

## ВЗАИМОСВЯЗИ ОСНОВНЫХ ИЗМЕРЯЕМЫХ МЕТОДАМИ ЯМР $^1\text{H}$ И $^{13}\text{C}$ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТАВА НЕФТЕЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО НГБ

© 2016 г. М. Б. Смирнов<sup>1,2</sup>, Н. А. Ванюкова<sup>1,2</sup>, Е. Н. Полудеткина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет)

<sup>3</sup> Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет

E-mail: m1952s@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2015 г.

Среди 120-ти парных связей между 16-ю основными измеряемыми методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  характеристиками структурно-группового состава нефтей Волго-Урала выявлено 10, взаимосвязанных в наибольшей степени (коэффициенты корреляции  $|r_s| \geq 0.9$ ), 13 с  $|r_s|$  в диапазоне 0.8–0.9 и 33 слабо связанных друг с другом или взаимно независимых ( $|r_s| \leq 0.3$ ). Ряд зависимостей являются параметрическими. Основной параметр —  $S_{\text{ар}}$ . Общая картина взаимосвязей сложная; коэффициенты корреляции, по модулю превосходящие 0.7, наблюдаются не только между параметрами, характеризующими одну группу структур (ароматических, *n*-алкильных): установлена зависимость  $S_{\text{ар}}$  и общего содержания *n*-алкильных структур ( $r_s = -0.76$ ). Между нефтями Волго-Уральского и Западносибирского НГБ при явных общих тенденциях имеются и заметные различия. Для их объяснения необходима постановка комплекса работ, методологически выходящих за принятые на сегодня в геохимии нефти рамки. Продемонстрированы возможности корреляционного анализа для решения задач, где ранее этот аппарат в геохимии нефти не использовался: частные коэффициенты корреляции как метод выявления параметрических зависимостей; коэффициенты корреляции Спирмена для нечисловых величин при установлении различий в составе нефтей разных структур, территорий или стратиграфических комплексов.

**Ключевые слова:** нефть, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , Волго-Уральский НГБ, корреляционный анализ.

DOI: 10.7868/S0028242116040158

Выявление взаимозависимостей и установление степени взаимосвязи разнообразных параметров, описывающих состав и строение компонентов нефтей, является одной из основных общепризнанных задач химии нефти [1–3]. В частности, это необходимо при постановке работ по классификации нефтей, разработке методов анализа их состава, моделированию процессов нефтеобразования (см., например, [4–8]). Ранее при изучении нефтей и газоконденсатов Западной Сибири было обнаружено, что среди основных измеряемых методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  структурно-групповых характеристик одни сильно взаимосвязаны (вплоть до того, что можно говорить о наличии функциональной зависимости). Другие же слабо связаны между собой или вообще взаимно независимы [9, 10]. Естественным следующим шагом становится выяснение, какие из выявленных закономерностей носят общий характер, а какие отражают региональные особенности, что предполагает аналогичный анализ

нефтей других бассейнов. Поэтому в настоящей работе для нефтей Волго-Уральского НГБ изучены взаимозависимости тех же характеристик состава, что в [9, 10] плюс еще две величины, производные от непосредственно измеряемых. Кроме того, рассмотрены возможности некоторых не использовавшихся ранее в химии и геохимии нефти разделов корреляционного анализа.

Поскольку Волго-Уральский НГБ радикально отличается от Западно-Сибирского как по геологическому строению территории, так и по времени заложения слагающих его осадочных образований, в том числе возрастом, литологией и составом органического вещества основных нефтегенерирующих толщ (палеозойские — в пределах Волго-Уральского НГБ и мезозойские — в пределах Западно-Сибирского НГБ), то различия в составе углеводородов должны быть значимы, если наиболее значимыми для состава нефтей являются геологические параметры, наложенные на термокаталитические про-

цессы образования нефтей из исходного органического вещества.

### 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 [9] при структурно-групповом анализе об объектах изучения следует говорить как о фракциях  $C_{8+}$  или  $C_{9+}$ . Целесообразность такого ограничения обоснована в [9].

Спектры ЯМР растворов нефтей в  $CDCl_3$  ( $\sim 1 : 1$  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 [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены степени взаимозависимости 16-ти структурно-групповых параметров состава по результатам анализа всех рассмотренных ранее образцов нефтей НГБ, за исключением шести уникальных (161 образец 94-х месторождений) [11]. 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 [12]. Список образцов, обсуждение качества и основных характеристик выборки, а также перечень измеренных и рассчитанных параметров с их обозначениями приведены в [11]. Нефти с уникальным составом исключены, поскольку очевидно, что их следует рассматривать отдельно от основной массы образцов.

Так как распределения значений параметров состава отличаются от нормального [11], использованный в данной работе математический аппарат – коэффициенты корреляции Спирмена  $r_s$  [13, 14]. К каким ошибочным заключениям приводит применение стандартных для геохимии коэффициентов корреляции Пирсона, продемонстрировано на материале из Западносибирского НГБ в [9]. Результаты расчетов парных коэффициентов корреляции Спирмена приведены в табл. 1.

