

ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫМИ ПАРАМЕТРАМИ СОСТАВА НЕФТЕЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАСЕЙНА ПО ДАННЫМ ЯМР ^1H И ^{13}C

© 2017 г. М. Б. Смирнов, Н. А. Ванюкова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: m1952s@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.01.2016 г.

В нефтях Волго-Урала, в отличие от Западной Сибири, с ростом концентрации ароматики быстро увеличивается доля полизамещенных ароматических циклов при, в целом меньшей доле би- + полициклической ароматики. Скорее всего, разница между нефтегазоносными бассейнами (НГБ) связана с особенностями исходного для образования нефтей вещества. Региональными особенностями нефтей Волго-Урала является относительная слабая зависимость между содержанием моно- и би-+полициклической ароматики, а также относительно тесная связь $\Sigma n\text{-Alk}$ с обычно малоинформативным параметром H_β , что указывает на высокое единообразие состава насыщенных циклических соединений и фрагментов гибридных нафтоароматических компонентов. Кроме того, для нефтей Волго-Урала предположение, что $(\text{H/C})_{\text{ар}}/(\text{H/C})_{\text{ал}} = \text{const}$, несправедливо. Зависимости же между основными параметрами, описывающими общую ароматичность (в первую очередь, $\text{C}_{\text{ар}}$, $\text{H}_{\text{ар}}$) и n -алкильными структурами (в первую очередь – $\Sigma n\text{-Alk}$) одинаковы для нефтей обоих бассейнов. Общее число зависимостей, которые могут оказаться универсальными для нефтей разных НГБ – пятнадцать. Для оценки величины $\text{C}_{\text{ар}}$ по данным ЯМР ^1H для нефтей Волго-Урала следует использовать линейную зависимость от двух величин – $\text{H}_{\text{ар}}$ и H_α . Полученные зависимости между структурно-групповыми параметрами состава позволили выявить ряд нефтей, выделяющихся среди прочих.

Ключевые слова: состав нефти, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , регрессионный анализ, регрессия Деминга, нефти Волго-Урала.

DOI: 10.7868/S0028242117010130

Установление математических выражений, связывающих различные параметры состава нефтей, а также величины и характера разброса точек относительно кривых аппроксимации представляют очевидный интерес для многих задач химии нефти, таких как анализ закономерностей распространения, состава и строения отдельных типов нефтяных компонентов, сравнительный анализ совокупностей нефтей (нефти разных НГБ, тектонических структур, стратиграфических комплексов и т.д.) [1–5]. Их необходимо учитывать при разработке методик группового и структурно-группового состава нефтей, систем классификации флюидов, а также при анализе результатов модельных экспериментов [6–11]. При этом принципиальным является выяснение, какие зависимости имеют общий характер, а какие приурочены к отдельным бассейнам или стратиграфическим подразделениям. Ранее [12, 13] соответствующие данные для основных и проще всего измеряемых методами ЯМР ^1H и ^{13}C структурно-групповых параметров состава нефтей были получены для Западносибирского НГБ.

В настоящей работе для сравнения рассмотрены нефти Волго-Уральского НГБ. Обобщенные

данные о структурно-групповом составе и степени взаимозависимости измеренных параметров приведены в [14, 15]. Целесообразность выбора в качестве второго НГБ Волго-Урала обусловлена его радикальным отличием от Западной Сибири по геологическому строению территории, времени заложения слагающих его осадочных образований, и прочими характеристиками, существенными для геохимии нефти.

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 фракциях C_{8+} или C_{9+} . Целесообразность такого ограничения обоснована [12]. Список образцов приведен [14].

Спектры ЯМР 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 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].

Рассмотрены следующие структурно-групповые параметры (в процентах от общего водорода или общего углерода образца, соответственно, $N_{дв} - \times 100$):

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

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

– N_α – доля водорода групп CH_3- , $-CH_2-$ и $-CH<$ в α -положении к ним же;

– $N_{ар}$ – доля водорода в ароматических циклах с разбиением на два диапазона:

– $N_{ар,1}$ – водород преимущественно в моноциклоароматических структурах (см. [13]),

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

– $N_{дв}$ – доля водорода в изолированных двойных связях;

– $C_{ар}$ – доля углерода в ароматических циклах;

– $n(1)-C4$ – доля углерода в концевых метильных группах n -алкильных структур из 4-х С-атомов C^*CCC- (соответствующий С-атом, как и далее, помечен “*”);

– $n(3)-C6$ – 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 ($-CCC-C^*-CCC-$), а также отношения $N_{ар,2+}/N_{ар,1}$, $N_\alpha/N_{ар}$, общая доля углерода в n -алкильных фрагментах цепей $\Sigma n-Alk$ (методика расчета описана в [12]), $\Sigma n-Alk/n(1)-C4$ и $n(3)-C6/n(1)-C4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер и численные значения коэффициентов уравнений, описывающих связи между параметрами состава устанавливали по результатам анализа всех рассмотренных ранее образцов нефтей Волго-Уральского НГБ, за исключением шести уникальных (161 образец 94-х месторождений) [14]. Представительность выборки и ее качество рассмотрены в [14, 15]. Нефти с уникальным составом исключены, поскольку очевидно, что их следует рассматривать отдельно от основной массы образцов.

При 16-ти параметрах состава общее число парных зависимостей составляет 120. Из них, как и в [13], рассматривали только пары $\{X, Y\}$ с модулем коэффициента корреляции Спирмена $|r_s| \geq 0.65$. Таких пар – 51, включая параметрические зависимости [15]. В качестве первого приближения для возможности сравнения с Западносибирским НГБ выбраны линейные функции $Y = aX + b$. В соответствии с [13]

вычислены коэффициенты прямых регрессии Y на X и X на Y с весами, определенными по описанной в [13] процедуре ($a_{y|x}$, $b_{y|x}$, и $a_{x|y}$, $b_{x|y}$ соответственно), простой и общей регрессии Деминга ($a_{п,д}$, $b_{п,д}$ и $a_{о,д}$, $b_{о,д}$, соответственно). Методика расчета коэффициентов общей регрессии Деминга и обоснование необходимости ее использования приведены в [13]. Простая регрессия Деминга строилась для случая $a_{д,п}/k = 1$, где $k = \sigma_y/\sigma_x$ – отношение СКО Y от вычисленной регрессии к СКО X (подробнее см. [16]). Кроме того, вычислены приближенные величины погрешностей оценок коэффициентов уравнений.

