

0-790205

На правах рукописи



Смирнов Михаил Борисович

**Новая методология изучения состава нефти и родственных
объектов на базе спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H .**

02.00.13 – Нефтехимия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

МОСКВА – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Научный консультант — доктор химических наук, профессор
Паренаго Олег Павлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Головкин Анатолий Кузьмич
Институт химии нефти СО РАН
доктор химических наук, профессор
Устынюк Юрий Александрович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
доктор химических наук, профессор
Финкельштейн Евгений Шмерович
Учреждение Российской академии наук Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ведущая организация Российский государственный университет нефти и газа
им. И.М. Губкина.

Защита состоится «12» ноября 2011 г. в «11» часов на заседании диссертационного совета
Д 002.234.01 в Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.29,
конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХХС РАН

Автореферат разослан «13» октября 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687864

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Сорокина Е.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Нефть и большинство ее фракций с аналитической точки зрения представляют собой классическую сложную систему, т.е. смесь, в которой число индивидуальных компонент неопределенно велико и строение большей их части неизвестно. То же справедливо и для углеводородов (УВ) рассеянного органического вещества (РОВ). При описании состава таких систем уже на методологическом уровне неизбежно возникают нетривиальные проблемы, поскольку необходимо определить, какие, собственно, единицы подлежат идентификации и количественному измерению.

Современное состояние методологической и конкретной методической базы химии нефти сформировалось в течение 1960-х – 80-х гг. на фоне быстрого прогресса аналитической техники, основанной на разделении компонент смесей (ГЖХ с высокоэффективными капиллярными колонками и ХМС). Оно имеет простейшую методологическую основу: в качестве компонент смеси рассматривают исключительно индивидуальные соединения, которые удастся идентифицировать указанными методами. Предполагается, что на основании количественных соотношений внутри этого ограниченного набора веществ можно решить все представляющие интерес вопросы. Прочие методологические подходы, как и методы анализа (ЯМР, ИК, МС в варианте группового анализа и т.д.) признаны неинформативными и бесперспективными, по крайней мере, для изучения УВ нефти и РОВ, а также гетероатомных компонент дистиллятных фракций.

Формально тем самым в сложной системе выделена простая подсистема (простая – т.е. которая может быть исчерпывающе описана как набор индивидуальных соединений). Фактически постулируется, что в химии нефти любая задача может быть решена путем анализа состава этой подсистемы. Хотя последнее – не более чем сильное допущение, справедливость которого никогда не была доказана, особенно учитывая, что выделение подсистемы проведено по принципу «наблюдаемости» компонент. Однако полученные в рамках этого подхода результаты в основном определяют наши сегодняшние представления в области химии нефти и широко используются в геохимической практике.

Естественно возникает вопрос о границах применимости ныне господствующей методологии. Частично это можно сделать, критически анализируя полученные результаты и нерешенные проблемы. Однако, учитывая имеющиеся конкурирующие гипотезы нефтеобразования, ограничиться таким анализом, будучи не в состоянии охарактеризовать состав большей части нефти, которая не описывается в виде набора индивидуальных компонент, нельзя. Таким образом, становится актуальным рассмотрение возможностей иных подходов, базирующихся на других методах и непосредственно учитывающих, что

Научная новизна работы

1. Предложен методологический подход к описанию состава УВ нефти и РОВ, а также гетероатомных компонент дистиллятных фракций, включающий как предельные случаи и общепринятый на сегодня в геохимии, основанный исключительно на сведениях об индивидуальном составе фракций, и ранее предлагавшиеся варианты структурно-группового подхода к анализу таких сложных смесей. В его основу положен универсальный язык представления структурно-групповых данных. Дано формальное описание принципов построения такого языка, в котором подлежащие измерению структурные единицы («структурные элементы») определяются применительно к конкретной задаче и исходя из возможностей привлекаемых методов. Введены количественные меры для этих структурных единиц. Показано, что естественной методической базой методологии является ЯМР ^{13}C и ^1H .
2. Доказана возможность количественной обработки спектров ЯМР ^{13}C фракций УВ с $t_{\text{кип}} > 200 - 250^\circ\text{C}$, полученных с частичным насыщением сигналов и максимальной величиной ЯЭО, за счет чего подбором соответствующих условий достигнуто многократное сокращение времени регистрации при сохранении максимально достижимого разрешения, т.е. – информативности спектров.
3. Разработана методика учета зависимости химических сдвигов (ХС) в спектрах ЯМР ^{13}C нефтей и их фракций от температуры регистрации и концентрации, в которой имеющееся влияние на положение сигналов состава фракции автоматически учитывается в неявном виде. Доказано, что она позволяет установить соответствие сигналов в спектрах образцов любого состава при произвольных значениях указанных параметров.
4. Доказано, что значения параметров указанной зависимости являются такой же характеристикой, как ХС, т.е. определяются строением соответствующего структурного элемента, и могут быть эффективно использованы в конкретных аналитических разработках.
5. Разработан набор структурно-групповых методик многопараметрического количественного анализа фракций насыщенных УВ с нижней границей $t_{\text{кип}} > 200 - 250^\circ\text{C}$. Показано, что в совокупности этот набор позволяет охарактеризовать в типичном случае 40 – 70% суммарных насыщенных УВ, сохраняя основную информацию о строении компонент.
6. Установлен ряд общих закономерностей относительно принципов строения и состава насыщенных УВ отбензиновой нефти.
7. Предложен алгоритм поиска новых групп соединений по спектрам ЯМР ^{13}C фракций УВ, позволяющий резко сократить перебор возможных вариантов и, в частности, число необходимых синтетических модельных соединений. В качестве характеристик сигналов используют не только сами значения ХС, но и параметры их температурной и

концентрационной зависимости. Доказана результативность алгоритма: впервые в нефти и РОВ идентифицированы и количественно определены шесть групп насыщенных УВ, суммарная доля которых обычно ~5 мас.%, наибольшая – ~20 мас.% всех насыщенных УВ.

8. Разработана методика детального количественного анализа узких нефтяных фракций алкилкарбазолов. Она впервые позволяет получить данные об индивидуальном составе почти всех C_2 -карбазолов (совместно определены два изомера из 20-ти), а также охарактеризовать распределение заместителей по их видам и положению в гетероцикле для фракции $C_1 - C_6$ -алкилкарбазолов. Показано, что аналогичные методики могут быть разработаны для изучения иных классов нефтяных гетероароматических соединений дистиллятных фракций.

9. Разработан набор методик для изучения нативных непредельных УВ (НУВ) в нефти и РОВ на базе ЯМР 1H и ^{13}C . Среди них – методики количественного определения содержания и дифференциации НУВ разного генезиса в сырых нефтях и их фракциях, методики анализа состава и строения компонент во фракциях радиогенных олефинов, чаще всего встречающихся в нефти. Для доказательства выдвинутой Е.Б. Фроловым радиогенной теории происхождения непредельных УВ наиболее распространенного типа получены ключевые данные об их составе и строении.

10. Установлено присутствие в нефтях и РОВ нативных НУВ трех генетических типов. Получено общее представление об их распространении в нефтях основных нефтегазоносных бассейнов России. Впервые радиогенные и термогенные НУВ обнаружены в РОВ.

11. Обоснована гипотеза об образовании найденных в нефтях и РОВ юга Анадырского НГБ термогенных НУВ непосредственно из гетероатомных компонент нефтематеринского вещества.

Практическая значимость работы. Область практического применения результатов работы – задачи, решение которых основано на сравнительном анализе состава УВ нефтей и РОВ или гетероатомных компонент их дистиллятных фракций; в геохимии это приложения, направленные на построение схем генерации, миграции и аккумуляции флюидов в залежах.

Личный вклад автора. Постановка проблемы и задач исследования, получение и обработка спектральных материалов, обработка и анализ результатов, разработка конечных методик, формулировка и обоснование выводов и рекомендаций.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены на конференциях: Всесоюзное совещание по геохимии углерода (Москва, 1981); Всесоюзная конференция «Химический состав нефтей и нефтепродуктов» (Тбилиси, 1984); Всесоюзная конференция «Химический состав нефтей и нефтепродуктов» (Томск, 1988); 2-й

Всероссийский съезд ВМСО. Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2005); Всероссийская научная конференция «Успехи органической геохимии» (Новосибирск, 2010); на международных конференциях: Международная конференция по химии нефти (Томск, 1991); 17-th International Meeting of Organic Geochemistry (Donostia-San. Sebastian, Spain, 1995); 30-th International Geological Congress (Beijing, China, 1996); 18-th International Meeting of Organic Geochemistry (Maastricht, Netherlands, 1997); Седьмая международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2009).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 318 листах, включает 54 таблицы, 58 рисунков, 301 литературную ссылку.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в сборнике издательства «Наука» и 17 тезисов докладов на всесоюзных, всероссийских и международных конференциях.

Работа выполнена в рамках НИР ИНХС РАН (госрегистрация № 01.86.0094121 (1986-92 гг.), № 01.9.70 001079 (1993-2002 гг.), № 01.20.03.09107 (2003-06 гг.), № 01.20.0 604199 (2007-11 гг.)) и при финансовой поддержке Международного научного фонда и правительства РФ (гранты NG 2000 и 2300), РФФИ (грант №97-05-64388а), программы №24 фундаментальных исследований Президиума РАН «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов» по темс «Разработка метода оценки величины природного радиационного воздействия на нефти и битумоиды рассеянного органического вещества пород».

Основное содержание работы

Глава 1. Методологические подходы к анализу состава углеводородов нефти и рассеянного органического вещества. Достяжения и проблемы (литературный обзор)

В главе на основании критического анализа литературы выявлены сильные и слабые стороны ныне господствующей методологии изучения состава и строения компонент нефти и УВ РОВ, а также рассмотрено общее состояние методической базы химии нефти. Особое внимание уделено рассмотрению ключевых проблем, в разработке которых центральное место занимают данные о составс УВ. Проанализирована практика использования всех трех сформировавшихся методологических подходов (анализ индивидуального, группового и структурно-группового состава), каждый из которых опирается на свою идеологию и

инструментально-методическую базу. Они же используются и при изучении гетероатомных соединений дистиллятных фракций.