Прежде чем переходить к интерпретации данных этой таблицы, следует остановиться на одном моменте [14]. “Значимость” величины коэффициента корреляции теоретически оценивается при следующем сильном предположении о вы-

борке объектов: отбор должен быть случайным, когда вероятность оказаться в выборке одинакова для любого члена генеральной совокупности. В данном случае генеральная совокупность – это не просто все залежи нефти Волго-Уральского НГБ, но и отличающиеся друг от друга составом части залежей. Строгое выполнение этого требования нереалистично. Так, всегда возможности отбора ограничены доступностью образцов. О существовании части объектов генеральной совокупности вообще неизвестно (еще не открытые залежи нефти), хотя и они формально должны фигурировать в качестве “кандидатов” на включение в выборку. То, что изучаемая выборка всегда не идеальна, приходится учитывать при интерпретации данных в тех случаях, когда вероятность наличия или вероятности отсутствия связи между параметрами не слишком велика (например, значимость около 0.95, что обычно берут как границу, при достижении которой принимается утверждение о наличии зависимости). Чем больше число образцов в выборке, тем меньше величина коэффициента корреляции, при которой достигается та или иная значимость и тем, соответственно, большую осторожность следует проявлять при принятии одной из двух альтернативных гипотез (есть связь или параметры независимы).

Вернемся к анализу данных табл. 1. Качественно картина подобна той, что наблюдалась в Западно-Сибирском НГБ [9]: сильные положительные связи внутри группы непосредственно измеряемых параметров, характеризующих ароматические компоненты, и группы параметров, описывающих содержание  $n$ -алкильных структур ( $n(5+)$ ,  $C_6 n(3)$ ,  $C_4 n(1)$ ,  $\Sigma n$ -Alk); сильные отрицательные связи между парами параметров, один из которых – из первой группы, второй – из второй; независимость или слабая зависимость  $H_{дв}$  от прочих величин; более тесная связь  $H_{\beta}$  по сравнению с  $H_{\gamma}$  с большинством параметров. Однако имеются и существенные различия, причем уже на качественном уровне.

У нефтей Волго-Урала соотношение между моно- и би- + полициклической ароматикой не зависит от общего содержания ароматических компонентов ( $r_s H_{ap,2+}/H_{ap,1}$  с  $C_{ap}$ ,  $H_{ap}$ ,  $H_{\alpha}$  близки к нулю). В Западной Сибири же значимость  $r_s$  для этих пар параметров  $>0.99$  [9]. По отношению к параметрам, характеризующим содержание  $n$ -алкильных структур, это соотношение демонстрирует отрицательную (с  $C_4 n(1)$ ,  $C_6 n(3)$ ) корреляцию или ее отсутствие (с  $n(5+)$ ,  $\Sigma n$ -Alk) в нефтях Западной Сибири и положительную (с  $n(5+)$ ,  $\Sigma n$ -Alk) корреляцию или ее отсутствие (с  $C_4 n(1)$ ,  $C_6 n(3)$ ) для Волго-Урала; отношение  $H_{\alpha}/H_{ap}$ , соответ-

Таблица 1. Парные коэффициенты корреляции Спирмена основных структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ, измеряемых по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C

	H <sub>ар</sub>	H <sub>дв</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>ар,1</sub>	H <sub>ар,2+/ H<sub>ар,1</sub></sub>	H <sub>α/H<sub>ар</sub></sub>	C <sub>ар</sub>	n(5+)	C6 n(3)	C4 n(1)	Σ n- Alk n(1)	Σ n- Alk/C4 n(1)
H <sub>ар</sub>	—														
H <sub>дв</sub>	-0.02	—													
H <sub>α</sub>	0.83	-0.07	—												
H <sub>β</sub>	-0.62	0.19	-0.79	—											
H <sub>γ</sub>	-0.48	-0.23	-0.40	-0.16	—										
H <sub>ар,2+</sub>	0.92	-0.04	0.69	-0.41	-0.58	—									
H <sub>ар,1</sub>	0.88	-0.01	0.84	-0.79	-0.26	0.66	—								
H <sub>ар,2+/ H<sub>ар,1</sub></sub>	0.10	0.09	-0.12	0.43	-0.46	0.43	-0.31	—							
H <sub>α/H<sub>ар</sub></sub>	0.49	-0.10	0.86	-0.73	-0.20	0.31	0.63	-0.39	—						
C <sub>ар</sub>	0.93	-0.07	0.91	-0.71	-0.46	0.84	0.86	0.01	0.66	—					
n(5+)	-0.54	0.16	-0.77	0.95	-0.17	-0.36	-0.71	0.41	-0.75	-0.65	—				
C6 n(3)	-0.70	0.13	-0.89	0.83	0.18	-0.59	-0.73	0.15	-0.82	-0.78	0.87	—			
C4 n(1)	-0.75	0.08	-0.90	0.75	0.13	-0.67	-0.73	0.05	-0.80	-0.81	0.79	0.970	—		
Σ n-Alk	-0.66	0.14	-0.87	0.91	0.05	-0.52	-0.76	0.26	-0.82	-0.76	0.951	0.977	0.93	—	
Σ n-Alk/C4 n(1)	0.16	0.14	0.04	0.43	-0.77	0.34	-0.08	0.55	-0.02	0.12	0.44	0.04	-0.14	0.19	—
C6 n(3)/C4 n(1)	-0.20	0.27	-0.42	0.75	-0.45	-0.04	-0.39	0.46	-0.49	-0.32	0.76	0.60	0.41	0.66	0.69

\* Критические значения r<sub>s</sub> при статистической значимости 0.95, 0.99 и 0.999 равны, соответственно, 0.155, 0.203, 0.257.