Результаты вычислений коэффициентов $a_{y|x}$, $b_{y|x}$, $a_{x|y}$ и $b_{x|y}$, $a_{п,д}$, $b_{п,д}$, $a_{о,д}$, $b_{о,д}$ всех пар переменных (51-й) представлены в табл. 1. Там же приведены оценки СКО для $a_{y|x}$, $b_{y|x}$ ($s(a_{y|x})$, $s(b_{y|x})$). Эти оценки в силу негауссова характера распределения отклонений точек от прямых следует рассматривать как грубое приближение. Чтобы оценить СКО коэффициентов трех других прямых, можно считать, что они прямо пропорциональны отношению соответствующего коэффициента “ a ” к $a_{y|x}$ [16]. Наиболее значимые аргументы в пользу замены линейной зависимости иной получены при анализе поведения линейного тренда при аппроксимации к нулевым значениям. В ряде случаев оно дает теоретически невозможную картину. Например, для зависимости $C_{ар}$ от $N_{ар}$ прямая линия тренда при $C_{ар} = 0$ дает достоверно положительную величину $N_{ар} = 0.38$ абс. %, что, очевидно, невозможно. Истинная линия тренда должна проходить через начало координат. Это проще всего обеспечить заменой линейной функции на степенную $Y = aX^n$.

Анализ данных табл. 1 показал, что переход к степенной зависимости необходим для шести пар переменных: $N_\alpha - с N_{ар}$, $C_{ар}$, $N_{ар,1}$, $N_{ар,2+}$; $\{N_{ар}, C_{ар}\}$ и $\{C6 n(3), n(5+)\}$. Значения коэффициентов a и n вычисляли после стандартной процедуры выравнивания (линеаризации), рассматривая функции $\ln Y = \ln a + n \ln X$ [16]. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Для зависимости $C_{ар}$ от $N_{ар}$ рассмотрено также уравнение, выведенное в предположении что величина d , равная атомному отношению $N_{ар}/C_{ар} = (H/C)_{ар}$, деленному на аналогичное отношение для алифатических H и C $(H/C)_{ал}$, одинакова во всех объектах (не зависит от их природы):

$$C_{ар} = [d(1/N_{ар} - 0.01) + 0.01]^{-1}, \quad (1)$$

справедливое для широкого круга жидких продуктов переработки нефти, сланцев и углей [17]. Наилучшее приближение получено при $d = 0.210$. Однако и при этом наблюдается систематическое отклонение от линии тренда: среднее отклонение для 30 образцов с наименьшими значениями $N_{ар}$ равно -0.82 (а не ~ 0 , как должно быть при отсутствии систематического сдвига), для 30 с наибольшими значениями $- +0.29$.

Таблица 1. Коэффициенты линейных регрессий ($Y = aX + b$) структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Урала*