Глава 2. Общий методический подход к описанию состава углеводородов нефти и родственных объектов и возможности его реализации

В главе в качестве базовых рассмотрены только простейшие методики получения одномерных спектров ЯМР: спектрометры до 400 МГц на ядрах ^1H (100 МГц – на ядрах ^{13}C), для ЯМР ^{13}C – полное подавление спин-спинового взаимодействия с ядрами ^1H без редактирования, для ЯМР ^1H – рутинные 1D спектры. Причина в том, что в химии нефти и геохимии РОВ, как правило, приходится анализировать немалые серии образцов, массы которых ограничены. Следовательно, жизнеспособны лишь те методы, которые при достаточной чувствительности позволяют удерживать стоимость и время анализа в разумных пределах, не предъявляя жестких требований к оборудованию.

2.1. Общее формальное описание аналитического подхода

К структурно-групповому описанию состава предъявлены следующие требования:

- универсальности языка, т.е. он должен быть пригоден для описания любых или почти любых фракций нефтей и РОВ и, одновременно, для сопоставления с данными иных методик, включая результаты анализа группового и индивидуального состава;
- сохранение («выразимость») значимой для химии нефти и геохимии РОВ информации;
- возможность определения степени полноты получаемого описания;
- число единиц описания состава должно оставаться «обозримым».

Введено ключевое для дальнейшего изложения понятие «структурный элемент» (СЭТ; множественное число – СЭТы): часть молекулы, строение которой влияет на наблюдаемое положение сигнала определенного атома («атом-свидетель») в спектре ЯМР. Соответственно, каждый сигнал или группа сигналов – индикатор присутствия в образце СЭТа строго определенного строения (до стереохимии). Введены также количественная мера содержания СЭТа и система обозначений. Показано, что при максимально достижимом разрешении в спектрах ЯМР ^{13}C типичные размеры СЭТа могут составлять от 7 до 15 С-атомов, что достаточно для сохранения значимой структурной информации (рис. 1). Соответственно, состав фракции описывается как набор СЭТов с указанием их содержания. Конкретный набор СЭТов, включая их размеры, определяется требованиями решаемой задачи и возможностями метода. Это – общая формулировка предлагаемого подхода к структурно-групповому анализу фракций нефти и УВ РОВ на базе спектроскопии ЯМР. Показано, что такой язык описания состава удовлетворяет перечисленным требованиям.

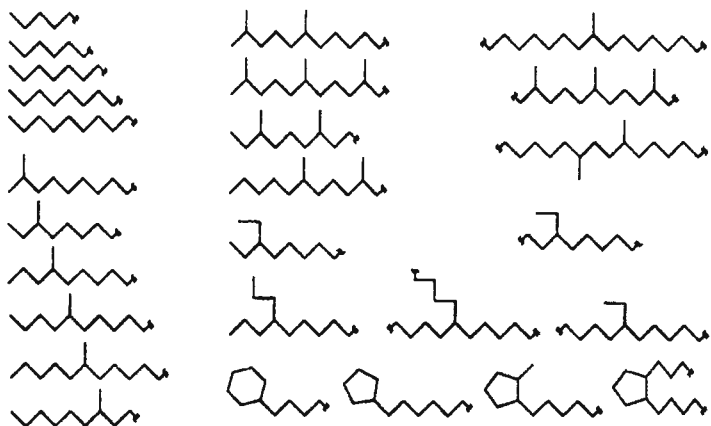


Рис. 1. Примеры структурных элементов, идентифицируемых во фракциях насыщенных УВ нефтей и РОВ по спектрам ЯМР ^{13}C .

Рассмотрены общие ограничения метода ЯМР на возможные объекты анализа и проблемы, разрешение которых необходимо для обеспечения практической реализации данного подхода. Отмечено, что для асфальтенов и смол сама его применимость сомнительна и в любом случае здесь не следует ожидать высокой информативности. Для отбензиненных УВ и гетероатомных компонент дистиллятных фракций имеются свои проблемы. Первая заключается в том, что получение спектров с неискаженными интенсивностями сигналов либо требует непримлемо большого времени регистрации (сутки при пределе обнаружения соединений 0,1 – 0,15 мас.%), либо сопровождается радикальным снижением информативности. Необходимо получить возможность количественной обработки спектров, регистрируемых с частичным насыщением и, для ЯМР ^{13}C , с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с ядрами ^1H без элиминирования эффекта Оверхаузера (ЯЭО). Для простых смесей при анализе индивидуальных соединений используют «методику весовых факторов». В ней для учета искажений интегральных интенсивностей I вводятся нормированные коэффициенты («нормированные весовые факторы» $\{P_i\}$) так, что для любой компоненты i с концентрацией μ_i и сигнала I этой компоненты с нормированной величиной интенсивности I_i справедливо

$$\mu_i = {}^1P_i \cdot I_i \quad (2.1),$$

где 1P_i зависит только от условий регистрации. При их стандартизации ${}^1P_i = \text{const}$. Значения измеряют по спектрам смесей известного состава.

Однако для анализа сложных систем: фракций нефтей и УВ РОВ, неясно, можно ли вообще использовать такой метод, а если да, то в каких пределах. Проблемы очевидны.

Каждый сигнал в спектре здесь является суперпозицией неопределенного числа сигналов атомов соединений, относительно которых можно лишь утверждать, что они имеют в своей структуре СЭТ такого-то строения. Набор соединений меняется от образца к образцу; даже их полный перечень никогда не известен. В результате вместо фиксированных значений ЯЭО ${}^1\eta_i$ и времени релаксации ${}^1T_{1i}$ имеем распределения, зависящие от состава фракции. В итоге $\{P_i\}$, значения которых определяются величинами ${}^1\eta_i$ и ${}^1T_{1i}$ при данных условиях регистрации спектра, оказываются также некоторыми средними, зависящими от состава образца. Кроме того, при работе с коллекционными материалами нежелательна стандартизация концентрации образца для регистрации спектров. Таким образом, необходимо а) найти условия регистрации спектров, при которых вариации всех $\{P_i\}$ не превышали бы заданной величины для некоторого достаточно широкого класса фракций, б) определить критерии, позволяющие отбирать удовлетворяющие пункту «а» образцы.

Вторая методическая проблема, наиболее критичная для ЯМР ${}^{13}\text{C}$, связана с невозможностью переноса на такие объекты обычной для простых смесей практики идентификации компонент. Дело в том, что, как известно, ХС зависят от температуры регистрации спектра ($T_{\text{рег}}$), природы растворителя и концентрации фракции C . Для ЯМР ${}^{13}\text{C}$ обычно используют растворы в CDCl_3 при соотношении фракция: CDCl_3 (v/v) $\sim 1:1$. Т.е. для любой компоненты растворитель – это смесь CDCl_3 и всех прочих веществ в образце; состав растворителя, тем самым, оказывается неопределенным и даже его стандартизация невозможна. В результате появляется заметная зависимость положения сигналов от состава фракций. Показано, что из-за большого числа узких сигналов в спектрах ЯМР ${}^{13}\text{C}$ фракций УВ часты ситуации, когда расстояние между соседними сигналами ($\sim 10^{-2}$ м.д.) много меньше неопределенности, обусловленной вариациями перечисленных факторов. Таким образом, необходимо получить комплексные данные о характере зависимости ХС в спектрах ЯМР ${}^{13}\text{C}$ нефтяных фракций от $T_{\text{рег}}$ и C и разработать методику учета этой зависимости, свободную от необходимости рассматривать в явном виде влияние на ХС состава образцов.

2.2. Сопоставление сигналов в спектрах ЯМР ${}^{13}\text{C}$ разных фракций при произвольных условиях регистрации

На первом этапе изучения зависимости ХС от $T_{\text{рег}}$ и C анализировали три субфракции простейшего для объектов химии нефти состава, а именно – изопарафино-нафтенов, образующих аддукт с мочевиной (n -алканы удалены), выделенные из разных нефтей и с разным диапазоном $I_{\text{суп}}$. Вариации $T_{\text{рег}}$ – от 303 до 323К, C – 200 – 600 мг/мл; всего получено 110 спектров. Значения ХС, в силу причин, указанных ниже, отсчитывали от сигнала концевой метильной группы n -алкильного СЭТа, который всегда присутствует в спектрах таких объектов, принимая для него $\delta = 14,070$ м.д.

Показано, что зависимости ХС от $T_{\text{рег}}$ при постоянной C и от C при постоянной $T_{\text{рег}}$ для всех сигналов i с высокой степенью точности линейны:

$$\delta_i = L_{C,i} * T_{\text{рег}} + m_{C,i} \quad (2.2)$$

$$\delta_i = P_{T,i} * C + q_{T,i} \quad (2.3)$$

В работе приведены значения $L_{C,i}$ и $P_{T,i}$. Показано, что температурный коэффициент $L_{C,i}$ – величина структурно зависимая. В меньшей степени это касается коэффициента $P_{T,i}$.