ственно, — отсутствие зависимости и сильную отрицательную взаимосвязь (то есть чем меньше  $n$ -алкильных структур в нефтях Волго-Урала, тем больше, в среднем, доля водорода в заместителях при ароматических циклах по сравнению с долей водорода в самих этих циклах). Аналогичная картина — для пары  $H_\alpha/H_{ар}$ ,  $C_6 n(3)/C_4 n(1)$ . Разные знаки  $r_s$  в этих НГБ для того же отношения с  $C_{ар}$  и  $H_{ар}$ , а также с  $H_{ар,1}$ ,  $H_{ар,2+}$  (с  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  — в Западной Сибири — отсутствие связи).

Вычисляемые по выборке коэффициенты корреляции Спирмена, как и любые величины, получаемые из опытных данных, являются случайной величиной. Эта случайная величина имеет нормальное распределение, для которого существует оценка сверху среднеквадратичного отклонения:

$$\sigma_s = \{(3/N)/(1 - r_s^2)\}^{1/2}. \quad (1)$$

Отклонение истинного  $\sigma_s$  от вычисленного — на приемлемом уровне, если  $r_s$  не слишком велики [13]. Это позволяет количественно сравнивать величины  $r_s$ . Для оценки значимости можно использовать критерий Стьюдента [14]. Результаты вычислений вероятности того, что различия значений  $r_s$  для Волго-Урала и Западной Сибири случайны, приведены в табл. 2. Так как вычисляемое значение завышено, можно брать в качестве уровня значимости различия между коэффициентами корреляции не 0.95, а 0.9 или 0.8 (то есть критические значения в табл. 2 — 0.10 или 0.20). Из данных табл. 2 следует, что для десяти пар (помимо тех, где различия фиксируются на качественном уровне) вероятность того, что коэффициенты корреляции в рассматриваемых НГБ различаются, превышает 0.9, и еще для четырнадцати — 0.8. То есть треть парных зависимостей в этих бассейнах — с более или менее разными коэффициентами корреляции. Правда, к различиям в парах, одним из членов которых является  $H_{дв}$  следует относиться с осторожностью, поскольку сами величины коэффициентов корреляции малы (см. выше).

Для оценки приведенных в табл. 2 результатов следует учесть, что  $\sigma_s$  при относительно небольшом числе изученных образцов довольно велико (табл. 3), так что в данной работе удастся с заметной достоверностью зафиксировать лишь большие различия. При имеющемся числе образцов в каждом из НГБ для  $r_s = 0.25$  значимость 0.9 достигается при разности со сравниваемым коэффициентом корреляции  $\sim 0.35$  (то есть, получив в одном бассейне  $r_s = 0.25$ , а в другом — 0.55 приходится говорить, что различие недостоверно). На таком уровне значимости принимаемая за достоверную разность  $r_s$  становится чуть меньше 0.3 только для  $r_s \sim 0.8$  ( $r_s = 0.5$  и 0.8 различимы). При значимости 0.8 и  $r_s = 0.25$  минимальная разность  $r_s$  лишь не-

много меньше 0.3. Чтобы сделать значимой вдвое меньшие разницы между коэффициентами корреляции, необходимо увеличить число изученных проб в каждом из бассейнов до 400.

Из всего сказанного следует, что и при таком обобщенном описании состава нефтей, который рассмотрен в данной работе, обнаруживается множество различий между бассейнами. В рамках существующих теоретических представлений они необъяснимы. Для понимания их причин необходимо предварительно получить аналогичные данные для достаточного числа НГБ. Одновременно, поскольку общая стоящая задача — многопараметрическая, необходимо иметь дополнительные сведения о характере взаимосвязей между параметрами.

Одним из существенных при выяснении характера взаимосвязей представляется следующий вопрос. Пусть установлено, что параметры  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  попарно взаимозависимы. Реальная ситуация, когда зависимость для одной пары, к примеру,  $Y$  от  $X$ , обусловлена тем, что  $X = f(Z)$ ,  $Y = F(Z)$  ( $f$  и  $F$  — некоторые функции), так что если “устранить зависимость от  $Z$ ”, то  $X$  и  $Y$  окажутся не связанными между собой “напрямую” или связь окажется иной (если  $X$  и  $Y$  не связаны “напрямую”, то парная зависимость между ними называется параметрической, где переменная  $Z$  — параметр связи). Для выяснения этих вопросов служит аппарат частных (парциальных) коэффициентов корреляции [14, 15], ранее в геохимии не использовавшийся. Стандартное обозначение для частного коэффициента корреляции между  $X$  и  $Y$  при устранении зависимости от  $Z$  —  $r_{s,xy|z}$ .

Общее число частных коэффициентов быстро растет с увеличением числа параметров. Если при  $N$  параметрах число парных коэффициентов корреляции равно  $N(N-1)/2$  (для  $N = 16 - 120$  коэффициентов), то частных коэффициентов корреляции больше в  $(N-2)$  раза (для  $N = 16 - 1680$ ). Очевидно, проанализировать такой объем данных весьма затруднительно. Однако, как правило, это и не нужно. Частные коэффициенты корреляции полностью определяются значениями парных коэффициентов и вычисляются по формуле (индекс “s” везде опущен):

$$r_{xy|z} = (r_{xy} - r_{xz}r_{yz})/((1 - r_{xz}^2)(1 - r_{yz}^2))^{1/2}, \quad (2)$$