X	Y	$r_s(X, Y)$	a_{yx}	b_{yx}	a_{xy}	b_{xy}	$a_{п,Д}$	$b_{п,Д}$	$a_{о,Д}$	$b_{о,Д}$	$s(a_{yx})$	$s(b_{yx})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H_{ap}	H_α	0.83	3.24	-3.07	4.59	-8.29	3.82	-5.36	3.98	-5.95	0.16	0.66
H_{ap}	$H_{ap,2+}$	0.92	0.53	-0.04	0.63	-0.46	0.59	-0.28	0.57	-0.21	0.017	0.07
H_{ap}	$H_{ap,1}$	0.88	0.45	0.12	0.57	-0.33	0.50	-0.07	0.51	-0.11	0.02	0.07
H_{ap}	C_{ap}	0.93	4.37	-1.06	4.68	-2.17	4.55	-1.72	4.52	-1.62	0.10	0.37
H_{ap}	$C6\ n(3)$	-0.70	-0.51	3.91	-1.54	8.12	-0.94	5.71	-0.83	5.23	0.05	0.20
H_{ap}	$C4\ n(1)$	-0.75	-0.65	5.06	-1.59	8.92	-1.03	6.70	-0.97	6.40	0.05	0.21
H_{ap}	$\Sigma n-Alk$	-0.66	-3.9	31.5	-11.6	62.9	-6.69	43.4	-6.43	42.0	0.36	1.44
H_α	H_β	-0.79	-0.88	68.1	-1.42	73.8	-1.11	70.3	-1.13	70.7	0.05	0.52
H_α	$H_{ap,2+}$	0.69	0.12	0.89	0.22	-0.01	0.15	0.55	0.16	0.53	0.008	0.08
H_α	$H_{ap,1}$	0.84	0.12	0.77	0.14	0.50	0.13	0.63	0.13	0.64	0.004	0.045
H_α	H_α/H_{ap}	0.86	0.11	1.31	0.18	0.70	0.14	1.05	0.14	1.06	0.006	0.06
H_α	C_{ap}	0.91	1.04	6.15	1.28	3.82	1.19	4.66	1.15	5.09	0.035	0.36
H_α	$n(5+)$	-0.77	-0.51	13.0	-1.11	18.9	-0.80	15.8	-0.72	15.0	0.04	0.39
H_α	$C6\ n(3)$	-0.89	-0.16	3.57	-0.25	4.44	-0.25	4.39	-0.19	3.85	0.008	0.08
H_α	$C4\ n(1)$	-0.90	-0.19	4.45	-0.28	5.39	-0.27	5.25	-0.23	4.78	0.009	0.09
H_α	$\Sigma n-Alk$	-0.87	-1.22	28.7	-1.97	36.4	-1.75	34.0	-1.50	31.6	0.06	0.65
H_β	$H_{ap,1}$	-0.79	-0.09	7.52	-0.15	10.7	-0.12	8.92	-0.12	8.92	0.006	0.33
H_β	H_α/H_{ap}	-0.73	-0.08	7.49	-0.18	13.4	-0.13	10.06	-0.13	10.09	0.007	0.42
H_β	$n(5+)$	0.95	0.67	-31.7	0.81	-39.9	0.72	-35.0	0.74	-35.8	0.021	1.23
H_β	$C6\ n(3)$	0.83	0.18	-8.64	0.25	-13.1	0.22	-11.2	0.21	-10.3	0.009	0.53
H_β	$C4\ n(1)$	0.75	0.17	-7.38	0.32	-16.1	0.24	-11.9	0.22	-10.5	0.011	0.66
H_β	$\Sigma n-Alk$	0.91	1.35	-64.1	1.76	-87.7	1.58	-77.0	1.52	-73.5	0.06	3.23
H_β	$C6\ n(3)/C4\ n(1)$	0.75	0.014	-0.063	0.030	-1.05	0.021	-0.48	0.020	-0.42	0.001	0.062
H_γ	$\Sigma n-Alk/C4\ n(1)$	-0.77	-0.23	12.6	-0.44	18.2	-0.30	14.6	-0.32	15.0	0.015	0.41
$H_{ap,2+}$	$C4\ n(1)$	-0.67	-0.99	4.57	-3.21	9.16	-1.75	6.20	-1.96	6.58	0.09	0.20
$H_{ap,1}$	$H_{ap,2+}$	0.66	0.75	0.59	1.73	-1.24	1.18	-0.20	1.06	0.01	0.06	0.12
$H_{ap,1}$	$n(5+)$	-0.71	-4.26	16.1	-8.84	24.9	-6.14	19.7	-6.14	19.7	0.35	0.68
$H_{ap,1}$	$C6\ n(3)$	-0.73	-1.08	4.00	-2.80	7.40	-1.88	5.58	-1.64	5.10	0.09	0.18
$H_{ap,1}$	$C4\ n(1)$	-0.73	-1.19	4.75	-3.16	8.70	-2.07	6.55	-1.74	5.87	0.10	0.20
$H_{ap,1}$	$\Sigma n-Alk$	-0.76	-8.23	32.0	-19.6	54.7	-13.4	42.5	-12.5	40.5	0.69	1.33
H_α/H_{ap}	$n(5+)$	-0.75	-3.58	16.8	-7.38	26.1	-5.65	21.8	-5.09	20.5	0.25	0.62
H_α/H_{ap}	$C6\ n(3)$	-0.82	-1.17	4.85	-1.89	6.58	-1.73	6.22	-1.51	5.66	0.06	0.15
H_α/H_{ap}	$C4\ n(1)$	-0.80	-1.25	5.65	-2.25	8.07	-1.91	7.26	-1.72	6.78	0.08	0.19
H_α/H_{ap}	$\Sigma n-Alk$	-0.82	-8.84	38.5	-13.8	50.6	-12.3	47.0	-11.4	44.7	0.44	1.11
C_{ap}	H_β	-0.71	-0.69	70.7	-1.44	82.9	-0.93	74.6	-1.02	76.1	0.05	0.82
C_{ap}	$H_{ap,2+}$	0.84	0.11	0.31	0.15	-0.37	0.13	-0.06	0.12	0.02	0.005	0.08
C_{ap}	$H_{ap,1}$	0.86	0.10	0.31	0.13	-0.12	0.11	0.12	0.11	0.07	0.004	0.06
C_{ap}	H_α/H_{ap}	0.66	0.07	1.23	0.23	-1.38	0.12	0.50	0.15	-0.06	0.007	0.12

Таблица 1. Окончание

<i>X</i>	<i>Y</i>	$r_s(X, Y)$	$a_{y x}$	$b_{y x}$	$a_{x y}$	$b_{x y}$	$a_{п,д}$	$b_{п,д}$	$a_{о,д}$	$b_{о,д}$	$s(a_{y x})$	$s(b_{y x})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>C</i> _{ар}	n(5+)	-0.65	-0.43	15.1	-1.23	28.1	-0.67	19.0	-0.85	21.9	0.04	0.68
<i>C</i> _{ар}	C6 n(3)	-0.78	-0.13	4.05	-0.29	6.73	-0.21	5.35	-0.19	5.08	0.009	0.16
<i>C</i> _{ар}	C4 n(1)	-0.81	-0.15	4.98	-0.30	7.53	-0.23	6.30	-0.21	6.02	0.010	0.16
<i>C</i> _{ар}	Σn -Alk	-0.76	-0.93	31.7	-2.22	53.2	-1.47	40.9	-1.55	42.0	0.07	1.21
Σn -Alk	n(5+)	0.951	0.46	0.20	0.50	-0.37	0.46	0.24	0.47	-0.03	0.011	0.17
Σn -Alk	C6 n(3)	0.977	0.13	-0.26	0.14	-0.35	0.14	-0.38	0.14	-0.30	0.0020	0.04
Σn -Alk	C4 n(1)	0.93	0.15	0.12	0.16	-0.15	0.15	-0.02	0.15	0.00	0.004	0.07
Σn -Alk	C6 n(3)/C4 n(1)	0.66	0.0093	0.60	0.023	0.38	0.013	0.54	0.016	0.49	0.0008	0.014
C6 n(3)	n(5+)	0.87	2.99	1.92	4.21	-0.27	3.27	1.49	3.50	1.00	0.13	0.25
n(5+)	C6 n(3)/C4 n(1)	0.76	0.025	0.56	0.039	0.45	0.029	0.53	0.032	0.51	0.0015	0.012
C4 n(1)	n(5+)	0.79	2.26	1.88	4.05	-2.39	2.96	0.30	2.95	0.27	0.14	0.35
C4 n(1)	C6 n(3)	0.970	0.88	-0.31	0.93	-0.42	0.91	-0.36	0.91	-0.36	0.016	0.04
Σn -Alk/C4 n(1)	C6 n(3)/C4 n(1)	0.69	0.068	0.32	0.16	-0.29	0.101	0.10	0.108	0.06	0.006	0.04

* Жирным шрифтом выделены пары переменных, для которых рассмотрены степенные аппроксимации.

