли ароматического углерода при таком территориальном рассмотрении сопровождается увеличением степени замещения ароматических циклов.

По содержанию n -алкильных структур (табл. 4, 5) выделяются нефти центральной части бассейна, где их меньше. Различие между севером и югом по $\Sigma n-Alk$, если и есть, то мало ($\sim 1 : 10$, что наблюдаемая разница случайна). Средний размер цепей ($\Sigma n-Alk/n(1)-C4$) в нефтях северных районов наибольший и примерно одинаков в центральной

Таблица 3. Сопоставление распределений параметров состава нефтей основных продуктивных комплексов Волго-Уральского НГБ (без шести уникальных нефтей – см. текст) по критерию Манна–Уитни

Параметр	Сравниваемые продуктивные комплексы*						
	T–K	TC ₁ –KC ₂	TC ₁ –K(C ₁ +D ₃)	TC ₁ –KC ₁	TD–KD	TD–TC ₁	KC ₂ –K(C ₁ +D ₃)
H _{ар}	2353	870	772	536	90	625	380
H _{дв}	1725	823	342	241	46	554	202
H _α	2577	944	780	504	85	605	411
H _β	2517	953	741	523	75	660	391
H _γ	2540	926	746	509	91	576	392
H _{ар, 2+}	2334	862	745	499	97	637	411
H _{ар, 1}	2420	918	724	480	84	613	382
H _{ар, 2+} /H _{ар, 1}	2602	906	716	452	71	559	421
H _α /H _{ар}	2623	886	735	538	68	617	349
C _{ар}	2504	978	755	527	89	649	416
n(5+)	2488	965	756	515	73	634	415
n(3)–C6	2450	989	728	528	73	654	376
n(1)–C4	2408	935	718	534	74	653	405
Σn-Alk	2456	989	732	526	74	660	406
Σn-Alk/n(1)–C4	2540	984	687	501	71	649	375
n(3)–C6/n(1)–C4	2568	929	744	522	77	657	380

Критические значения критерия Манна–Уитни при разных *P*

<i>M</i> **	2624	990	780	540	99	660	429
<i>P</i> = 0.9	2592	974	767	529	96	648	421
<i>P</i> = 0.5	2453	906	708	483	84	596	385
<i>P</i> = 0.2	2299	830	643	432	69	537	345
<i>P</i> = 0.1	2206	784	604	401	61	502	320
<i>P</i> = 0.05	2125	744	570	373	53	471	299
<i>P</i> = 0.01	1965	664	501	319	31	410	256
<i>P</i> = 0.001	1775	569	420	253	15	336	204

*/ Жирным шрифтом выделены величины, для которых распределение сдвинуто в сторону меньших значений в нефтях второго члена пары (при *P* ≤ 0.1).**/ T – терригенный, K – карбонатный; C₁ – нижний карбон, C₂ – средний карбон и т.д.***/ *M* – математическое ожидание величины *U* для случая, когда обе выборки – из одной генеральной совокупности.

и южной частях бассейна. При этом, по-видимому, если в нефтях Татарии и Башкирии меньшая средняя длина цепей обусловлена тем, что заметная их доля представляет собой относительно короткие заместители циклических соединений, то для южных районов это связано с меньшей средней молекулярной массой компонентов нефтей.

Непредельные углеводороды – единственная из рассматриваемых групп соединений, средняя концентрация которых в разных частях бассейна отличается в два и более раза. Если разбить всю область значений H_{дв} пополам, то в верхней половине (H_{дв} ≥ 7 × 10⁻² абс. %) оказываются нефти, в основном сосредоточенные на территории Пермской области (месторождения Ярино-Каменоложское, Яборовское, Чашкинское, Русаковское, Кулигинское, Краснокамское, Караморское, Лу-

живское, Гежское, Бруснянское, а также Тиховская площадь). Лишь в двух месторождениях Башкирии (Кызылбаевском и Арслановском) и одном – Татарии (Актанышском) имеются такие залежи. С другой стороны, среди проб, попавших в интервал значений H_{дв} < 0.01 абс. % (или < 0.3–0.4 абс. % непредельных углеводородов), более половины (30 из 56-ти) – из южной части бассейна.