При выяснении общего вида зависимости ХС от $T_{\text{рег}}$ и C установлено, что $L_{C,i}$ является линейной функцией C , а $P_{T,i} \sim T_{\text{рег}}$. Тогда

$$\delta_i = (a_i * C * T_{\text{рег}} + b_i * C + d_i * T_{\text{рег}} + e_i) * 10^{-3}, \text{ м.д.} \quad (2.4),$$

где a_i , b_i , d_i , e_i – константы, не зависящие от условий регистрации спектров и однозначно соответствующие строению СЭТа и положению в нем C -атома. Приведены значения наборов $\{a_i, b_i, d_i, e_i\}$, полученных методом наименьших квадратов с усреднением по трем фракциям. Из этих величин, в частности, следует, что ошибки определения $T_{\text{рег}}$, C в пределах $\pm 1\text{К}$ и $\pm 2\text{-}3\%$ отн. могут приводить к неприемлемо большим погрешностям расчета ХС. Предложено использовать «внутренние стандарты» для измерения $T_{\text{рег}}$ и C , например, сигналы отмеченных «*» C -атомов в СЭТах $\text{CCC}(C^*)\text{CCCC-}$ ($3\text{Me}_1(\text{Me})$), ХС почти не зависит от C , а $L_{C,i} > 4 * 10^{-3}$ м.д./К) и $\text{CCCC}^*\text{CCCC-}$ ($n(4)$), ХС существенно зависит от C , $L_{C,i}$ – в диапазоне $0,4 - 2,1 * 10^{-3}$ м.д./К).

Для выяснения влияния состава фракций на степень зависимости $T_{\text{рег}}$ и C на ХС C -атомов изучены спектры ЯМР ^{13}C (более 100) 11-ти специально выделенных фракций насыщенных УВ с максимально разным составом. Показано, что прямая подстановка известных значений $T_{\text{рег}}$ и C в (2.4) с ранее вычисленными коэффициентами дает сильно смещенную оценку ХС. При этом вид зависимостей (2.2 – 2.4) сохраняется. При расчете $T_{\text{рег}}$ и C с использованием внутренних стандартов – ХС сигналов $3\text{Me}_1(\text{Me})$, $n(4)$ (уравнения (2.5), (2.6)) или, дополнительно, $3\text{Me}_1(3)$ ((2.5) – (2.7)) получены значения, отличающиеся от истинных (например, C занижена на 10 – 25%).

$$\delta\{3\text{Me}_1(\text{Me})\} * 10^3 = 0,464 * 10^{-3} * C * T_{\text{рег}} - 0,178 * C + 4,084 * T_{\text{рег}} + 17968,8 \quad (2.5)$$

$$\delta\{n(4)\} * 10^3 = -4,942 * 10^{-3} * C * T_{\text{рег}} + 1,864 * C + 3,227 * T_{\text{рег}} + 28358,2 \quad (2.6)$$

$$\delta\{3\text{Me}_1(3)\} * 10^3 = -3,489 * 10^{-3} * C * T_{\text{рег}} + 1,265 * C + 7,214 * T_{\text{рег}} + 32223,8 \quad (2.7)$$

Удовлетворительные результаты получены при замене в (2.4) реальных значений $T_{\text{рег}}$, C на рассчитанные из (2.5) – (2.7). Для сигналов, наблюдаемых в первых трех фракциях, при сравнении вычисленных и измеренных ХС максимальное смещение = $1,5 * 10^{-3}$ м.д., наибольшее стандартное отклонение – $2,6 * 10^{-3}$ м.д., если $C < 500$ мг/мл. Т.о., зависимость ХС

от состава фракции сведена к параметрической зависимости от двух переменных, которые следует трактовать как «эффетивные» (температура регистрации T^3 и концентрация C^3). «Эффетивные» параметры прямо связаны с истинными (при разбавлении C^3 уменьшается; при росте T в датчике T^3 увеличивается), но не равны им. Тогда, заменяя в (2.4) $T_{рег}$ и C на T^3 и C^3 , получим

$$\delta_i = (a_i * C^3 * T^3 + b_i * C^3 + d_i * T^3 + e_i) * 10^{-3}, \text{ м.д.} \quad (2.8);$$

аналогично – для (2.5) – (2.7). Отсчет ХС, напомним, от сигнала CH_3 n -алкильного СЭТа, что и объясняет такой выбор. Аналогичные результаты получены при рассмотрении остальных сигналов в спектрах всех 11-ти фракций. Для них также вычислены значения коэффициентов $\{a_i, b_i, d_i, e_i\}$. Наибольшее стандартное отклонение между расчетом и опытом – $3,8 * 10^{-3}$ м.д.

Та же картина получена для сырых нефтей и их фракций масел. Сходимость расчета и эксперимента хуже (для сырых нефтей, примерно вдвое), что допустимо, т.к. в спектрах таких образцов хуже разрешение; соответственно, снижаются требования к точности предсказания положения сигналов.

2.3. Количественный анализ фракций отбензиненных углеводородных нефти и РОВ по спектрам ЯМР ^{13}C с широкополосным подавлением по ядрам 1H

Точность анализа по спектрам ЯМР, очевидно, ограничена реально достижимой точностью измерения интегральных интенсивностей сигналов I_i . Отсюда возникают естественные ограничения на разумно допустимые пределы отклонения значений весовых факторов от среднего. Поэтому проанализированы источники погрешностей измерений I_i и оценены их величины для рассматриваемых объектов. Показано, что для узких сигналов погрешность измерения в оптимальных условиях: полуширина сигнала L' более чем втрое больше цифрового разрешения, время однократной регистрации спада свободной индукции $\geq 1,5/L'$, $S/N > 100 : 1$, частотный диапазон интегрирования $> 10L'$ составляет $3 \div 5$ отн.% при среднеквадратичном отклонении $\approx 1 \div 2\%$. Для сигналов нефтяных фракций, неоднозначно выделяемых на фоне «горба» и с ограничением на частотный диапазон интегрирования ошибка больше в 2 – 3 раза. Поэтому вариации весовых факторов $\{P_i\}$ в пределах $\pm 2 - 3\%$ отн. в разных по составу фракциях принципиально не скажутся на итоговой точности анализа. Более того, для многих приложений приемлемы вариации до $\pm 5\%$ отн. Тот же анализ позволил определить условия регистрации спектров, при которых уменьшаются ошибки измерений, а также предложить приемы корректировки некоторых систематических погрешностей интегрирования.

Для оценки возможных диапазонов значений спектральных параметров (T_i и η) представляющих интерес для анализа структурно-групповыми методами фракций УВ нефтей

и РОВ рассмотрены особенности их строения. Обычно нижняя граница по $t_{\text{кпл}}$ соответствует $n\text{-C}_{13} \approx n\text{-C}_{15}$; в качестве верхней можно принять C_{50} . Из литературных данных и собственных измерений следует, что в насыщенных УВ и насыщенных фрагментах ароматических УВ доля четвертичных С-атомов пренебрежимо мала. Основу ароматических фракций нефтей составляют моно- би- и ката-конденсированные полициклоароматические УВ.

Доказано, что при таких ограничениях на состав объектов параметры T_1 и η для большинства СЭТов лежат в относительно узких пределах, позволяющих при определенных условиях регистрации спектров использовать методику весовых факторов без элиминирования ЯЭО. Так, прямыми измерениями показано, что у всех наблюдаемых в спектрах протонированных С-атомов (за исключением, быть может, CH_3 -групп при ароматических циклах) значения η одинаковы с точностью до ошибки измерения (3 отн.%). Следовательно, в практически важных случаях спектры с полным ЯЭО и интервалом времени между сканирующими импульсами $\tau = 6T_{1m}$ позволяют установить истинный состав используемых для калибровки фракций с дополнительной ошибкой не более 1,5 отн.%. На величину T_1 С-атома, как и на ХС влияет главным образом строение молекулы в пределах 5 – 6-ти С-С-связей. Т.е. при данной молекулярной массе фиксированный С-атом СЭТа имеет с хорошей точностью вполне определенное значение T_1 , не зависящее от строения остальной части молекул. Зависимость же от молекулярной массы не слишком велика, т.к. для таких УВ величина T_1 определяется сегментальным движением. Эти общие соображения подтверждены литературными данными и собственными измерениями. Так, для анализируемых С-атомов с максимальными T_1 разница в «крайних» фракциях ($t_{\text{кпл}} \approx 230 - 300^\circ\text{C}$ и $>500^\circ\text{C}$) – примерно в 1,5 раза. При рассматриваемых молекулярных массах для протонированных С-атомов в целом диапазон значений T_1 – от 0,2 до 5 с.

Сформулирована и решена задача оптимизации условий накопления спектров, т.е. определения τ и длительности импульса α , обеспечивающее минимальное время накопления при заданном отношении сигнал/шум и сохранении вариации всех $\{P_i\}$ в заданных пределах. Для 8-ми фракций насыщенных УВ, максимально отличающихся друг от друга молекулярными массами и составом (содержанием n -алканов, изоалканов, цикланов), при $\alpha = 55^\circ$, $\tau = 5$ с, разных $T_{\text{рег}}$ и C измерены $\{P_i\}$ всех сигналов (процедура калибровки). Предварительно получено по 3 – 5 спектров каждой фракции при $\alpha = 90^\circ$, $\tau = 6T_{1m}$. Показано, что $\{P_i\}$ не зависят от C , но зависят от $T_{\text{рег}}$. В качестве стандартной принята $T_{\text{рег}} = 313^\circ\text{K}$, что упрощает регистрацию спектров фракций с высокой концентрацией n -алканов C_{20} . Разница между измеренными крайними и средними $\{P_i\}$ во фракциях с разными молекулярными массами ≤ 3 отн.% (для большей части сигналов – < 2 отн.%). Иных зависимостей от состава фракций не найдено. При нормировке к сигналу CH_2 -групп в середине цепей в этих условиях

значения P_i – между 0,80 и 1,02. Рассмотрены особые случаи определения значений $\{P_i\}$. Тем самым применимость методики весовых факторов для анализа представляющих интерес фракций УВ доказана.