Таблица 2. Коэффициенты степенных зависимостей ($Y = aX^n$) структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Урала

<i>X</i>	<i>Y</i>	$r_s(X, Y)$	$n_{y x}$	$n_{y x}$	$n_{x y}$	$a_{x y}$	$n_{п,д}$	$a_{п,д}$	$n_{о,д}$	$a_{о,д}$	$s(n_{y x})$	$s(a_{y x})$
<i>H</i> _{ар}	<i>H</i> _α	0.83	1.37	1.46	1.75	0.86	1.55	1.14	1.58	1.09	0.07	0.14
<i>H</i> _{ар}	<i>C</i> _{ар}	0.69	1.08	3.66	1.16	3.28	1.12	3.47	1.12	3.47	0.02	0.12
<i>H</i> _α	<i>H</i> _{ар,2+}	0.84	0.49	0.68	1.02	0.20	0.74	0.39	0.68	0.43	0.04	0.06
<i>H</i> _α	<i>H</i> _{ар,1}	0.91	0.58	0.51	0.73	0.36	0.66	0.43	0.65	0.44	0.02	0.03
<i>H</i> _α	<i>C</i> _{ар}	0.93	0.63	3.89	0.75	2.97	0.72	3.16	0.69	3.43	0.02	0.19
C6 n(3)	n(5+)	0.87	0.75	4.75	0.99	4.07	0.89	4.36	0.86	4.42	0.03	0.11

Следовательно, для нефтей Волго-Урала предположение что $(H/C)_{ар}/(H/C)_{ал} = \text{const}$ несправедливо. Анализ поведения кривой в зависимости от величины *k* показал, что при малых *H*_{ар} это отношение имеет большее значение (~0.25), чем при больших (~0.20). Не противоречащее иным данным объяснение – при повышении содержания ароматических компонентов резко растет доля полиалкиламещенных ароматических циклов. Для проверки необходим анализ группового состава по методике [6].

При анализе значений коэффициентов табл. 1 следует иметь в виду, что простая регрессия Деминга строится без учета разницы весов точек, а остальные – с учетом этой разницы. В отличие от Западной Сибири, разница между прямыми, проведенными при разных предположениях о характере отклонений по каждой переменной для нефтей Волго-Урала намного больше. Лишь в четырех случаях при линейной аппроксимации (зависимости *C*_{ар} от *H*_{ар}, n(5+); C6 n(3) от Σn -Alk

и C6 n(3) от C4 n(1)) различие между крайними величинами коэффициентов “*a*” ($a_{y|x}$ и $a_{x|y}$) не превышает 10 отн. %, тогда как в Западной Сибири для 12 пар переменных оно менее 6 отн. % [13]. Для 21 зависимости, главным образом когда одна переменная относится к параметрам, описывающим ароматические компоненты, а вторая – *n*-алкильные, отношение $a_{x|y}/a_{y|x}$ – не менее 2-х. Разница в наклоне между простой и общей регрессией Деминга, естественно, намного меньше: наибольшая – 28 отн. %, более 10 отн. % – для 11-ти зависимостей, причем среди этих 11-ти в половине случаев она не выходит за границы ошибки определения коэффициентов. Таким образом, для нефтей Волго-Урала результаты регрессионного анализа в намного сильнее зависят от предположений о том, как причины, приводящие к появлению отклонений от тренда, воздействуют на значения *X* и *Y*.

Данные табл. 1, 2 сопоставлены результатами, полученными для нефтей Западной Сибири [13].

По шести парам переменных наблюдается разный характер зависимостей: степенные функции для Волго-Урала и линейные — для Западной Сибири. Это зависимости, связывающие величину H_α с параметрами, характеризующими ароматические циклы ($H_{ар}$, $C_{ар}$, $H_{ар,1}$, $H_{ар,2+}$). Кроме них, — $\{H_{ар}, C_{ар}\}$ и $\{C_6 n(3), n(5+)\}$. Во всех случаях показатели степени для Волго-Урала достоверно отличаются от 1.

Оставаясь в рамках линейной аппроксимации, сравнение значений коэффициентов общих регрессий Деминга дает следующую картину. Выделяется ряд пар переменных, для которых коэффициенты линейных зависимостей совпадают в пределах ошибки определения. Это $\{C_{ар}, H_{ар,1}\}$, $\{H_{ар}, H_{ар,2+}\}$, $\{C_{ар}, \Sigma n\text{-Alk}\}$, $\{C_{ар}, n(5+)\}$, $\{H_{ар}, \Sigma n\text{-Alk}\}$, $\{H_{ар}, C_6 n(3)\}$, $\{H_{ар,1}, \Sigma n\text{-Alk}\}$, $\{H_{ар,1}, C_6 n(3)\}$, $\{H_{ар,1}, C_4 n(1)\}$, $\{\Sigma n\text{-Alk}, C_6 n(3)\}$. Невелики различия также для $\{C_{ар}, C_4 n(1)\}$, $\{C_{ар}, C_6 n(3)\}$; для $\{\Sigma n\text{-Alk}, n(5+)\}$, $\{\Sigma n\text{-Alk}, C_4 n(1)\}$ и $\{C_4 n(1), C_6 n(3)\}$ одинаковы коэффициенты a . Это — главные “кандидаты” в список универсальных зависимостей для всех нефтей. Главным образом в него входят пары, одна из переменных в которых описывает ароматические циклы (но — не заместители при ароматике), вторая же — n -алкильные структуры. На втором месте по числу зависимостей — обе пары переменных относятся к n -алкильным структурам. И только в двух зависимостях обе переменные характеризуют ароматические циклы. При этом требует осмысления тот факт, что в этом списке $C_{ар}$ связан с $H_{ар,1}$, а $H_{ар}$ — с $H_{ар,2}$. Безусловно, для признания универсального характера за этими зависимостями необходимо аналогичным образом проанализировать нефти минимум еще трех—четырех НГБ.