где  $r_{xy}$  — парный коэффициент корреляции между  $X$  и  $Y$  и т.д. [14, 15]. Поэтому если и  $|r_{xz}|$ , и  $|r_{yz}| \leq 0.3$ ,  $r_{xy|z}$  будет мало отличаться от  $r_{xy}$ . Даже при  $|r_{xz}| = |r_{yz}| = 0.5$   $|r_{xy|z} - r_{xy}|$  окажется  $\sim 0.3$  только при  $|r_{xy}| < 0.2$ . К тому же погрешность оценки частных коэффициентов всегда больше, чем парных. Особенно велика она, когда  $r_{xy} \sim r_{xz}r_{yz}$  или любой из коэффициентов —  $r_{xz}$  или  $r_{yz}$ ,  $> 0.95$ . В этих случаях инте-

Таблица 2. Вероятность того, что различия значений  $r_s$  для Волго-Уральского и Западносибирского НГБ случайны

	$H_{\text{ap}}$	$H_{\text{дв}}$	$H_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$	$H_{\text{ap},2+}$	$H_{\text{ap},1}$	$\frac{H_{\text{ap},2+}}{H_{\text{ap},1}}$	$H_{\alpha}/H_{\text{ap}}$	$C_{\text{ap}}$	$n(5+)$	$C6\ n(3)$	$C4\ n(1)$	$\Sigma\ n\text{-Alk}$	$\frac{\Sigma\ n\text{-Alk}}{C4\ n(1)}$
$H_{\text{ap}}$	—														
$H_{\text{дв}}$	1.00	—													
$H_{\alpha}$	0.26	0.67	—												
$H_{\beta}$	0.84	0.10	0.34	—											
$H_{\gamma}$	0.55	0.06	0.99	0.53	—										
$H_{\text{ap},2+}$	0.46	0.97	0.037	0.52	0.48	—									
$H_{\text{ap},1}$	0.76	0.87	0.98	0.98	0.64	0.33	—								
$\frac{H_{\text{ap},2+}}{H_{\text{ap},1}}$	0.37	0.22	0.05	0.27	0.92	0.88	0.18	—							
$H_{\alpha}/H_{\text{ap}}$	$1.3 \times 10^{-4}$	0.18	$5.5 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-5}$	0.44	0.005	$8.6 \times 10^{-7}$	0.34	—						
$C_{\text{ap}}$	0.37	0.84	0.75	0.81	0.61	0.20	0.69	0.21	$4.0 \times 10^{-6}$	—					
$n(5+)$	0.10	0.09	0.78	0.24	0.57	0.029	0.56	0.06	$3.0 \times 10^{-5}$	0.30	—				
$C6\ n(3)$	0.31	0.31	0.86	0.10	0.54	0.10	0.85	0.06	$1.2 \times 10^{-5}$	0.77	0.49	—			
$C4\ n(1)$	0.46	0.34	0.87	0.17	0.24	0.22	0.97	0.11	$6.0 \times 10^{-5}$	0.97	0.67	0.62	—		
$\Sigma\ n\text{-Alk}$	0.07	0.19	0.74	0.15	0.52	0.020	0.57	0.05	$5.9 \times 10^{-6}$	0.32	0.77	0.60	0.80	—	
$\Sigma\ n\text{-Alk}/C4\ n(1)$	0.13	0.12	0.37	0.18	0.44	0.046	0.30	0.18	0.61	0.16	0.48	0.66	0.60	0.60	—
$C6\ n(3)/C4\ n(1)$	0.13	0.22	0.57	0.27	0.14	0.031	0.49	0.016	0.004	0.28	0.62	0.64	0.83	0.97	0.97

**Таблица 3.** Оценка сверху величин среднеквадратичных отклонений  $r_s$  при разном числе  $N$  изученных объектов

$r_s$	Среднеквадратичные отклонения при $N =$				
	50	100	200	400	1000
0.25	0.24	0.17	0.12	0.08	0.053
0.35	0.23	0.16	0.11	0.08	0.051
0.45	0.22	0.15	0.11	0.08	0.049
0.55	0.20	0.14	0.10	0.07	0.046
0.65	0.19	0.13	0.09	0.07	0.042
0.75	0.16	0.11	0.08	0.06	0.036
0.85	0.13	0.09	0.06	0.046	0.029
0.95	0.08	0.054	0.038	0.027	0.017

ресный результат может получиться лишь в порядке исключения. Можно привести и другие формальные описания случаев, когда вычисление частных коэффициентов корреляции не представляет интереса, но, как кажется, основное — это то, что при современном уровне изученности состава нефтей и газоконденсатов этот математический аппарат целесообразно использовать, в основном, для проверки явно сформулированных содержательных гипотез, число которых всегда ограничено.

Из всех рассматриваемых в данной работе параметров состава основной интерес представляют два —  $C_{ар}$  и  $\Sigma n\text{-Alk}$ . Так что в первую очередь целесообразно выяснить, нет ли среди парных зависимостей между прочими параметрами параметрических, в которых одна из этих характеристик выступает как параметр связи. Среди пар  $X, Y$ , очевидно, следует рассматривать либо те, которые содержательно взаимосвязаны, либо — когда один из параметров легко и с высокой точностью измерим (например, очень обобщенно характеризующие состав величины  $H_{\beta}$  и  $H_{\gamma}$ ).