2.4. Общий анализ возможностей спектроскопии ЯМР ^1H в химии нефти

Приведено общее рассмотрение возможностей ЯМР ^1H для решения типовых задач, имеющих в химии нефти, а также вопроса об оптимальных условиях регистрации спектров. Показано, что любое описание состава, получаемое из данных метода, естественным образом вписывается в общую методологию. Выделены два направления, в которых использование ЯМР ^1H явно обещает радикальное расширение аналитических возможностей. Первое – изучение нативных непредельных УВ нефти и РОВ; второе – изучения предельно узких по составу фракций относительно низкомолекулярных ($t_{\text{кип}}$ – в диапазоне 250 ÷ 500°C) ароматических и гетероароматических соединений, полный количественный анализ индивидуального состава которых на сегодня невозможен или затруднителен.

Глава 3. Основные направления использования ЯМР ^{13}C в изучении состава углеводородов нефтей и РОВ

В данной главе на примере фракций насыщенных УВ рассмотрены три базовых направления использования ЯМР ^{13}C , развитие которых определяет информативность метода во всем многообразии возможных приложений.

3.1. Анализ фракций насыщенных углеводородов на содержание известных компонент

Под известными компонентами здесь и далее будем понимать соединения или их группы, относительно которых ранее установлено, что они обычно присутствуют в соответствующих фракциях в измеримых концентрациях. Из обзора литературы (глава 1) следует, что к этой группе относятся только *n*-алканы (*n*-Alk), монометилзамещенные алканы ($\text{Me}_1\text{-Alk}$), изопренаны ($\text{Me}_2\text{-}$ и $\text{Me}_3\text{-Alk}$) и моно-*n*-алкилзамещенные циклопентаны и циклогексаны ($\text{Alk}_1\text{-Cp}$, $\text{Alk}_1\text{-Ch}$ или, опуская “Alk”, Cp и Ch). Основной является задача отнесения сигналов соответствующих СЭТов с последующим анализом достижимого разрешения в спектрах фракций, отличающихся способом выделения и составом.

На первом этапе проведено полное отнесение сигналов С-атомов *n*-Alk и $\text{Me}_1\text{-Alk}$ СЭТов во фракциях изопарафино-нафтенев, образующих аддукт с мочевиной (AM). Использованы стандартные методы: редактирование спектров (режим АРТ), добавление во фракцию модельных соединений, расчеты ХС по опубликованным аддитивным схемам. В зависимости от разрешения в спектрах таких фракций наблюдается 55 – 57 сигналов;

идентифицируются компоненты с заместителем в положениях 2 – 9 ($2Me_1 - 9Me_1-Alk$) и, суммарно, прочие ($10_+,Me_1-Alk$), что превышает возможности ГЖХ.

На основании полученных для фракций АМ данных и описанных в главе 2 зависимостей ХС от T^3 , C^3 выполнено отнесение сигналов тех же С-атомов в спектрах фракций произвольного состава: суммарных насыщенных углеводородов (ПЦП), фильтраатах после обработки тиомочевинной (ФТМ), УВ, образующих аддукт с тиомочевинной, но не образующих его с мочевиной (АТМ). Показано, что из-за перекрывания обычно наблюдается около 40 сигналов $n-Alk$ и Me_1-Alk СЭТов. Спектры ЯМР ^{13}C (ПЦП) в общем случае позволяют идентифицировать гомологические ряды n -алкильных и $2Me_1- + 8Me_1$ -алкильных СЭТов с разной длиной цепи, т.е. больше, чем при анализе методом ГЖХ.

Отнесение сигналов моно- n -алкилзамещенных моноциклических структур в спектрах тех же фракций выполнено аналогичным образом. Показано, что в рутинном варианте для фракций насыщенных УВ в общем случае по спектрам ЯМР ^{13}C определяются монозамещенные циклопентильные и циклогексильные СЭТы с n -алкильной цепью из 2, 3, 5, 6, 7-ми и 2, 3, 4, 5, 6-ти С-атомов, соответственно.

Основная особенность спектров ЯМР ди- и полиметилзамещенных алкильных структур состоит в том, что, если ближайшие хиральные центры разделены не более чем четырьмя CH_2 -группами, становятся различимыми сигналы диастереоизомеров (ДСИ). При отнесении сигналов изопренановых СЭТов, помимо литературных данных о ХС и правилах учета влияния диастереоизомерии на спектры, использовали приемы, разработанные для решения рассмотренной далее задачи поиска новых групп соединений в нефтях. Первое – отбор образцов. В данном случае в него включены образцы: выделяющийся концентрацией фитана, то же – пристана и еще один, с не полностью рацемизованными центрами, соответствующими С-7 и С-11 природного фитола. Второе – анализ интегральных интенсивностей сигналов, что позволяет выделить сигналы С-атомов отдельных СЭТов. Третье – использование аддитивных схем расчета ХС, где инкрементами выступают производные величины от коэффициентов Т и С-зависимости $\{a_i, b_i, d_i, e_i\}$ n - и Me_1 -алканов.

Поясним последнее положение примером. Пусть требуется определить ХС С-3 в $2,6-Me_2-Alk$ СЭТе (обозначение – $\delta\{2,6Me_2(3)\}$). Влияние $2Me$ на ХС С-3 в $2Me_1Alk$ – это разность $\delta\{2Me_1(3)\} - \delta\{n(3)\}$, где через $n(3)$ обозначен С-3 в n -алкильном СЭТе, $\delta\{n(3)\}$ – его ХС. При любых T^3 , C^3 она определяется разностями коэффициентов $\{a_i, b_i, d_i, e_i\}$ $2Me_1(3)$ и $n(3)$: $\Delta^a_{2Me_1,3} = a_{2Me_1(3)} - a_{n(3)}$, $\Delta^b_{2Me_1,3} = b_{2Me_1(3)} - b_{n(3)}$ и т.д. То же справедливо для описания влияния на ХС С-3 заместителя в $6Me_1Alk$ ($\Delta^a_{6Me_1,3} = a_{6Me_1(3)} - a_{n(3)}$, и т.д.). Тогда в предположении аддитивности влияния заместителей $\delta\{2,6Me_2(3)\}$ вычисляется по соотношению

$$\delta\{2,6\text{Me}_2(3)\} = (a_{n(3)} + \Delta^a_{2\text{Me}_3} + \Delta^a_{6\text{Me}_3}) * C^{\text{C}^3} * T^{\text{C}^3} + (b_{n(3)} + \Delta^b_{2\text{Me}_3} + \Delta^b_{6\text{Me}_3}) * C^{\text{C}^3} + (d_{n(3)} + \Delta^d_{2\text{Me}_3} + \Delta^d_{6\text{Me}_3}) * T^{\text{C}^3} + (e_{n(3)} + \Delta^e_{2\text{Me}_3} + \Delta^e_{6\text{Me}_3}) \quad (3.1)$$

Используя эти приемы и литературные данные, отнесены все сигналы (>50-ти) изопренановых СЭТов в спектрах ЯМР ^{13}C трех указанных образцов и, для контроля – еще ~10 фракций разного состава, регистрировавшихся при разных $T_{\text{рег}}$ и C . Показано, что в ПЦП количественно определяются все изопренановые СЭТы: 2,6,10- Me_3 -, 3,7- Me_2 -, 4,8- Me_2 -, 6,10- Me_2 -, (k-4),k,(k+4) Me_3 - (k > 6). Содержание структур 5,9- Me_2 - ниже предела обнаружения. Продемонстрирована высокая сходимость измеренных как средние по всем ДСИ и вычисленных по (3.1) ХС CH_2 -групп: средние по спектрам всех образцов смещения составили 0,011 – 0,024 м.д. при среднеквадратичном отклонении 1,5 – $5 * 10^{-3}$ м.д. Установлено также, что ряд сигналов являются составными, т.е. вместо одного узкого сигнала С-атом проявляется в виде плохо разрешенного их набора с $\Delta\delta$ до $5 * 10^{-3}$ м.д. Очевидно, это свидетельствует о более сложном, чем обычно рассматривают, составе УВ с изопренановыми фрагментами, но выяснение проявляющихся таким образом структурных особенностей требует дополнительных исследований.

В заключение раздела рассмотрены связанные с количественными измерениями факторы, специфические именно для обработки спектров фракций. Первая их группа – это приемы, повышающие точность измерения истинной интегральной интенсивности сигналов. Вторая – единицы, в которых выражаются количественные данные о составе фракций. Предложено три варианта. Непосредственно из данных ЯМР вычисляются доли, приходящиеся на 1 С-атом СЭТа в % от $C_{\text{об}}$ ($C_{1\text{C}}$). Зная среднюю массу (в Дальтонах), приходящуюся на 1 С-атом образца F , можно вычислить молярную концентрацию СЭТов $C_{\text{мол}}$, понимая под ней, по аналогии со стандартным понятием, число молей СЭТа на 1 г образца:

$$C_{\text{мол}} = 10^4 C_{1\text{C}} / F \quad (3.2),$$

где $C_{\text{мол}}$ – в мкмоль/г. Аналогично вводится понятие молярной концентрации СЭТа C_{μ} : она равна числу молей СЭТа на один моль образца. Если в соединениях может быть не более одного такого СЭТа, его C_{μ} – сумма молярных концентраций веществ μ , в структуре которых он присутствует. Пусть $M_{\text{ср}}$ и $N_{\text{ср}}$ – средние молекулярная масса и число С-атомов на молекулу фракции, соответственно. Тогда $F = M_{\text{ср}} / N_{\text{ср}}$ и

$$C_{\mu} (\%) = 10^{-4} * C_{\text{мол}} * M_{\text{ср}} = C_{1\text{C}} * N_{\text{ср}} \quad (3.3).$$

Рассмотрены достоинства и недостатки каждого способа выражения данных и круг задач, где целесообразно использовать те или иные единицы.

Из приведенного материала следует, что в рамках предлагаемого подхода по одному спектру количественно определяются все содержащиеся в заметной концентрации (не менее десятых долей процента отбензиненных насыщенных УВ) известные и типичные для нефти и РОВ насыщенные УВ структуры.