Таким образом, несмотря на известную разницу между нефтями из карбонатных и терригенных отложений, она не сказывается на общей их ароматичности и содержании *n*-алкильных структур. Фиксируются четкие различия при усредненном рассмотрении таких обобщенных параметров состава между нефтями севера, центральных районов и юга бассейна. Однако эти различия в целом невелики (табл. 5), так что серьезных искажений из-за непропорционального представительства

Таблица 4. Сопоставление распределений параметров состава нефтей северных (С), центральных (Ц) и южных (Ю) районов Волго-Уральского НГБ (без шести уникальных нефтей – см. текст) по критерию Манна–Уитни

Параметр	Части НГБ		
	С–Ц	С–Ю	Ц–Ю
$H_{ар}$	1485	906	462
$H_{дв}$	900	297	645
H_{α}	<u>1247</u>	914	224
H_{β}	1048	1401	<u>478</u>
H_{γ}	<u>1224</u>	637	<u>577</u>
$H_{ар, 2+}$	1503	913	628
$H_{ар, 1}$	1452	1030	379
$H_{ар, 2+}/H_{ар, 1}$	1251	1276	1118
$H_{\alpha}/H_{ар}$	<u>987</u>	1058	311
$C_{ар}$	<u>1153</u>	951	295
$n(5+)$	936	1385	<u>416</u>
$n(3)-C6$	961	<u>1143</u>	<u>338</u>
$n(1)-C4$	1060	<u>931</u>	<u>346</u>
$\Sigma n-Alk$	953	<u>1219</u>	<u>319</u>
$\Sigma n-Alk/n(1)-C4$	1145	951	1106
$n(3)-C6/n(1)-C4$	957	1166	<u>918</u>
Критические значения критерия Манна–Уитни при разных P			
M^{**}	1600	1504	1175
$P = 0.9$	1578	1483	1158
$P = 0.5$	1482	1391	1082
$P = 0.2$	1375	1289	997
$P = 0.1$	1311	1227	946
$P = 0.05$	1255	1173	901
$P = 0.01$	1143	1067	813
$P = 0.001$	1011	940	707

* /Жирным шрифтом выделены величины, для которых распределение сдвинуто в сторону меньших значений в нефтях второго члена пары, подчеркнутым курсивом – в сторону больших значений (при $P \leq 0.1$).

Таблица 5. Медианы параметров состава нефтей северных (С), центральных (Ц) и южных районов Волго-Уральского НГБ (без шести уникальных нефтей – см. текст)

Параметр	Север	Центр	Юг	Параметр	Север	Центр	Юг
$H_{ар}$	4.27	4.18	3.63	$H_{\alpha}/H_{ар}$	2.36	2.71	2.23
$H_{дв}$	3.7	1.9	0.7	$C_{ар}$	17.5	18.1	14.5
H_{α}	10.7	11.5	7.9	$n(5+)$	8.3	6.5	8.5
H_{β}	59.3	57.8	59.7	$n(3)-C6$	1.87	1.61	2.23
H_{γ}	25.7	26.7	28.4	$n(1)-C4$	2.46	2.19	2.85
$H_{ар, 2+}$	2.13	2.17	1.92	$\Sigma n-Alk$	16.7	13.9	18.8
$H_{ар, 1}$	2.10	2.07	1.79	$\Sigma n-Alk/n(1)-C4$	6.7	6.4	6.4
$H_{ар, 2+}/H_{ар, 1}$	1.10	1.03	1.05	$n(3)-C6/n(1)-C4$	0.77	0.74	0.76

нефтей разных регионов не возникает. Исключение – параметр $H_{дв}$, для которого полученное распределение дает завышенные значения плотности вероятности в области больших значений (вероятно, в несколько раз).