Первый представляющий очевидный интерес блок данных — величины, характеризующие ароматические компоненты нефтей ( $Z - C_{ар}$ ;  $X, Y - H_{ар}, H_{\alpha}, H_{ар,1}, H_{ар,2+}, H_{ар,2+}/H_{ар,1}, H_{\alpha}/H_{ар}$ ). Результаты вычислений  $r_{xyz}$  приведены в табл. 4. Из них следует, что сильная зависимость между  $H_{ар}$  и  $H_{\alpha}$  — параметрическая (параметр —  $C_{ар}$ ), что подтверждено расчетами частных коэффициентов корреляции в парах  $\{C_{ар}, H_{ар}\} (Z - H_{\alpha})$  и  $\{C_{ар}, H_{\alpha}\} (Z - H_{ар})$  (табл. 4). Тот же характер имеют зависимости  $H_{ар,2+}, H_{ар,1}$  между собой и с  $H_{\alpha}$ , а также

$H_{ар,1}$  с  $H_{\alpha}/H_{ар}$ . Связь же с  $H_{ар}$  при устранении влияния  $C_{ар}$  сохраняется (в меньшей степени — для  $H_{ар,1}$ ). Кроме того, сохраняются зависимости в парах  $\{C_{ар}, H_{ар,2+}\} (Z - H_{ар,1})$  и  $\{C_{ар}, H_{ар,1}\} (Z - H_{ар,2+})$ . Как о параметрической можно говорить о зависимости  $H_{ар,2+}$  и  $H_{ар,1}$  от  $C_{ар} (Z - H_{ар})$ . Зависимости отношения  $H_{\alpha}/H_{ар}$  от  $H_{ар}$  и  $H_{ар,2+}$  при переходе от парных к частным коэффициентам корреляции меняют знак. Причем если вполне естественно, что при постоянном  $C_{ар}$  увеличение делителя ( $H_{ар}$ ) вызывает уменьшение частного от деления ( $H_{\alpha}/H_{ар}$ ) ( $r_{xyz}$  — значимая отрицательная величина), то падение отношения доли водорода в заместителях в  $\alpha$ -положении к ароматическим циклам к доле водорода в самих ароматических циклах с ростом содержания би- + полициклической ароматики с одновременным отсутствием зависимости от содержания моноциклической ароматики ( $r_{xyz} \sim -0.6$  и  $<0.2$ ;  $Z = C_{ар}$ ) представляется весьма нетривиальным.

Суммируя для нефтей Волго-Урала результаты корреляционного анализа параметров, описывающих их ароматические компоненты, получаем следующую картину. Распределение водорода между ароматическими циклами, C-атомами в  $\alpha$ -положении к ним и насыщенными фрагментами молекул определяется величиной  $C_{ар}$ ;  $H_{ар}$  и  $H_{\alpha}$  при устранении влияния  $C_{ар}$  взаимно независимы. Соотношение между моно- и би-+полициклическими ароматическими компонентами не зависит от ароматичности нефти ( $C_{ар}$ ). Этим Волго-Уральский НГБ принципиально отличается от Западно-Си-

**Таблица 4.** Частные коэффициенты корреляции Спирмена отдельных комбинаций параметров структурно-группового состава нефтей Волго-Уральского НГБ

<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>r<sub>xy z</sub></i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>r<sub>xy z</sub></i>
H <sub>ар</sub>	H <sub>α</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.09	H <sub>α</sub>	H <sub>ар,1</sub>	H <sub>ар</sub>	0.39
H <sub>ар</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	C <sub>ар</sub>	0.71	C6 <i>n</i> (3)/C4 <i>n</i> (1)	<i>n</i> (5+)	Σ <i>n</i> -Alk	0.59
H <sub>ар</sub>	H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	0.46	C6 <i>n</i> (3)	C4 <i>n</i> (1)	Σ <i>n</i> -Alk	0.77
H <sub>ар</sub>	H <sub>ар,2+</sub> /H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	0.22	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	0.16
H <sub>ар</sub>	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.45	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>α</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.69
H <sub>α</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.33	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>ар,2+</sub>	C <sub>ар</sub>	0.33
H <sub>α</sub>	H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	0.27	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.32
H <sub>α</sub>	H <sub>ар,2+</sub> /H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.32	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>ар,2+</sub> /H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	0.42
H <sub>α</sub>	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	0.83	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.65
H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.21	Σ <i>n</i> -Alk/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,2+</sub>	C <sub>ар</sub>	0.44
H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>ар,2+</sub> /H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	0.76	Σ <i>n</i> -Alk/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.34
H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.58	C6 <i>n</i> (3)/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,2+</sub>	C <sub>ар</sub>	0.43
H <sub>ар,1</sub>	H <sub>ар,2+</sub> /H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.62	C6 <i>n</i> (3)/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,1</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.24
H <sub>ар,1</sub>	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	0.17	Σ <i>n</i> -Alk/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,2+</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.52
H <sub>ар,2+</sub> /H <sub>ар,1</sub>	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.53	Σ <i>n</i> -Alk/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,1</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.10
C <sub>ар</sub>	H <sub>ар</sub>	H <sub>α</sub>	0.73	C6 <i>n</i> (3)/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,2+</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.46
C <sub>ар</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>ар</sub>	0.68	C6 <i>n</i> (3)/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>ар,1</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.22
C <sub>ар</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>ар</sub>	-0.11	Σ <i>n</i> -Alk	H <sub>γ</sub>	C <sub>ар</sub>	-0.51
C <sub>ар</sub>	H <sub>ар,1</sub>	H <sub>ар</sub>	0.21	<i>n</i> (5+)	H <sub>β</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.64
C <sub>ар</sub>	H <sub>α</sub> /H <sub>ар</sub>	H <sub>ар</sub>	0.64	C6 <i>n</i> (3)	H <sub>β</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	-0.55
C <sub>ар</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>ар,1</sub>	0.71	C4 <i>n</i> (1)	H <sub>β</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	-0.60
C <sub>ар</sub>	H <sub>ар,1</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	0.74	Σ <i>n</i> -Alk/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>β</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.62
H <sub>α</sub>	H <sub>ар,2+</sub>	H <sub>ар</sub>	-0.35	C6 <i>n</i> (3)/C4 <i>n</i> (1)	H <sub>β</sub>	Σ <i>n</i> -Alk	0.49