3.2. Поиск новых групп соединений во фракциях насыщенных углеводородов

В разделе описан алгоритм поиска новых групп соединений в нефтях и РОВ (на примере фракций насыщенных УВ) и продемонстрирована его эффективность. Рассмотрены два варианта алгоритма, один из которых предусматривает использование модельных соединений, а другой – нет.

На первом этапе качественно анализируют как можно большее число спектров ЯМР ^{13}C фракций ПЦП нефтей разных НГБ (в данной работе на начальном этапе – более полусотни). Для этого достаточно регистрации с небольшим временем накоплений (0,5 – 1 ч). Цель – отобрать образцы, в наибольшей степени отличающиеся распределением в спектрах интенсивностей узких сигналов, отнесение которых неизвестно. К этим образцам добавляют 2 – 3 с типичным для большей части проб распределением сигналов. Таким образом получаем базовый набор образцов.

Следующий этап - разделение части отобранных фракций (в том числе – из нефтей с уникальным составом) комплексобразованием с мочевиной и тиомочевиной; из образующих аддукт с мочевиной субфракций удаляют *n*-алканы. Далее – получение субфракций негидрирующихся углеводородов, образующих и не образующих аддукт с тиомочевиной с разными $t_{\text{кип}}$. В совокупности с выбранными на первом этапе фракциями ПЦП в результате формируется итоговый набор объектов для последующего поиска новых групп соединений в нефтях.

Для всех отобранных фракций регистрируют спектры при $\alpha = 70^\circ$, $\tau = 3T_{1\rho}$ в режиме «псевдо-ВВ». В них проводят полный анализ интегральных интенсивностей сигналов с неизвестным отнесением, чтобы выяснить, какие из них, вероятно, отвечают одному СЭТу (во всех спектрах соотношения интенсивностей ~1:1, 1:2). Затем методами редактирования спектров устанавливают соответствие резонансов CH_3 -, CH_2 - и CH -группам. Т.к. области резонанса CH_3 - и CH -групп в спектрах фракций насыщенных УВ нефтей и РОВ не перекрываются, а доля четвертичных С-атомов пренебрежимо мала, для редактирования достаточно импульсной последовательности АРТ. Исходя из литературных данных, результатов расчетов ХС по аддитивным схемам и иных соображений формулируют гипотезы о возможном отнесении сигналов и, соответственно, строят СЭТа. В первом варианте алгоритма окончательно структуру устанавливают, сравнивая спектры модельных соединений с рассматриваемым. Во втором вместо этого привлекают возможности,

предоставляемые использованием параметров температурной и концентрационной зависимости ХС сигналов.

Описаны конкретные последовательные операции и логические аргументы, приведшие к обнаружению в нефтях и РОВ новых групп насыщенных УВ. Так, впервые в нефтях и РОВ идентифицированы Т-образные УВ C_{12} : соединения с этильным, *n*-пропильным, *n*-бутильным, *n*-пентильным и *n*- C_{6+} -заместителями алкильных цепей. Использован первый вариант алгоритма. Модельные соединения – 3-этилдодекан, 5-бутилдодекан, 11-*n*-децилгенэйкозан, 7-пропилтридекан, смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1-бутил-2-пропил-циклопентана, 1,3-дипропилциклопентана. Цикланы привлечены для доказательства единственности отнесения сигналов. Замещенные циклогексаны не рассматривали потому, что соответствующая группа сигналов присутствует в спектре субфракции недегидрирующихся УВ. Для отнесения ряда сигналов использовали второй вариант, опираясь на то, что сигналы групп CH и CH_2 в α -положении к CH Т-образных алкильных структур выделяются экстремально высокими коэффициентами температурной зависимости их ХС ($>1 \cdot 10^{-2}$ м.д./К). Показано, что Т-образные УВ присутствуют во всех нефтях, но – в разной концентрации. Типичные составляют единицы процентов отбензиненных ПЦП, максимальные – около 20%.

Подобным же образом впервые в нефтях были обнаружены цикланы с двумя многоатомными (C_4) заместителями – *транс*-1,2-диалкилциклопентаны (*t*-1,2Alk₂-Cp). Установлено, что они также типичны для нефти и РОВ; содержание во фракциях ПЦП может достигать ~1 %. Следует отметить, что это – единственная известная группа циклических соединений с двумя многоатомными заместителями. Ранее рассматривали лишь цикланы и ароматические компоненты, у которых только один заместитель может иметь более трех С-атомов, прочие же – метилы, иногда – этилы. За прошедшие с появления первой публикации 20 лет традиционными для химии нефти и геохимии РОВ методами анализа индивидуального состава в нефти не найдено ни одного подобного соединения.

Доказано присутствие во фракциях с $t_{кип} > 400^\circ C$ неконденсированных циклических соединений вида циклопентил—(C_nH_{2n})—циклический фрагмент, т.е. циклопентил присоединен через алкильную цепь к циклическим фрагментам неизвестного строения.

Второй вариант детально описан на примере идентификации по данным ЯМР ^{13}C *транс*-1-метил-2-алкилциклопентанов (*t*-1Me,2Alk-Cp) во фракциях насыщенных УВ отбензиненных нефтей. Его особенность на заключительном этапе проверки гипотезы о соответствии выделенного в результате предыдущих процедур набора сигналов резонансу определенных С-атомов СЭТа предполагаемого строения состоит в том, что анализируют значения параметров концентрационной и температурной зависимости. Рассматривают пары

$L_{C,i}$, $P_{T,i}$ и/или $\{a_i, b_i, d_i\}$. Предварительно, естественно, требуется получение достаточного числа спектров, регистрировавшихся при разных T^3 , C^3 . Подтверждением отнесения сигналов а, следовательно, и идентификации (помимо совпадения их ХС с рассчитанными, с точностью до ошибки вычисления) служат совпадения указанных коэффициентов с величинами, измеренными для соответствующих резонансов С-атомов ближайших структурных аналогов. В данном случае это *t*-1,2Alk₂-Ср и, в меньшей степени, Alk₁-Ср. Достоверность вывода резко увеличивается, если комбинация значений коэффициентов для каких-то С-атомов выделяется среди прочих. Так, у *t*-1,2Alk₂-Ср и Alk₁-Ср CH₂ в β-положении к циклу выделяются среди всех CH₂-групп очень слабой зависимостью ХС от T^3 : при $C^3 \sim 500$ мг/мл изменение T^3 на 10° приводит к смещению всего на $\sim 10^{-3}$ м.д., типичные же смещения – в 20 – 40 раз больше. Так же мало зависит от T^3 и ХС сигнала, отнесенного к β-CH₂ цепи в *t*-1Me,2Alk-Ср. Сигнал С-4 цикла *t*-1,2Alk₂-Ср отличает от сигналов других метиленовых групп очень слабая зависимость ХС от C^3 : $\Delta\delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$ м.д. при изменении C^3 на 100 мг/мл, а для большинства сигналов – $15\text{--}30 \cdot 10^{-3}$ м.д. Такой же концентрационный сдвиг обнаружен у сигнала, отнесенного к резонансу С-4 *t*-1Me,2Alk-Ср. Еще больший объем сведений дает сопоставление значений $\{a_i, b_i, d_i\}$. Для рассматриваемой структуры такое сопоставление позволило обосновать отнесение пары близких по ХС сигналов CH₂-групп, так что в итоге получено полное отнесение всех семи наблюдаемых в спектрах фракций сигналов. Кроме того, показано, как анализ зависимостей концентраций гомологического ряда СЭТов *t*-1Me,2Alk-Ср от числа CH₂-групп в цепи позволяет получить некоторые выводы о вариантах строения многоатомного заместителя у этой группы нефтяных УВ.

Аналогичным путем впервые в нефтях и РОВ идентифицированы УВ с неизопренановыми 2,6-Ме₂- и 3,7-Ме₂- алкильными СЭТами вида CC(C)CCCC(C)CCCC-R и CCC(C)CCCC(C)CCCC-R. Т.к. такие компоненты присутствуют и во фракции АТМ, и ФТМ, причем, по крайней мере в некоторых нефтях – в концентрациях > 1 моль%, следует говорить именно о группе нефтяных УВ, среди которых, скорее всего имеются и неизопренановые ди- или полиметилзамещенные изоалканы, и цикланы с минимум диметилзамещенными алкильными заместителями большого размера неизопренановой природы.

Среди УВ нефтей и РОВ юга Анадырского НГБ впервые обнаружены соединения (до ~2% от ПЦП) с $k, (k+3)$ Me₂-Alk СЭТом, у которого минимум по 5 CH₂-групп во «внешних» относительно пары хиральных центров участках цепи (-CCCC(C)CCC(C)CCCC-). От известных изопренанов с фрагментом «голова к голове» они отличаются тем, что имеют только 2 хиральных центра на участке алкильной цепи из 14 С-атомов.

Т.о., методом ЯМР ^{13}C впервые в нефтях и РОВ уже найдены шесть типов структур (помимо описанных выше, добавлением во фракции модельного 2,3-диметилтридекана идентифицированы $2,3\text{Me}_2\text{-Alk}$ вида $\text{CC}(\text{C})\text{C}(\text{C})\text{CCCC-R}$). Предварительная оценка показала, что в типичных по составу небiodeградированных нефтях в сумме на них приходится >5% от ПЦП (максимум – ~20%). Чтобы оценить результативность метода, достаточно сказать, что за последние 10 лет стандартными методами найдена только одна новая группа УВ, макроциклические насыщенные (незамещенные $\text{C}_{15} - \text{C}_{34}$ и монометилзамещенные $\text{C}_{16} - \text{C}_{31}$), да и та – с ничтожно малой концентрацией (скорее всего, <<0,01%). Причем, в отличие от основанных на масс-фрагментографии методах, идентификация по спектрам ЯМР ^{13}C естественным образом дает возможность количественно анализировать эти группы соединений (глава 2). Поскольку в спектрах ЯМР ^{13}C фракций наблюдается большое число узких сигналов с неизвестным отношением, потенциал метода далеко не исчерпан.