Полученные распределения сопоставлены с данными для нефтей Зап. Сибири [12]. Результаты качественного сравнения представлены на рис. 2–4. Для установления наличия и степени достоверности систематических сдвигов между распределениями использован критерий Манна–Уитни и медианы. Сравнивали распределения, полученные по всем образцам (вариант I), с отброшенными шестью уникальными нефтями Волго-Урала и двумя газоконденсатами, выпавшими при анализе многих зависимостей в Зап. Сибири [13] (вариант II, представляющий наибольший интерес), а так же, когда это было осмысленно, “основные массивы проб” (вариант III).

По $C_{ар}$ распределение для Зап. Сибири сдвинуто в сторону меньших значений в вариантах I и II (достоверность 0.998 и 0.9985). При этом в области с наибольшей плотностью вероятности (12–22 абс. %) распределения близки: совпадают положения обоих максимумов и минимума между ними (рис. 4). Сдвиг – из-за пониженной ароматичности нефтей, генетически связанных с палеозойскими отложениями Западной Сибири [12]. По $H_{ар}$ же сдвиг отсутствует в обоих этих вариантах и слегка проявляется только в варианте III для области 1.5–6.0 абс. % (достоверность мала – 0.93). Но в диапазоне, куда попадает основное число значений (от 2.5 до 5.5 абс. %) четко виден сдвиг в меньшую сторону для нефтей Волго-Урала. Отсюда следует, что уравнение связи между $C_{ар}$ и $H_{ар}$ для нефтей Зап. Сибири и Волго-Урала будут различаться и универсальная методика предсказания величин $C_{ар}$ по измеренным $H_{ар}$ с хорошей точностью для нефтей невозможна; следует ограничиваться региональными зависимостями.

В нефтях Зап. Сибири, в среднем, существенно меньше значения параметра H_{α} (медианы – 7.9 абс. % для Зап. Сибири и 10.1 абс. % для Вол-

го-Урала в варианте II) и $N_{\alpha}/N_{ар}$, больше — $N_{ар, 2+}/N_{ар, 1}$ (достоверность ~ 0.99999 для основной группы проб, где отношения — от 0.6 до 1.6, (рис. 2)). Последний сдвиг — за счет меньших величин $N_{ар, 2+}$. Следовательно, ароматические циклы в нефтях Волго-Урала в среднем имеют больше заместителей. Детальное изучение соотношений между разными классами ароматических соединений требует постановки специальной работы с выделением фракций моно- и би- + полициклической ароматики и привлечением методов группового масс-спектрального анализа [26]. Существующие схемы нефтеобразования [1, 2, 4] ничего не дают для объяснения этих различий. Пока лишь отметим, что, во-первых, нефти, формирующие главный максимум распределения N_{α} с центром ~ 12 абс. %, в Зап. Сибири встречаются редко. Во-вторых, если распределение отношения $N_{\alpha}/N_{ар}$ в Зап. Сибири унимодально, то в Волго-Урале оно отчетливо бимодально со сравнимыми максимумами. То есть по этому параметру среди нефтей Волго-Урала выделяется минимум два типа.

По *n*-алкильным структурам наблюдается небольшой сдвиг в меньшую сторону у нефтей Волго-Урала для Σn -Alk, $n(3)$ -C6 и $n(1)$ -C4 (значимости в варианте II $\sim 0.98, 0.97$ и 0.99) при отсутствии значимой разницы для $n(5+)$. Отношение Σn -Alk/ $n(1)$ -C4 в среднем меньше у нефтей Зап. Сибири; распределения $n(3)$ -C6/ $n(1)$ -C4 практически совпадают за исключением “крыльев” (см. также рис. 3). Основная разница между распределениями трех перечисленных параметров — в ширине главного максимума, особенно для $n(3)$ -C6: в Зап. Сибири в интервал, в который укладывается 50% его значений вдвое уже, чем в Волго-Урале (рис. 3). Учитывая распределения $S_{ар}$, отсюда следует, что наблюдавшаяся в нефтях Зап. Сибири связь между $S_{ар}$ и Σn -Alk для Волго-Урала будет иной и, скорее всего, не столь сильной.