бирского, где значимость положительного коэффициента корреляции между C<sub>ар</sub> и H<sub>ар,2+</sub>/H<sub>ар,1</sub> превышает 0.99 [9]. Содержание и моно-, и би- + полициклоароматических соединений (точнее, параметры H<sub>ар,1</sub>, H<sub>ар,2+</sub>) сильно связаны с C<sub>ар</sub> и при постоянном C<sub>ар</sub> не зависят друг от друга. Отношение H<sub>α</sub>/H<sub>ар</sub> растет с увеличением ароматичности нефти и падает с ростом доли би- + полициклоароматических соединений от всей ароматики (см. парный коэффициент корреляции между H<sub>α</sub>/H<sub>ар</sub> и H<sub>ар,2+</sub>/H<sub>ар,1</sub>, а также соответствующие частные коэффициенты корреляции). Связи этого отношения почти со всеми остальными параметрами радикально отличаются от того, что

наблюдается в нефтях Западной Сибири [9]. Из сказанного, в частности следует, что, как минимум, вклады разных процессов, определяющих состав и содержание ароматических компонентов нефтей в Волго-Уральском и Западносибирском бассейнах заметно различаются.

Второй блок – величины, характеризующие *n*-алкильные структуры нефтей. Учитывая метод вычисления Σ *n*-Alk [9] и зависимость, близкую к функциональной, между C4 *n*(1) и C6 *n*(3), частные коэффициенты корреляции целесообразно рассчитывать только для двух пар параметров: {*n*(5+), C6 *n*(3)/C4 *n*(1)} и {C6 *n*(3), C4 *n*(1)} при Z = Σ *n*-Alk (табл. 4). Из результатов корреляции-

онного анализа входящих в этот блок величин следует отметить два. Чем медленнее поначалу падает концентрация структур с ростом длины цепи (отношение  $C_6 n(3)/C_4 n(1)$ ), тем больше в нефти *n*-алкилов ( $\Sigma n\text{-Alk}$ ). Одновременно на содержание *n*-алкильных структур практически не сказывается величина средней длины цепи, хотя (и это естественно) между средней длиной цепи и значениями  $C_6 n(3)/C_4 n(1)$  наблюдается достаточно сильная положительная связь ( $r_s = 0.69$ ). Подобная картина наблюдается и для нефтей Западной Сибири:  $r_s$  для пары  $\Sigma n\text{-Alk}$ ,  $C_6 n(3)/C_4 n(1)$  равен 0.65, а для пары  $\Sigma n\text{-Alk}$ ,  $\Sigma n\text{-Alk}/C_4 n(1) - 0.31$ . По-видимому, такая картина объясняется тем, что, во-первых, средняя длина цепи намного чувствительней к изменению фракционного состава, чем отношение  $C_6 n(3)/C_4 n(1)$ , и, во-вторых, для обоих бассейнов не характерны высокопарафинистые терригенные нефти с высоким содержанием высокомолекулярных *n*-алканов. В результате вариация доли в нефтях компонентов с относительно невысокими температурами кипения нивелируют зависимость между  $\Sigma n\text{-Alk}$  и  $\Sigma n\text{-Alk}/C_4 n(1)$ , но не между  $\Sigma n\text{-Alk}$  и  $C_6 n(3)/C_4 n(1)$ .

При рассмотрении зависимостей между параметрами, входящими в разные блоки с учетом частных коэффициентов корреляции (табл. 4) получены следующие результаты. В целом, как и в Западной Сибири, содержание ароматики падает с ростом содержания *n*-алкильных структур, причем, хотя уменьшается и концентрация моноциклических, и би- + полициклических компонентов, связь  $\Sigma n\text{-Alk}$  достоверно с  $H_{ap,1}$  теснее, чем с  $H_{ap,2+}$  и доля моноциклической ароматики в среднем тем меньше, чем больше  $\Sigma n\text{-Alk}$ , чего в Западносибирском бассейне не наблюдается. В результате при постоянном  $C_{ap}$  общий тренд – рост отношения  $H_{ap,2+}/H_{ap,1}$  и величины  $H_{ap,2+}$  с падением  $H_{ap,1}$ . Зависимость между  $\Sigma n\text{-Alk}$  и  $H_{ap}$  параметрическая (параметр –  $C_{ap}$ ). На уровне парных коэффициентов связь между этой парой величин для Западной Сибири достоверно теснее, чем для Волго-Урала (табл. 2). Увеличение концентрации *n*-алкильных структур сопровождается уменьшением средней степени замещения ароматических соединений. Это проявляется не только в падении  $H_\alpha$  с ростом  $\Sigma n\text{-Alk}$ , но и в уменьшении отношения  $H_\alpha/H_{ap}$ , причем большие по модулю отрицательные коэффициенты корреляции сохраняются после устранения влияния  $C_{ap}$ . То есть  $H_\alpha$  уменьшается быстрее, чем  $H_{ap}$ . От средней длины цепи и скорости падения концентрации цепей с ростом их размера общее содержание ароматических соединений практически не зависит. Однако зависимость от этих параметров наблюдается для от-