3.3. Сравнительный анализ состава насыщенных углеводородов нефтей и РОВ на основании полученных методом ЯМР ^{13}C количественных данных

На конкретном материале из южной части Анадырского НГБ (фракции насыщенных УВ нефтей и битумоидов) оценена информативность метода ЯМР ^{13}C для решения класса задач, опирающихся на данные сравнительного анализа состава объектов. В этот класс попадают, в частности, все практические приложения, направленные на выявление групп родственных объектов, дифференциацию таких групп между собой с последующим построением на основании этих данных общих схем генерации, миграции и аккумуляции флюидов в залежах в пределах НГБ и т.п.

Предложен набор из 27-ми характеризующих состав образцов параметров, измеряемых по спектрам ЯМР ^{13}C и описывающий с разной степенью детализации структуры все компоненты фракций. Рассмотрены способы установления степени близости состава образцов и показано, что далеко не все они удовлетворяют естественному требованию транзитивности. Предложен способ сравнения при многопараметрическом описании состава фракций со значениями параметров, лежащих в широком диапазоне, который на рассмотренном материале свойством транзитивности обладает. Показано, что ЯМР ^{13}C радикально расширяет возможности сравнительного анализа состава нефтей по сравнению в ныне общепринятыми (ГЖХ, ХМС). Так, на изученном материале (табл. 1) данные ЯМР ^{13}C , в отличие от результатов анализа индивидуального состава насыщенных УВ (включая считающиеся наиболее информативными данные о составе циклических биомаркеров), позволили выявить закономерное изменение состава нефтей снизу вверх по

разрезу и установить, что битумоид из его самой нижней части ничего общего с рассмотренными нефтями не имеет (табл. 2; рамкой выделены образцы близкого состава).

Таблица 1. Список изученных образцов Анадырского бассейна и их общая характеристика.

Обозначение	скв. №	глубина (м)	свита	возраст	$t_{пл}$ (°C)	коллектор
Верхе-Эчинское месторождение						
ВЭ16-1211	16	1211-1230	Озернинская, низ	N_{1oz}	42	песчаник
ВЭ13-1522	13	1522-1528	Елисеевская + озернинская	N_{1oz-el}	53	песчаник
ВЭ6-1493	6	1493-1507	Аваткульская, верх	$N_{1авт}$	52	песчаник
ВЭ5-1648	5	1648-1663	Аваткульская	$N_{1авт}$	56	песчаник
Верхне-Телекайское месторождение						
ВТ4-1819	4	1819-1829	Собольковская, верх	N_{1sb}	73	песчаник
ВТ6-1906	6	1906-1945	Собольковская, низ	N_{1sb}	77	песчаник
ВТ10-1812	10*	1812-1836	Собольковская, верх	N_{1sb}	73	Алевролит песчанистый
ВТ10-2298	10*	2298	Собольковская, низ	N_{1sb}	92	Алевролитовый аргиллит

* / Образцы экстрагированного из породы битумоида (ВТ10-1812 - нефтенасыщенный керн); прочие – нефти.

Таблица 2. Число аналитических характеристик, по которым наблюдается определенная разница* при попарном сравнении состава образцов.

	ВЭ16-1211	ВЭ13-1522	ВЭ6-1493	ВЭ5-1648	ВТ4-1819	ВТ6-1906	ВТ10-1812	ВТ10-2298
ВЭ16-1211	-	1/1/0	5/0/1	9/1/1	5/6/4	2/9/4	3/3/5	0/8/10
ВЭ13-1522	19/6	-	1/0/1	8/3/1	7/5/2	3/10/3	4/8/3	3/7/10
ВЭ6-1493	11/10	17/8	-	2/8/0	9/2/1	7/6/3	4/3/2	1/7/10
ВЭ5-1648	10/6	10/5	7/9	-	3/7/4	4/7/6	4/7/2	8/3/9
ВТ4-1819	8/4	5/8	7/7	5/8	-	3/0/1	3/0/1	4/7/8
ВТ6-1906	4/8	7/4	7/4	3/7	15/8	-	2/3/2	6/9/7
ВТ10-1812	4/12	7/5	8/9	8/6	14/9	17/3	-	4/6/9
ВТ10-2298	4/5	5/2	6/3	1/6	5/3	3/2	2/6	-

* / Под диагональ – число параметров, по которым разница $\leq \epsilon / > 1 + 2\epsilon$, над диагональ – $> 2 + 3\epsilon / > 3 + 5\epsilon / > 5\epsilon$, где ϵ - погрешность измерения, индивидуальная для каждого параметра.

Следует отметить, что неизбежные вариации состава, связанные как с процессами выделения образцов, так и с прочими незначимыми факторами, не сказываются на получаемых из спектров ЯМР ^{13}C результатах анализа. Поскольку известно отнесение далеко не всех узких сигналов в спектрах, следует ожидать роста возможностей метода по мере развития работ.

3.4. Общие закономерности строения и состава насыщенных углеводородов отбензиненной нефти

Полученные методом ЯМР ^{13}C данные о составе фракций насыщенных УВ нефтей с разным диапазоном $t_{\text{кип}}$ позволяют сформулировать некоторые предварительные выводы относительно общих закономерностей об их строении и характере распределения.

По аналогии с гомологическими рядами индивидуальных соединений введено понятие гомологического ряда СЭТов. Например, СЭТы CC(C)CCCC- , CC(C)CCCCC- и т.д. образуют гомологический ряд $2\text{Me}_1\text{-Alk}$; аналогично – для $3\text{Me}_1\text{-Alk}$ и т.д. Показано, что в этих терминах нефти представляют собой суперпозицию двух типов структур. Для одного исходное вещество и процессы нефтеобразования таковы, что приводят к жесткому отбору допустимых для нефтей компонент, для другого – к его отсутствию. Следует подчеркнуть, что речь идет не о веществах, а о крупных (до ~15-ти; в случае полициклических, возможно, до 20-ти и более С-атомов) фрагментах молекул строго определенного строения (до стереохимии), комбинации которых и образуют собственно нефтяные УВ. Так что во фракциях, представляющих собой с точки зрения ГЖХ-анализа сплошной «горб» (например, фракции ФТМ), на структуры типа I приходится десятки процентов углерода образца. Это, очевидно, налагает ограничения на теоретические построения в области химии нефти, которые до настоящего времени не принимали во внимание.

Структур типа I, дающих в спектрах ЯМР ^{13}C разрешенные сигналы при пределе обнаружения ~0,1% – всего порядка 50-ти; верхняя возможная граница – ~80-ти. На них в небодеградированных нефтях приходится 40 – 75% С-атомов. Число СЭТов второго типа $>10^4$ и не ограничено сверху. В спектрах отвечающие им сигналы образуют неразрешенный горб. Подавляющее их большинство – циклические структуры. Среди СЭТов первого типа большая часть С-атомов приходится на алкильные компоненты.

Структуры первого типа естественным образом подразделяются на два подтипа (Ia и Ib). Первый объединяет компоненты, которые присутствуют в измеримом количестве во всех нефтях (по крайней мере – в тех, что не подверглись сильной гипергенной трансформации состава). Соответственно, только о них можно говорить как о типичных УВ нефти, составляющих заметную ее долю. Поэтому именно особенности их строения следует рассматривать в первую очередь при любых теоретических построениях в области химии

нефти. Это же выделяет их при использовании данных о составе нефтей в практических приложениях, как в области геохимии, так и нефтепереработки. К подтипу Ib при таком рассмотрении относятся компоненты, концентрации которых в одних нефтях могут быть относительно большими (например, до 1 мас.%), в других же – ниже предела обнаружения (0,05 – 0,1 мас.%). Показано, что эти два подтипа, по-видимому, подчиняются разным правилам отбора допустимых типов структур. Так, в отличие от изоалкильных структур подтипа Ia, СЭТы подтипа Ib для конкретной нефти не образуют полных групп из всех возможных близких структур, какой бы не принимался критерий близости.

Глава 4. Анализ состава нефтяных алкилкарбазолов как пример возможностей спектроскопии ЯМР ^1H в химии нефти

В настоящей главе приведен пример конкретной реализации изложенных в п. 2.4 общих принципов применительно к одному из классов нефтяных гетероатомных ароматических компонент – алкилкарбазолам. Выбор объекта определялся большим значением этого класса соединений в геохимии нефти и РОВ и отсутствием до настоящего времени методик полного анализа индивидуального состава даже C_2 -карбазолов. Принципиальное значение имела и работа Е.Б. Фролова по синтезу модельных соединений и выделению фракций, включая разработку соответствующих методик.

4.1. Зависимость спектральных свойств H-атомов алкилкарбазолов от строения молекул

Задачей первого этапа являлась разработка аддитивной схемы расчета ХС H-атомов метилзамещенных карбазолов в спектрах ЯМР ^1H в двух растворителях: инертном (смеси CCl_4 и CDCl_3 2:1) и магнитно-анизотропном (C_6D_6). Выбор такой пары связан с общеизвестными эффектами, приводящими к селективным сдвигам сигналов определенных атомов в подобных структурах при переходе от одного растворителя к другому. Тем самым в последующем, регистрируя по два спектра фракции, можно существенно повысить число измеряемых аналитических характеристик, а, следовательно, точность измерений и надежность идентификации компонент.

Решение ее стандартно. После отнесения сигналов в спектрах представительного набора модельных соединений рассчитывают, минимизируя суммы квадратов отклонений вычисленных ХС от измеренных и учитывая симметрию гетероциклической системы, инкременты метильной группы в положении i на ХС H-атома цикла $K_{i,i}(\text{H}_{\text{ap},j})$ или метила $K_{i,i}(\text{H}_{\text{Me},j})$ в положении j . Две метильные группы в соседних положениях рассматривают как один «составной» заместитель со своим набором инкрементов $K_{i,i+1}(\text{H}_{\text{ap},j})$. На этом шаге в

растворе C_6D_6 параметров при 5-ти неизвестных, что обеспечивает высокую точность анализа: погрешность ~ 1 отн.%. Данные ГЖХ, с учетом заметно большей ошибки измерения этим методом, хорошо согласуется с данными ЯМР 1H (отклонения не более 1,5 абс.%).