В другую сторону выделяются пары переменных, для которых коэффициенты линейной зависимости отличаются более чем в 1.5 раза и не менее, чем на 5СКО. Таких зависимостей — 15. Большая разница по обоим коэффициентам наблюдается для пар $\{H_{ар}, H_\alpha\}$, $\{H_\alpha, H_{ар,2+}\}$, $\{H_\alpha, H_{ар,1}\}$, $\{H_\alpha, C_{ар}\}$, $\{H_\beta, H_{ар,1}\}$, $\{H_\beta, n(5+)\}$, $\{H_\beta, \Sigma n\text{-Alk}\}$; по наклону прямой — $\{H_\alpha, n(5+)\}$, $\{H_\alpha, C_6 n(3)\}$, $\{H_\alpha, C_4 n(1)\}$, $\{H_\alpha, \Sigma n\text{-Alk}\}$; по коэффициенту b — $\{H_{ар}, C_{ар}\}$, $\{C_{ар}, H_\beta\}$, $\{C_{ар}, H_{ар,2+}\}$, $\{C_4 n(1), n(5+)\}$. Более чем в половине членов этого списка одной из переменных является H_α . Все зависимости от этого параметра из рассмотренных для нефтей Западной Сибири в нефтях Волго-Урала существенно иные. В четырех зависимостях одна из переменных — H_β . Практически важным моментом является присутствие в данном списке зависимости $C_{ар}$ от $H_{ар}$. Большая разница хотя бы по одному коэффициенту уравнения связи этих параметров для нефтей разных НГБ указывает на невозможность достижения большой точности в универсальных методиках оценки $C_{ар}$ по значе-

ниям $H_{ар}$ типа [17, 18]. Выше будет точность методик, в которых уравнения подбирают отдельно для каждого НГБ. Среди остальных зависимостей (21-й) есть как те, для которых различия коэффициентов не столь велики, так и те, для которых коэффициенты корреляции Спирмена в Западной Сибири были меньше оговоренного минимума и не рассматривались.

Помимо коэффициентов уравнений линий тренда вычислены параметры разброса точек относительно общих регрессий Деминга. В общей регрессии Деминга расстоянием от точки $\{x_i, y_i\}$ до прямой $Y = a_{о,д}X + b_{о,д}$ является радиус эллипса с центром в $\{x_i, y_i\}$, касательного к прямой, проведенный из центра в точку касания $\{x_{п,i}, y_{п,i}\}$ [16]. Соответственно, абсолютное отклонение по X суть разность $x_i - x_{п,i}$ или ее модуль и аналогично — по Y . Вычислены СКО $x_i - x_{п,i}$ и $y_i - y_{п,i}$, средние значения модулей этих разностей, границы, в которые укладывается 95% значений модулей и наибольшие по модулю отклонения. Результаты суммированы в табл. 3. Там же указаны образцы, уникальные по данной паре параметров состава (“выскакивающие” из общей массы).

В целом по сравнению с нефтями Западной Сибири чаще встречаются разбросы точек, по простейшим критериям (типа отношения средних значений модулей отклонений к СКО [16, 19]) неотличимых от нормального. Так, для четырех линейных зависимостей ($\{C_{ар}, H_{ар,2+}\}$, $\{C_4 n(1), C_6 n(3)\}$, $\{n(5+), C_6 n(3)/C_4 n(1)\}$, $\{H_\beta, C_6 n(3)/C_4 n(1)\}$) и одной степенной ($\{H_\alpha, H_{ар,2+}\}$) по указанному критерию отличие от нормального распределения не фиксируется по обоим переменным даже с вероятностью 0,1. Несколько чаще встречаются разбросы, в которых вероятность больших отклонений заметно превышает ожидаемую при нормальном распределении (61 случай из 102, рассматривая порознь обе переменные — отношение наибольшего отклонения от линии тренда к СКО больше 4-х), но встречаются и обратные случаи (зависимость $\{C_4 n(1), C_6 n(3)\}$). Как правило, хотя бы по одной переменной отклонения от гауссова распределения очевидны.

По величине разбросов относительно линий тренда между нефтями Волго-Урала и Западной Сибири существенные различия наблюдаются для следующих зависимостей. Большие разбросы в Волго-Урале — в пяти парах: $\{H_{ар}, H_\alpha\}$, $\{H_{ар}, C_{ар}\}$, $\{H_\alpha, H_{ар,2+}\}$, $\{H_\alpha, C_{ар}\}$, $\{H_\beta, H_{ар,1}\}$. В 13-ти парах: $\{C_{ар}, n(5+)\}$, $\{H_\alpha, n(5+)\}$, $\{H_{ар,1}, n(5+)\}$, $\{H_\beta, n(5+)\}$, $\{C_6 n(3), n(5+)\}$, $\{C_4 n(1), n(5+)\}$, $\{\Sigma n\text{-Alk}, n(5+)\}$, $\{H_{ар,1}, \Sigma n\text{-Alk}\}$, $\{\Sigma n\text{-Alk}, C_6 n(3)\}$, $\{\Sigma n\text{-Alk}, C_4 n(1)\}$, $\{H_\beta, \Sigma n\text{-Alk}\}$, $\{C_4 n(1), C_6 n(3)\}$, $\{C_{ар}, H_\beta\}$, разброс больше для нефтей Западной Сибири. То есть в Волго-Урале разбросы увеличены в основном для зависимостей, одним из членов которых является H_α . В Западной же Сибири повышен

Таблица 3. Характеристика отклонений от общей регрессии Деминга (в абс. % общего водорода или общего углерода образца)*