Следует подчеркнуть, что весь сравнительный анализ в настоящей работе построен на непараметрических методах, применимых для любых распределений, тогда как стандартно в этой области используют сравнение средних значений и критерий Стьюдента, область корректного применения которого ограничена величинами с гауссовым распределением [5–7]. Чтобы проиллюстрировать, к чему приводит общепринятое, но неверное использование математического аппарата, результаты сравнительного анализа состава нефтей Волго-Урала и Зап. Сибири в варианте I сопоставлены с тем, что получается исходя из критерия Стьюдента. В двух случаях этот критерий показал наличие различий со значимостью 0.93 и 0.991 там, где этих различий нет (вероятность того, что различия случайны при правильном анализе — >0.7 и >0.2 , соответственно). В двух — обратная картина: по критерию Стьюдента

разницы нет ($P = 0.56$ и 0.21), а на самом деле эта вероятность — 0.002 и 0.001, соответственно, т.е. различия достоверны. Еще в двух случаях величины P , вычисленные по критерию Стьюдента, отличались от правильных на порядок, опять же, в разную сторону. Так что для четвертой части параметров *t*-критерий дал полностью ошибочный вывод и еще для одной восьмой — неверную оценку значимости. Это ставит под сомнение результаты многих работ разной направленности, основанных на таком сравнительном анализе.

В заключение — несколько слов о шести уникальных нефтях. Очевидно, они представляют особый интерес и необходимо детальное изучение их состава для установления источников и условий генерации. Некоторые данные относительно высокопарафинистой Ольховской нефти приведены в [26]. В частности, установлено, что она резко выделяется среди прочих нефтей высоким содержанием углеводородов Т-образной структуры (с этильными, *n*-пропильными и т.д. заместителями алкильных цепей). Имеющаяся обобщенная характеристика состава пяти нефтей с экстремально высокой ароматичностью позволяет пока сказать, что, в среднем, ароматические циклы в них существенно менее замещенные. Отсутствие уширения сигналов в спектрах указывает на невысокое содержание асфальтенов. Исходя из среднего числа С-атомов на молекулу в ароматических циклах и крайне малой концентрации моноциклоароматических компонентов до C_{10} , среди ароматических соединений должны существенно преобладать би- и полициклические. Однако по отношению $N_{ар, 2+}/N_{ар, 1}$ эти нефти не выделяются среди прочих. Это позволяет предположить, что в них заметную долю составляют соединения, в которых бензольные кольца либо связаны алкильной цепью, либо между ними — насыщенные циклы, причем в последнем случае это, в основном, не флуорены.

Таким образом, показано, что распределения 16-ти основных измеряемых методами ЯМР характеристик структурно-группового состава нефтей Волго-Урала сильно отличаются от нормального, как правило, асимметричны и существенно разные. Общая ароматичность и содержание *n*-алкильных структур в нефтях основных стратиграфических комплексов в среднем одинаковы при наличии различий между северной, центральной и южной частями НГБ. По содержанию непредельных углеводородов наблюдаются различия как между комплексами, так и территориями. Выявлено сходство и различие между распределениями для Западно-сибирского и Волго-Уральского НГБ. Ряд закономерностей, обнаруженных для нефтей Зап. Сибири, в Волго-Уральском НГБ должны быть иными. Это касается и соотношения между $N_{ар}$ и $S_{ар}$. В карбонатных коллекторах верхнего карбона и нижней перми северо-востока НГБ найдены нефти с уникально высоким содержанием

ем ароматических соединений, по составу явно отличающихся от обычно присутствующих в нефтях. Продемонстрированы преимущества использования для сравнения распределений интервальных графиков плотности вероятности вместо гистограмм. На конкретном материале показано, что стандартно применяемый при сравнении средних величин по группам нефтей критерий Стьюдента приводит к ложным заключениям. Для выявления систематических сдвигов между распределениями надо пользоваться критерием Манна–Уитни и сопоставлять медианы распределений.