дельных групп ароматических компонентов (моно- и би-+полициклических), а также их отношения, что фиксируется как парными, так и частными коэффициентами корреляции (табл. 4,  $Z - C_{ap}$ ). Следует отметить, что на уровне парных коэффициентов и для  $H_{ap,1}$ , и для  $H_{ap,2+}$  значимы корреляции только с одним из двух параметров, причем – разных. В целом эти коэффициенты корреляции невелики. При постоянном содержании алкильных структур зависимости сохраняются только для  $H_{ap,2+}$ . Таким образом, взаимозависимости между ароматическими и *n*-алкильными структурами носят достаточно сложный характер. Между нефтями Волго-Уральского и Западносибирского бассейнов при явных общих тенденциях имеются и заметные различия. Для их объяснения необходима постановка комплекса работ, методологически выходящих за принятые на сегодня в геохимии нефти рамки.

Что касается наиболее обобщенно характеризующих состав величин  $H_\beta$  и  $H_\gamma$ , то некоторые выводы из результатов корреляционного анализа (включая расчеты частных коэффициентов корреляции) представляются достаточно очевидными. Так,  $H_\beta$  падает с ростом содержания ароматики и растет с увеличением доли углерода в *n*-алкильных структурах, в первую очередь – длинноцепочечных (параметр  $n(5+)$ ), увеличением среднего размера цепи и уменьшением скорости падения концентрации с ростом длины цепи. С последними двумя величинами  $H_\gamma$  демонстрирует отрицательную корреляцию. Нетривиально лишь то, что  $H_\beta$  достоверно в большей степени связан с  $H_{ap,1}$ , а  $H_\gamma$  – с  $H_{ap,2+}$ . Однако интерпретировать эти различия затруднительно, поскольку и в  $H_\beta$ , и в  $H_\gamma$  дают вклад практически все имеющиеся в нефти классы соединений.

В заключение рассмотрим возможности еще одного не использовавшегося ранее в химии и геохимии нефти варианта корреляционного анализа. Дело в том, что ранговые коэффициенты корреляции можно рассчитать и в случае, когда один или оба анализируемых параметра не числовые. Достаточно, чтобы их можно было формально как-то упорядочить [13, 14, 16]. Поэтому корреляционный анализ эффективен для установления различий в составе нефтей и РОВ разных структур, территорий или стратиграфических комплексов. В качестве примера рассмотрим применение корреляционного анализа вместо использованного в [11] критерия Манна-Уитни для установления систематических различий между составом нефтей северных (Пермская обл. и Удмуртия), центральных (Татария, Башкирия) и южных (Самарская, Саратовская, Волгоградская и Оренбургская обл.)

**Таблица 5.** Различия в составе нефтей северных (С), центральных (Ц) и южных (Ю) районов Волго-Уральского НГБ, выявляемые корреляционным анализом (парные коэффициенты корреляции Спирмена, см. текст)

Параметр состава	С-Ц	Ц-Ю	С-Ю	С-Ц-Ю
$H_{\text{ap}}$	0.06	-0.53	-0.34	-0.28
$H_{\text{дв}}$	-0.38	-0.39	-0.69	-0.59
$H_{\alpha}$	0.19	-0.70	-0.34	-0.27
$H_{\beta}$	-0.30	0.51	0.06	0.04
$H_{\gamma}$	0.20	0.44	0.49	0.43
$H_{\text{ap},2+}$	0.05	-0.40	-0.34	-0.26
$H_{\text{ap},1}$	0.08	-0.59	-0.27	-0.25
$H_{\text{ap},2+}/H_{\text{ap},1}$	-0.19	0.08	0.04	-0.13
$H_{\alpha}/H_{\text{ap}}$	0.33	-0.64	-0.25	-0.17
$C_{\text{ap}}$	0.24	-0.65	-0.31	-0.23
$n(5+)$	-0.36	0.56	0.07	0.04
$C6\ n(3)$	-0.34	0.62	0.21	0.13
$C4\ n(1)$	-0.29	0.61	0.33	0.21
$\Sigma\ n\text{-Alk}$	-0.35	0.63	0.16	0.11
$\Sigma\ n\text{-Alk}/C4\ n(1)$	-0.24	-0.05	-0.31	-0.27
$C6\ n(3)/C4\ n(1)$	-0.35	0.19	-0.19	-0.18

Критические значения при разной статистической значимости:

0.9	0.155	0.168	0.157	0.130
0.95	0.184	0.200	0.187	0.155
0.99	0.240	0.260	0.244	0.203
0.999	0.304	0.329	0.308	0.257

районов бассейна. Простейший вариант строится на попарном сравнении регионов. В нем сначала берут любые два района, например, северный и центральный и выбирают параметр состава, по которому следует провести сравнение, к примеру,  $C_{\text{ap}}$ . Тогда первая переменная ( $X$ ) при вычислении парного коэффициента корреляции Спирмена -  $C_{\text{ap}}$  (принимает ряд значений, равных измеренным величинам  $C_{\text{ap}}$  в нефтях севера и центра бассейна), вторая ( $Y$ ) - "регион", значения которой можно определять по-разному, но так, чтобы для всех нефтей одной части бассейна они были одинаковы. Так как необходимо при вычислениях

упорядочивать нефти по величине  $Y$  [13, 14], можно положить  $Y = 1$  для нефтей севера и  $Y = 2$  - центра; можно использовать буквенные обозначения ( $Y = C$  для севера и  $Y = Ц$  - центра) и упорядочивать по алфавиту. Расчеты выполняют по формулам для переменных с большим числом одинаковых значений [13, 14]. Их результаты по всем парам регионов (север - центр, север - юг, центр - юг) и всем параметрам состава приведены в табл. 5.