X	Y	$x_i - x_{n,i} x_i - x_{n,i} $				$y_i - y_{n,i} y_i - y_{n,i} $				“Уникальные” нефти**
		СКО	среднее	95%	max	СКО	среднее	95%	max	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Линейная аппроксимация										
H _{ap}	H _α	0.20	0.14	0.38	0.84	0.64	0.49	1.34	2.46	Геж
H _{ap}	H _{ap,2+}	0.11	0.09	0.21	0.37	0.08	0.06	0.14	0.42	Геж, Коз, Ром
H _{ap}	H _{ap,1}	0.15	0.12	0.28	0.71	0.07	0.06	0.14	0.29	Коз, Ром
H _{ap}	C _{ap}	0.10	0.08	0.21	0.36	0.46	0.35	0.92	1.58	Геж
H _{ap}	C6 n(3)	0.27	0.18	0.58	1.09	0.27	0.18	0.52	1.11	Бар, Бру, Коз
H _{ap}	C4 n(1)	0.22	0.16	0.51	0.80	0.29	0.20	0.59	1.35	Вах, Дзе, Луж
H _{ap}	Σn-Alk	0.27	0.19	0.56	1.16	2.03	1.40	3.95	9.19	Кам, Коз, Луж
H _α	H _β	0.98	0.72	2.02	3.23	0.75	0.59	1.30	2.60	
H _α	H _{ap,2+}	0.94	0.76	1.70	2.52	0.16	0.12	0.29	0.70	Коз
H _α	H _{ap,1}	0.57	0.46	1.17	4.09	0.07	0.06	0.15	0.51	Геж, Ром
H _α	H _α /H _{ap}	0.75	0.53	1.64	3.35	0.11	0.08	0.24	0.49	Дзе, У-Ай
H _α	C _{ap}	0.47	0.36	1.01	1.49	0.59	0.45	1.29	1.77	
H _α	n(5+)	0.87	0.64	1.78	3.54	0.84	0.60	1.55	4.01	Кыл, Ю-Ка, Яны
H _α	C6 n(3)	0.55	0.39	1.30	4.27	0.20	0.14	0.57	1.51	Бру
H _α	C4 n(1)	0.58	0.40	1.54	3.73	0.20	0.13	0.45	1.21	Бру
H _α	Σn-Alk	0.68	0.47	1.62	3.63	1.44	0.96	3.20	8.08	Бру, Кыл
H _β	H _{ap,1}	0.89	0.67	1.84	2.93	0.10	0.08	0.22	0.35	Геж, Кам, Кыл, Ю-Ка
H _β	H _α /H _{ap}	1.11	0.76	1.82	6.00	0.16	0.12	0.31	0.63	ПП
H _β	n(5+)	0.60	0.42	1.37	2.86	0.31	0.24	0.65	1.37	Яны
H _β	C6 n(3)	0.77	0.56	1.44	4.06	0.20	0.14	0.37	1.01	Бру
H _β	C4 n(1)	0.86	0.65	1.51	2.58	0.29	0.20	0.54	1.23	
H _β	Σn-Alk	0.53	0.42	0.96	2.21	1.25	0.89	2.61	5.16	Бру, Луж
H _β	C6 n(3)/C4 n(1)	1.00	0.79	1.91	3.90	0.022	0.018	0.041	0.09	
H _γ	Σn-Alk/C4 n(1)	0.69	0.53	1.44	2.13	0.21	0.15	0.37	0.86	
H _{ap,2+}	C4 n(1)	0.20	0.14	0.44	1.04	0.25	0.19	0.42	1.03	Коз
H _{ap,1}	H _{ap,2+}	0.11	0.09	0.23	0.34	0.19	0.13	0.32	0.94	Ром
H _{ap,1}	n(5+)	0.13	0.09	0.27	0.44	0.80	0.57	1.69	2.70	
H _{ap,1}	C6 n(3)	0.12	0.08	0.32	0.56	0.28	0.18	0.55	1.27	Бру, Геж
H _{ap,1}	C4 n(1)	0.11	0.08	0.24	0.45	0.34	0.22	0.64	1.60	ПП
H _{ap,1}	Σn-Alk	0.12	0.08	0.31	0.45	1.90	1.19	3.63	9.25	ПП, Кыл
H _α /H _{ap}	n(5+)	0.14	0.09	0.30	0.68	0.87	0.57	1.51	4.37	Кыз-1, Кыз-2, Кыл, Мус
H _α /H _{ap}	C6 n(3)	0.15	0.08	0.32	1.14	0.22	0.13	0.38	1.20	Бру, Кыз-2, Кыл, Мус
H _α /H _{ap}	C4 n(1)	0.14	0.09	0.33	0.84	0.26	0.17	0.48	1.37	Бру, Кыз-2, Кыл, Мус

Таблица 3. Окончание

X	Y	$x_i - x_{n,i} xi - x_{n,i} $				$y_i - y_{n,i} yi - y_{n,i} $				“Уникальные” нефти**
		СКО	среднее	95%	max	СКО	среднее	95%	max	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H_{α}/H_{ap}	Σn -Alk	0.16	0.09	0.36	0.88	1.30	0.83	2.05	6.64	Бру, Кыз-1, Кыз-2, Кыл, Мус
C_{ap}	H_{β}	1.26	0.96	2.52	4.62	0.90	0.73	1.68	2.26	Геж, Ром Бру
C_{ap}	$H_{ap,2+}$	0.77	0.62	1.46	2.42	0.11	0.09	0.22	0.40	
C_{ap}	$H_{ap,1}$	0.81	0.53	1.32	5.28	0.07	0.05	0.14	0.37	
C_{ap}	H_{α}/H_{ap}	1.70	1.18	3.81	6.61	0.12	0.09	0.23	0.44	
C_{ap}	n(5+)	1.76	1.18	4.16	6.16	0.61	0.48	1.14	2.00	
C_{ap}	C6 n(3)	1.18	0.76	2.79	5.03	0.22	0.15	0.45	0.95	
C_{ap}	C4 n(1)	1.12	0.73	2.88	4.21	0.23	0.16	0.45	1.26	
C_{ap}	Σn -Alk	1.40	0.90	3.37	5.25	1.36	0.99	2.34	5.97	
Σn -Alk	n(5+)	0.57	0.45	1.05	2.33	0.37	0.27	0.80	1.85	Бру
Σn -Alk	C6 n(3)	0.38	0.30	0.79	1.20	0.07	0.05	0.12	0.64	Бру
Σn -Alk	C4 n(1)	0.84	0.62	1.98	2.36	0.10	0.08	0.19	0.28	
Σn -Alk	C6 n(3)/C4 n(1)	2.03	1.53	3.42	9.39	0.023	0.017	0.04	0.16	Бру, Луж, Тер
C6 n(3)	n(5+)	0.13	0.10	0.24	0.37	0.64	0.40	1.07	4.83	Бру
n(5+)	C6 n(3)/C4 n(1)	0.71	0.57	1.27	2.70	0.019	0.015	0.03	0.07	Бру, Луж, Тер
C4 n(1)	n(5+)	0.20	0.15	0.36	0.69	0.71	0.52	1.61	2.30	
C4 n(1)	C6 n(3)	0.08	0.06	0.17	0.21	0.07	0.05	0.15	0.19	
Σn -Alk/C4 n(1)	C6 n(3)/C4 n(1)	0.25	0.19	0.43	1.08	0.023	0.02	0.04	0.13	
Аппроксимация степенной функцией										
H_{ap}	H_{α}	0.18	0.13	0.34	0.73	0.67	0.50	1.48	2.08	
H_{ap}	C_{ap}	0.10	0.08	0.21	0.36	0.46	0.36	0.96	1.56	
H_{α}	$H_{ap,2+}$	0.90	0.72	1.75	2.30	0.16	0.12	0.31	0.69	
H_{α}	$H_{ap,1}$	0.61	0.43	1.15	3.85	0.09	0.06	0.16	0.53	Геж
H_{α}	C_{ap}	0.46	0.34	0.95	1.85	0.57	0.44	1.15	1.70	
C6 n(3)	n(5+)	0.13	0.10	0.23	0.59	0.55	0.40	1.19	2.56	Бру, Кыз-1, Мус