Работа выполнена при поддержке ООО “Хембридж”. Выражаем благодарность Т.К. Баженовой и С.Б. Остроухову за помощь при выполнении работы.

Прикладные научные исследования, описанные в данной статье, проводятся при финансовой поддержке РФ в лице Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, уникальный идентификатор прикладного научного исследования RFMEFI57514X0060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир. 1981. 501 с.
2. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984. 263 с.
3. Каталог параметров региональной характеристики химического и индивидуального состава нефтей Советского Союза. // Под ред. С.П. Максимова, Т.А. Ботневой. М. Недра. 1981. 294 с.
4. *Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M.* The Biomarker Guide/Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press. 2005. 1029 p.
5. *Большев Л.Н., Смирнов Н.В.* Таблицы математической статистики. М.: Наука. 1983. 416 с.
6. *Орлов А.И.* Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: “Экзамен”. 2007. 672 с.
7. *Смирнов М.Б.* Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. М.: ИНХС РАН. 2013. www.ips.ac.ru
8. *Гируц М.В., Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 243 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 209.
9. *Бушнев Д.А., Бурдельская Н.С.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 145.
10. *Певнева Г.С., Савельев В.В., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 327 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 288.
11. *Садыков Б.Р., Стариков В.П., Садыков Р.Х., Калабин Г.А.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 25 / Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 1. P. 22.
12. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 17 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 16.
13. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 360 // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 355.
14. *Максимов С.П., Киров В.А., Клубов В.А. и др.* Геология нефтяных и газовых месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. М. Недра. 1970. 278 с.
15. *Максимов С.П., Дикенштейн Г.Х., Золотов А.Н.* Геология нефти и газа Восточно-Европейской платформы. М.: Недра. 1990. 274 с.
16. *Конторович А.Э.* Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Вып. 2. Западно-Сибирский бассейн // *Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А. и др.* Новосибирск. ОИГГМ, СНИИГГиМС. 1994. 200 с.
17. *Гончаров И.В.* Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра. 1987. 181 с.
18. Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. Под ред. С.П. Максимова. В 2-х тт. М.: Недра. 1987. Т. 1. Европейская Часть СССР. 358 с. Т. 2. Азиатская Часть СССР. 303 с.
19. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки // М.: Химия. 2000. 407 с.
20. *Cookson D., Liloyd P.* // Fuel. 1986. V. 65. № 9. P. 1247.
21. *Борисова Л.С., Конторович А.Э.* // Успехи органической геохимии: материалы всероссийской конференции. Новосибирск. 2010. С. 52.
22. *Лисьев В.П.* Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие. / Московский государственный университет Экономики, статистики и информатики. М., 2006. 199 с.
23. *Frolov E.B., Smirnov M.B.* // Org. Geochem. 1994. V. 21. № 2. P. 189.
24. *Frolov E.B., Melikhov V.A., Smirnov M.B.* // Org. Geochem. 1996. V. 25. № 5–7. P. 265.
25. *Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Калинин Г.А. и др.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 29 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 28.
26. *Смирнов М.Б., Остроухов С.Б.* // Прогноз и разработка нефтегазоносных структур Нижнего Поволжья и Северного Каспия. Сборник статей. № 72. Изд. Филиал ЛУКОЙЛ-Инжиниринг Волгоград-НИПИнефть в г. Волгограде, Волгоград. 2013. С. 120.