Детально описана методика анализа существенно более интересной для химии нефти фракции C_2 -карбазолов методом ЯМР 1H . Рассмотрены два варианта. Основной предполагает использование 3-х растворителей для регистрации спектров: $CDCl_3$, C_6D_6 и ГМП (или ДМСО); другой – только 2-х ($CDCl_3$ и C_6D_6). Точность результатов в первом варианте выше.

Поскольку в спектре фракции C_2 -карбазолов присутствовали триплеты метилов *n*-пропильных и дублеты CH_3 -групп изопропильных заместителей, задачей первого этапа было выяснение вопроса: сколько и какого вида C_3 -карбазолов в ней содержится. Детальный анализ спектра позволил дать отнесение характеристичных сигналов H-атомов заместителей *n*-пропил-, *изо*-пропил-, этилметил- и триметилкарбазолов, а также этилкарбазолов. Установлено, что различаются заместители C_{2+} в положениях 1-, 4- и 2-&3- гетероцикла (т.е. сигналы таких заместителей в положениях 2- и 3- совпадают).

Следующий этап – нормировка интегральных интенсивностей; наибольшая точность которой достигается при наличии 3 – 5 спектров в ГМП (ДМСО). Приведена система уравнений, позволяющая выразить нормированные интегральные интенсивности сигналов в единицах, равных среднему числу соответствующих H-атомов на молекулу карбазола (с учетом симметрии гетероцикла). Такая нормировка сильно упрощает последующие вычисления. Так, молярные концентрации каждого из *n*-пропилкарбазолов и изопропилкарбазолов просто численно равны среднему числу соответствующих заместителей на молекулу карбазолов. Концентрации 1-, 2-&3- и 4-этилкарбазолов получаются непосредственно из нормированных интегральных интенсивностей соответствующих характеристичных сигналов, как и суммарные концентрации этилметилкарбазолов. Для расчета суммарного содержания диметилкарбазолов μ_{DMe} и триметилкарбазолов μ_{TMe} достаточно решить систему двух линейных уравнений. Показано, что ошибку определения двух последних величин можно уменьшить до 1 абс.%. В итоге получены концентрации всех перечисленных групп карбазолов, среди которых 88% приходилось на C_2 -изомеры. Что касается изомеров C_3 -, то ранее карбазолы с *n*-пропильными и изопропильными заместителями в нефтях найдены не были, так что их идентификация уже представляет заметный интерес для характеристики возможных свойств этого класса нефтяных циклических компонент.

Для получения полных данных об индивидуальном составе диметилкарбазолов необходимо детальное отнесение аналитически важных сигналов N_{ap} и N_{Me} . Оно получено сопоставлением вычисленных по (4.1), (4.2) и измеренных ХС с учетом характеристик

каждого мультиплета и интегральных интенсивностей. Показано, что достаточное для получения концентраций всех 16-ти диметилкарбазолов число разрешенных сигналов наблюдается уже в спектрах, регистрируемых при рабочей частоте 250 МГц. Поскольку число измеряемых параметров больше числа неизвестных и предел обнаружения ~0,05 абс.%, итоговая ошибка измерения невелика и может быть рассчитана для каждого анализируемого образца. Метод позволяет получить почти полный индивидуальный состав C_2 -карбазолов (совместно определяются 2- и 3-этилкарбазолы). Следует отметить, что, несмотря на заметный интерес к этой группе нефтяных компонент, иных методов близких по степени детальности характеристик состава C_2 -карбазолов не опубликовано. Вместе с тем наличие таких полных данных позволяет ввести безразмерные параметры, а) непосредственно показывающие степень отклонения концентрации каждого изомера от средней по их группе; б) предоставляющие возможность прямого сравнения состава C_1 - и C_2 -карбазолов. Их совокупность открывает возможность проверки разных гипотез о влиянии как отдельных факторов, так и их комбинаций на состав карбазолов нефти.

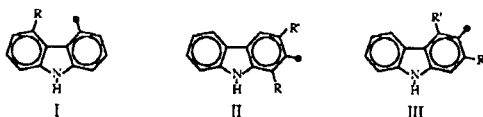
4.3. Анализ состава нефтяных фракций C_7 – C_5 -карбазолов

В данном разделе продемонстрировано, что выявленные на фракциях C_2 -карбазолов закономерности в рамках того же подхода можно проследить на более сложных объектах, для которых полный анализ индивидуального состава заведомо нереален. Значение разработки методики изучения состава C_{3+} -карбазолов определяется еще и тем, что на них, как правило, приходится основная доля карбазолов нефтей, а об их изомерном составе почти ничего не известно.

Первый этап – нормировка спектров, выполняется так же, как для фракций C_2 -карбазолов. Далее на основании приведенных в п. 4.1 данных строится ряд корреляционных диаграмм величин ХС. Тем самым устанавливается отнесение групп сигналов и, соответственно, частотные диапазоны интегрирования. Исходя из получаемых таким путем опытных данных и стехиометрических соотношений с учетом симметрии гетероцикла выведена система линейных уравнений, решением которой является набор структурных характеристик, обобщенно описывающих состав и строение алкилкарбазолов фракции. Он включает 17 параметров: среднее число заместителей разного строения (метильных, этильных и т.п.) на молекулу карбазола и число заместителей каждого вида в положениях 1-, 2- & 3-, 4-. Введенная в п. 4.2 безразмерная величина, показывающая степень отклонения концентраций изомеров от среднего, предоставляет возможность прямого сопоставления особенностей распределения заместителей по положениям в C_2 -карбазолах и в более широкой по составу фракции. Например, установлено, что в изученных фракциях, как и у C_2 -карбазолов, основные заместители гетероцикла – CH_3 -группы, преимущественно

занимающие положение 1 и симметричное ему положение 8. Помимо таких сопоставлений очевидный интерес представляет обнаружение карбазолов с *n*-пропильными, *n*-бутильными и *n*-C₅₊-алкильными заместителями.

Показано, что корреляционные диаграммы и расчеты ХС дают возможность получать дополнительную информацию о структурах (т.е. – СЭТах), типичных и, наоборот, не типичных для нефтяных карбазолов. Предложен язык для представления таких структурно-групповых данных. Простейшим примером реализации таких возможностей является доказательство отсутствия среди карбазолов нефти соединений вида I – III (показаны только заместители, определяющие СЭТ; в прочих положениях может быть и H, и заместитель)



что следует из отсутствия уширенных синглетов CH₃-групп в областях 2,20 – 2,27 м.д. и 2,80 – 2,90 м.д. Отсюда, в свою очередь следует, что, например, из 28-ми теоретически возможных пентаметилкарбазолов в нефтях могут присутствовать только 6 изомеров: 1,2,4,6,7-, 1,2,4,6,8-, 1,2,4,7,8-, 1,3,4,6,7-, 1,3,4,6,8-, 1,3,4,7,8-. Возможна и куда большая детализация строения, если речь идет о преобладающих во фракции компонентах и спектры получены при рабочих частотах ~400 МГц. Так, были идентифицированы 1,4,6,8- и 1,4,8-замещенные карбазолы с CH₃-группами в положениях 1 и 4. Всего же получены данные о 14-ти СЭТах с разной степенью детализации структуры.

Приведенный материал демонстрирует высокую информативность ЯМР ¹H при изучении карбазолов во фракциях с *t*_{кип} до ~500°C. Принципиально, что достоверные сведения о строении изомеров получаются при ограниченном объеме синтетической работы, т.к. синтез полного набора модельных соединений, как при использовании стандартного подхода на базе ХМС, не требуется. Из него следует также, что в химии нефти у ЯМР ¹H имеется ниша, где метод имеет явные преимущества перед другими. Это - более или менее детальный анализ состава и строения гестероароматических компонент нефти с *t*_{кип} от ~200°C до ~500°C: бенз- и дибензтиофенов, хинолинов и т.д. При разработке методик существенным является выбор растворителей, среди которых должен быть и магнитно изотропный, и анизотропный, а при наличии обменных H-атомов – ГМП или ДМСО.

Глава 5. ЯМР ¹H и ¹³C в рамках комплексного изучения строения, состава, генезиса и содержания непредельных углеводородов в нефтях

В данной главе па примере решения конкретной проблемы химии УВ нефти дан анализ возможностей, появляющихся при совместном использовании ЯМР ¹³C и ¹H, и

представлены разработки в рамках общей методологии. В качестве такой проблемы выбрано установление строения, состава и генезиса нативных непредельных УВ в нефтях, а также распространение данной группы нефтяных компонент в природе.

5.1. Нативные непредельные углеводороды в нефтях: история вопроса

Под непредельными соединениями будем понимать любые вещества, в структуре которых имеется хотя бы одна изолированная С=C-связь. Соответственно будем использовать и словосочетание «непредельные углеводороды» (НУВ). Термин «олефины» будем относить к молекулам НУВ, у которых нет ароматических циклов. В противном случае будем говорить об «ароматических» НУВ.

Изложена история и современное состояние вопроса о распространении и генезисе НУВ в нефтях и РОВ, включая результаты, полученные в рамках настоящей работы. Показано, что в целом эта область остается малоизученной. Совокупность имеющихся данных позволяет представить лишь качественную, обобщенную и, одновременно, фрагментарную картину распространения НУВ в нефтях и РОВ, а также природных химических процессов, приводящих к их появлению и последующей трансформации, включая условия, при которых могут реализоваться те или иные варианты.