* Жирным шрифтом выделены пары переменных, для которых рассмотрены степенные аппроксимации (табл. 2).

** Обозначения “уникальных” нефтей приведено в табл. 4.

разброс в первую очередь для функций параметров n(5+) (семь из восьми рассмотренных в [13]) и Σn -Alk (пять из восьми).

Из приведенных данных в первую очередь следует, что нефти Западной Сибири и Волго-Урала существенно отличаются по ароматическим компонентам. С ростом концентрации ароматики в нефтях Волго-Урала, в отличие от Западной Сибири, быстро увеличивается доля полизамещенных ароматических циклов (сравни коэффициенты а в зависимостях, одним из членов которых является H_{α} , а вторым — H_{ap} , C_{ap} , $H_{ap,1}$, $H_{ap,2+}$) при в

целом меньшей доле би-+полициклической ароматики. Это различие, скорее всего, связано с особенностями исходного для образования нефтей вещества. Альтернативное объяснение, опирающееся на общеизвестный факт более жестких термобарических условий формирования нефтей Западной Сибири (более интенсивное отщепление заместителей) представляется весьма сомнительным, поскольку при термических и термokatалитических процессах разрыв идет по β -связи к ароматическому циклу. В результате при таком разрыве число заместителей не меняется, а число H-атомов

Таблица 4. Образцы нефтей с уникальным составом

№ п.п.	Месторождение	Возраст	Код	№ п.п.	Месторождение	Возраст	Код
1	Бариновское	D _{2zv}	Бар	10	Кыласовское	C _{1bb}	Кыл
2	Бруснянское	C _{1jp}	Бру	11	Луживское	C _{1jp}	Луж
3	Вахитовское	D _{3psh}	Вах	12	Муслюмовское	C _{2vr}	Мус
4	Гежское	C _{1ok}	Геж	13	Ромашкинское	D _{2vr}	Ром
5	Дзержинское	C _{2b}	Дзе	14	Терсинское	D _{2ar}	Тер
6	Каменское	C _{1tl}	Кам	15	Усть-Айское	D _{3dm}	У-Ай
7	Козубаевское	C _{1tl}	Коз	16	Южно-Камышлинское	D _{3sr}	Ю-Ка
8	Кызылбаевское	C _{2vr}	Кыз-1	17	Яныбаевское	C ₃	Яны
9	Кызылбаевское	C _{2b}	Кыз-2				

в α -положении к ароматическим циклам (то есть рассматриваемый индикаторный параметр H_α) увеличивается из-за замены в α -положении CH_2 -групп на CH_3 и CH на CH_2 . Выяснение конкретных причин различия между бассейнами требует привлечения масс-спектральных методов, в том числе и методов группового анализа [6].

Второе следствие – относительная независимость поведения моно- и би-+полициклической ароматики. Например, уравнения связи $C_{\text{ар}}$ с $H_{\text{ар},1}$ в обоих НГБ одинаковы (включая величины коэффициентов), а для зависимости $C_{\text{ар}}$ от $H_{\text{ар},2+}$ наблюдается большая разница значений свободного члена. Разница между $H_{\text{ар},1}$ и $H_{\text{ар},2+}$ фиксировалась и в рамках корреляционного анализа [15]. Третье – отмеченное выше единство зависимостей между основными параметрами, описывающими общую ароматичность (в первую очередь, $C_{\text{ар}}$, $H_{\text{ар}}$) и n -алкильными структурами (в первую очередь – $\Sigma n\text{-Alk}$). Хотя повышенные разбросы для нефтей Западной Сибири требуют здесь особого анализа. Еще одной региональной особенностью нефтей Волго-Урала является относительно тесная связь $\Sigma n\text{-Alk}$ с обычно малоинформативным параметром H_β . Это указывает на высокое единообразие состава насыщенных циклических соединений и фрагментов гибридных нафтеноароматических компонентов.

На графиках 32-х зависимостей (из 51-й) присутствуют явно “выскочившие” точки. Всего выделяются 17 образцов 16-ти месторождений (табл. 4). В структурном плане они представлены в пределах Пермско-Башкирского свода (Козубаевское, Каменское, Кыласовское, Усть-Айское месторождения), Соликамской впадины (Гежское), Юрюзано-Сылвенской впадины (Бруснянское, Кызылбаевское, Луживское, Муслюмовское, Яныбаевское), Альметьевской вершины (Ромашкинское), Жигулевско-Оренбургского свода (Бариновское, Вахитовское, Дзержинское), Юго-Восточного склона Воронежской антеклизы (Терсинское, Южно-Камышлинское). По стратиграфическим подразде-

лениям картина такова: средний девон (живетский ярус) – Бариновское, Ромашкинское и Терсинское месторождения, верхний девон (доманиковский, саргаевский, пашийский горизонты) – Вахитовское, Усть-Айское и Южно-Камышлинское, нижний карбон (визейский ярус) – Бруснянское, Козубаевское, Каменское, Кыласовское, Луживское, Гежское, средний карбон (башкирский и московский ярусы) – Дзержинское, Кызылбаевское (2 образца), Муслюмовское, верхний карбон – Яныбаевское. Таким образом, наблюдается некоторое тяготение уникальных по тем или иным зависимостям (понятие уникальности – см. [13]) нефтей к Предуральскому краевому прогибу и визейскому ярусу (нижний карбон).