Качественно (на уровне "есть" различие по данному параметру между нефтями двух районов или ее "нет") результат тот же, что получен при использовании критерия Манна-Уитни [11]. Но

преимущество корреляционного анализа в том, что на основании соотношения (1) в принципе при достаточном числе образцов можно ранжировать как районы по степени различия той или иной характеристики состава, так и параметры состава по степени различия в любой паре районов. Например, различия между нефтями севера и юга по содержанию непредельных углеводородов ( $H_{дв}$ ) достоверно больше, чем по содержанию ароматических компонентов ( $C_{ар}$ ,  $H_{ар}$ ): оцененная по (1) и критерию Стьюдента вероятность того, что полученное различие коэффициентов корреляции случайно менее 0.06 и 0.08, причем эта оценка завышена. На основании критерия Манна-Уитни такую ранжировку построить нельзя. Особенно эффективен этот подход становится при массовом анализе: имея 1000 образцов, различимыми становятся разности коэффициентов корреляции  $\sim 0.1$ . Так что, вероятно, в первую очередь его целесообразно использовать при работе с данными метода Rock Eval,  $C_{орг}$  пород и т.п.

Еще одно достоинство корреляционного анализа — возможность рассматривать сразу несколько районов, структур, стратиграфических комплексов и т.д. Например, можно получить ответ на вопрос: есть ли общие закономерности изменения состава нефтей при движении с севера на юг. При разбиении бассейна на те же три части полагаем  $Y = С$  для нефтей севера,  $Y = Ц$  — центра и  $Y = Ю$  — юга, что при упорядочивании по алфавиту дает нужный порядок. После чего по той же формуле вычисляются коэффициенты корреляции Спирмена. Результаты приведены в табл. 5. Из них следует, что однонаправленно изменяются два параметра:  $H_{дв}$  и  $H_{\gamma}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди 120-ти парных связей между 16-ю основными измеряемыми методами ЯМР характеристиками структурно-группового состава нефтей Волго-Урала выявлено 10 взаимосвязанных в наибольшей степени (коэффициенты корреляции  $|r_s| \geq 0.9$ ), 13 с  $|r_s|$  в диапазоне 0.8–0.9 и 33 слабо связанных друг с другом или взаимно независимых ( $|r_s| \leq 0.3$ ). При этом ряд зависимостей являются параметрическими, в частности — зависимость между  $H_{ар}$  и  $H_{\alpha}$ . Основной параметр —  $C_{ар}$ . Общая картина взаимосвязей сложная; достаточно большие коэффициенты корреляции (по модулю более 0.7) наблюдаются не только между параметрами, характеризующими одну группу структур (ароматических, *n*-алкильных). Так, установлена зависимость  $C_{ар}$  и общего содержания *n*-алкильных

структур ( $r_s = -0.76$ ). Между нефтями Волго-Уральского и Западносибирского НГБ при явных общих тенденциях имеются и заметные различия. Для их объяснения необходима постановка комплекса работ, методологически выходящих за принятые на сегодня в геохимии нефти рамки. Продемонстрированы возможности корреляционного анализа для решения задач, где ранее этот аппарат в геохимии нефти не использовался (частные коэффициенты корреляции как метод выявления параметрических зависимостей; коэффициенты корреляции Спирмена для нечисловых величин при установлении различий в составе нефтей разных структур, территорий или стратиграфических комплексов).

Работа выполнена при финансовой поддержке 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 прикладных научных исследований (проекта) — RFMEFI57514X0060. Работа поддержана ООО “Хембридж”. Выражаем благодарность Т.К. Баженовой и С.Б. Остроухову за помощь при выполнении работы.

### 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. *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.
4. *Гируц М.В., Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 243–253 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 209.
5. *Бушнев Д.А., Бурдельская Н.С.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 145.
6. *Певнева Г.С., Савельев В.В., Головкин А.К.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 327–336 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 288.
7. *Садыков Б.Р., Стариков В.П., Садыков Р.Х., Калабин Г.А.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 25–30 / Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 1. P. 22.
8. *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.
9. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 17 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 16.

10. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 360 / *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 5. P. 355.
11. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 473 / *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 8. P. 618.
12. Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. Под Ред. Максимова С.П. В 2-х тт. М.: "Недра". 1987. Т. 1. Европейская Часть СССР. 358 с. Т. 2. Азиатская часть СССР. 303 с.
13. *Кендел М.* Ранговые корреляции. М.: Статистика, 1975. 216 с.
14. *Смирнов М.Б.* Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М. 2013. [www.ips.ac.ru](http://www.ips.ac.ru)
15. *Румицкий Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное пособие. М.: Наука. 1971. 192 с.
16. *Орлов А.И.* Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: "Экзамен". 2007, 672 с.