По числу зависимостей, для которых нефть уникальна, выделяется Бруснянское месторождение (16). В восьми из них одна из переменных – $C_6 n(3)$ (все, кроме зависимости от $C_4 n(1)$). Еще в 5-ти переменная – $\Sigma n\text{-Alk}$ (вторые переменные – $n(5+)$, $C_6 n(3)/C_4 n(1)$, H_α , H_β , $H_\alpha/H_{\text{ар}}$, в 2-х – $C_4 n(1)$ (с H_α , $H_\alpha/H_{\text{ар}}$); последняя – $\{n(5+)$, $C_6 n(3)/C_4 n(1)\}$. То есть эта нефть выделяется с одной стороны, высоким для Волго-Урала содержанием n -алкильных структур при очень небольшой доле относительно коротких (C_5 , C_6) заместителей циклов и замещенных цепей, с другой – не соответствующей общему тренду степени замещения ароматики. Уникальность состава нефти из отложений окского надгоризонта Гежского месторождения, проявляющаяся на восьми зависимостях, в первую очередь – в необычном для Волго-Урала соотношении между моно- и би-+полициклической ароматикой (последней заметно больше обычного). В этом отношении к ней близка нефть из воробьевских слоев Ромашкинского месторождения. Нефти Кыласовского, Козубаевского, Кызылбаевского и Муслюмовского месторождений (горизонты – см. табл. 4) выделяются главным образом по соотношениям между n -алкильными структурами и величиной $H_\alpha/H_{\text{ар}}$. Нефть Луживского месторождения отличается значениями

ряда параметров, характеризующих *n*-алкильные компоненты. Прочие 8 образцов выпадают из общего ряда по 1–2-м зависимостям.

В заключение следует остановиться на возможности оценки величины $C_{ар}$ по данным ЯМР 1H для нефтей Волго-Урала. В отличие от нефтей Западной Сибири, существенное повышение точности достигается переходом к зависимости от двух переменных — $N_{ар}$ и N_{α} . Поскольку в данном случае задача чисто утилитарная, можно использовать стандартный регрессионный анализ. При линейной аппроксимации в предположении независимости величин разброса точек от значений переменных получено

$$C_{ар} = 2.690N_{ар} + 0.503N_{\alpha} + 0.72. \quad (2)$$

Отклонение вычисленных по (2) значений от измеренных: СКО = 0.63 абс. %, наибольшее по модулю — 1.66 абс. %. При использовании же для вычислений $C_{ар}$ степенной функции только от $N_{ар}$ (см. табл. 1) СКО = 0.91 абс. %, наибольшее по модулю отклонение — 3.21 абс. %. Дальнейшее увеличение числа параметров, используемых для оценки $C_{ар}$, не приводит к повышению точности.

ВЫВОДЫ

Нефти Западной Сибири и Волго-Урала существенно отличаются по ароматическим компонентам. С ростом концентрации ароматики в нефтях Волго-Урала, в отличие от Западной Сибири, быстро увеличивается доля полизамещенных ароматических циклов при в целом меньшей доле би-+полициклической ароматики. Это различие, скорее всего, связано с особенностями исходного для образования нефтей вещества. Региональными особенностями нефтей Волго-Урала является относительная независимость поведения моно- и би-+полициклической ароматики, а также относительная тесная связь Σn -Alk с обычно малоинформативным параметром N_{β} , что указывает на высокое единообразие состава насыщенных циклических соединений и фрагментов гибридных нафтоароматических компонентов. Кроме того, для нефтей Волго-Урала предположение что $(H/C)_{ар}/(H/C)_{ал} = Const$ не справедливо (падает с ростом содержания ароматических компонентов). Зависимости же между основными параметрами, описывающими общую ароматичность (в первую очередь, $C_{ар}$, $N_{ар}$) и *n*-алкильными структурами (в первую очередь — Σn -Alk) одинаковы для нефтей обоих бассейнов. Хотя повышенные разбросы для нефтей Западной Сибири требуют особого анализа. Общее же число зависимостей, которые могут оказаться универсальными для нефтей разных НГБ — пятнадцать. Для оценки величины $C_{ар}$ по данным ЯМР 1H для нефтей Волго-Урала следует использовать линейную зависимость от двух величин — $N_{ар}$ и N_{α} . Это позволяет получить удовлетворительную точ-

ность: СКО = 0.63 абс. %, наибольшее по модулю отклонение между рассчитанными и измеренными значениями — 1.66 абс. %.

Работа выполнена также при поддержке 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. *Пуанова С.А., Виноградова Т.Л.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 83 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 71.
3. *Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 163 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 165.
4. *Виноградова Т.Л., Пуанова С.А.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54 № 3. С. 176 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 178.
5. *Гируц М.В., Строева А.Р., Гаджиев Г.А. и др.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 12 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 10.
6. *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.
7. *Гируц М.В., Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 243 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 209.
8. *Бушнев Д.А., Бурдельская Н.С.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 145.
9. *Певнева Г.С., Савельев В.В., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 327 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 288.
10. *Копытов М.А., Головки А.К., Кирик Н.П., Анишиц А.Г.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 16 / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 14.
11. *Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 347 / Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 347.
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. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 473 / Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 618.
15. *Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Полудеткина Е.Н.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 315 / Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 7. P. 552.
16. *Смирнов М.Б.* Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М. 2013. 162 с. www.ips.ac.ru
17. *Coокson D., Lioyd P.* // Fuel. 1986. V. 65. № 9. P. 1247.
18. *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.
19. *Большев Л.Н., Смирнов Н.В.* Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.