5.2. Общие методические вопросы использования ЯМР ^1H и ^{13}C при анализе непредельных углеводородов нефтей

Основное, что определяет целесообразность использования ЯМР ^1H при изучении НУВ нефтей и РОВ – отсутствие в этих объектах соединений, сигналы которых могут перекрываться с областью резонанса H-атомов изолированных С=C-связей ($\text{H}_{\text{дв}}$; ХС -4,6 – 5,9 м.д.). Единственное исключение – H-атомы -ОН, -SH, >NH, -NH₂-групп («обменные протоны»). Появление их сигнала возможно в спектрах сырых нефтей. Серьезных проблем это не создает, т.к. методики выявления такого сигнала в определенной области и устранения перекрывания общеизвестны. Предел обнаружения $\text{H}_{\text{дв}}$ $\sim 10^{-3}\%$ от $\text{H}_{\text{об}}$. Кроме того, метод позволяет оценить распределение водорода между $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, $\text{CH}_2=\text{C}$ и прочими С=C-связями.

Относительно ЯМР ^{13}C отмечено, что метод информативен преимущественно для фракций олефинов, причем необходим контроль содержания в них примесных ароматических компонент. Рассмотрены задачи, для которых применима методика весовых факторов, а когда для количественных измерений необходимы спектры, полученные с добавкой релаксантов без насыщения и с элиминированием ЯЭО (глава 2). Подчеркнуто, что значение структурно-групповых данных особенно велико именно для фракций олефинов,

ЯМР ^1H и ^{13}C , причем последние регистрируют без насыщения, с добавлением релаксанта и элиминированием ЯЭО. Требуется также знание среднего числа С-атомов молекул олефинов во фракции ($N_{\text{дв}}$). Погрешность результатов расчета $Q_{\text{дв}}$ при достоверности 0,95 составляет 2 – 3 отн.% при $N_{\text{дв}} < 20$ и 4 – 6 отн.% при $N_{\text{дв}} \sim 40$; $K_{\text{дв}}$ – 3 – 5 отн.%. Возможный уровень систематических ошибок при расчете $Q_{\text{дв}}$ и $K_{\text{дв}} \sim 1$ отн.%. При известном $Q_{\text{дв}}$ для вычисления $K_{\text{дв}}$ достаточно данных ЯМР ^1H . Показано, что во всех фракциях до $\sim\text{C}_{30}$ $K_{\text{дв}} = 1,00$ с точностью до ошибки измерения, т.е. доля моноенов в них достоверно превышает 95 – 98%. Только во фракциях $>\text{C}_{50}$ $K_{\text{дв}}$ достоверно несколько превышает 1,00. Значение $Q_{\text{дв}}$ почти не зависит от молекулярной массы в диапазоне $\text{C}_{10} - \text{C}_{30}$. Более того, начиная с $\sim\text{C}_{15}$ она с точностью до погрешности измерения равна средней степени замещения «суммарной» фракции олефинов той же нефти. Под «суммарной» понимается фракция, выделенная из отбензиненной нефти. Величины $Q_{\text{дв}}$ хорошо коррелируют с характером распределения спектральной плотности в области резонанса $\text{H}_{\text{дв}}$. Наименьшее значение $Q_{\text{дв}} - 2,40$, наибольшее – 3,15; для остальных изученных фракций – $2,80 \pm 0,15$. Т.к. с достаточной точностью $K_{\text{дв}} = 1,00$, из тех же данных можно вычислить $N_{\text{дв}}$ «суммарных» олефинов. Показано, что $N_{\text{дв}}$ больше среднего числа С-атомов соответствующих им фракций ПЦП той же нефти и соответствует результатам измерений по методике, основанной на взаимодействии олефинов с озоном (последние результаты предоставлены Е.Б. Фроловым и В.А. Мелиховым).

Для оценки распределения двойных связей между циклами и цепями предложено использовать данные ЯМР ^{13}C . Область резонанса С-атомов изолированных двойных связей $\text{C}_{\text{дв}}$ рассматриваемых фракций представляет собой набор из >50 -ти узких сигналов на фоне неразрешенного «горба» с заметной спектральной плотностью в диапазоне $\sim 117 - 150$ м.д. Показано, что «горб» образуют главным образом сигналы С-атомов двойных связей в циклических фрагментах молекул (включая углерод заместителей в α , β и γ -положениях к циклам), а узкие – отвечают резонансу углерода алкенильных СЭТов. Поэтому для приближенной оценки доли С-атомов двойных связей в циклических частях молекул ($D_{\text{дв}}^{\text{u}}$) и в цепях от $\text{C}_{\text{дв}}$ достаточно в спектре ЯМР ^{13}C разделить интегральные интенсивности «горба» и, суммарно, узких сигналов в области резонанса углерода $\text{C}=\text{C}$ -связей и ввести поправку на примесь ароматических УВ, оцениваемую из спектров ЯМР ^1H . Аналогичная методика пригодна и для оценки распределения С-атомов между циклами ($D_{\text{нас}}^{\text{u}}$) и алкильными структурами насыщенных фрагментов УВ нефтей. Установлено, что среди нефтяных олефинов преобладают соединения с двойной связью в циклической части молекулы. В целом наблюдается достоверная корреляция между $D_{\text{дв}}^{\text{u}}$ и $D_{\text{нас}}^{\text{u}}$ фракций ПЦП тех же нефтей. Причины, приводящие к исключению из этого правила, рассмотрены в

следующих разделах. В пределах одной нефти наблюдается четкая зависимость: доля углерода в соответствующих циклических структурах растет в ряду углерод в насыщенных УВ \rightarrow sp^3 -гибридизованный углерод олефинов \rightarrow углерод в двойных связях олефинов.

Возможности ЯМР 1H для детального анализа фракций олефинов невелики. Показано, что этим методом можно получить только приближенные оценки содержания некоторых групп соединений, например, суммы молярных концентраций α -олефинов и винилиденов, α -олефинов вида $CH_2=CHCH_2R$ (R – не обязательно алкил). В изученных фракциях «суммарных» олефинов на долю α -олефинов и винилиденов приходилось от <2 до $\sim 10\%$; α -олефинов вида $CH_2=CHCH_2R$ – до $4,5\%$, причем в ряде образцов сигналы настолько малы, что удается дать лишь оценку сверху их содержания.

Намного информативней для этой цели ЯМР ^{13}C . В соответствии с изложенным в главах 2, 3, оптимальный вариант использования метода – получение спектров с полным ЯЭО (режим «псевдо-ВВ») при $\tau = 3T_{1m}$ всех не четвертичных С-атомов, $\alpha = 70^\circ$ и описание состава фракции как набора СЭТов с указанием их концентраций. Отнесение узких сигналов С-атомов СЭТов без двойных связей то же, что в спектрах ПЦП (глава 3). Для С-атомов СЭТов с двойной связью оно выполнено на основании литературных данных, результатов, полученных при редактировании спектров, спектров модельных соединений и фракции олефинов $C_{16} - C_{19}$, образующих аддукт с мочевиной. Из последней группы всего отнесено 29 сигналов.

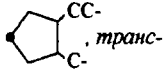
Во фракциях идентифицированы n -алкенильные СЭТы с двойной связью в положениях 1-; 2-, 3-, 4- (*транс*- и *цис*-изомеры); 5-, 6- и 7- (*транс*-изомеры), а также изоалкенильный СЭТ $-CC=C(Me)CC-$. Т.к. для фракций олефинов известно среднее число С-атомов на молекулу, по интегральным интенсивностям аналитических сигналов непосредственно вычисляется молярная концентрация каждого СЭТа во фракции, причем, поскольку нефтяные олефины суть моноены, тем самым получаются молярные концентрации групп соответствующих соединений. Т.о., метод позволяет измерить количественные соотношения между близкими структурами разной термодинамической стабильности: алкены-1, алкены-2 и алкены с двойной связью в середине цепи; *цис*- и *транс*-изомеры для нескольких положений двойной связи.

Показано, что спектры ЯМР ^{13}C фракций олефинов и ПЦП поддаются прямому сопоставлению – как по насыщенным, так и ненасыщенным СЭТам. Чтобы иметь возможность непосредственно сравнивать данные о концентрации СЭТов с и без двойных связей, в качестве единицы измерения удобно использовать молярную концентрацию. Приведены данные о составе фракций олефинов и ПЦП, выделенных из одних и тех же нефтей. Для ПЦП измерены концентрации 24-х СЭТов, для олефинов – дополнительно еще

14-ти, что позволяет выявить общие закономерности. Из них однозначно следует наличие генетической связи между насыщенными УВ и олефинами одной нефти. Особенно четко это видно при рассмотрении концентраций тех компонент ПЦП, что выделяют тот или иной образец в ряду подобных фракций (табл. 3). В целом из данных ЯМР ^{13}C следует, что олефины по своему углеродному скелету подобны насыщенным УВ той же нефти. Основное отличие – меньшее содержание метилзамещенных алкильных и, как правило, *n*-алкильных СЭТов. Такое же подобие фиксируется при сравнении спектров выделенных из одной нефти фракций ПЦП и олефинов по узким сигналам, отнесение которых неизвестно. Этот вывод хорошо согласуется с данными других методов.

Таблица 3.

Примеры сопоставления состава фракций ПЦП и олефинов нефтей по данным ЯМР ^{13}C .

Месторождение	Фракция	CCCC-	-CCCCCCC- C C	-CC-CCC- -CCCC	 <i>trans-</i>
Минусинское	ПЦП	191	4,7	22,5	0,2 - 0,3
	Олефины	183	3,3	31,5	0,3
Ярино-Каменоложское	ПЦП	115	13,0	2,3	1,6
	Олефины	90,5	9,7	2,7	1,0
Нижнеомринское	ПЦП	77	18,0	2,2	1,1
	Олефины	68	12,0	2,3	0,7
Ярежское	ПЦП	54,5	19,0	2,5	1,0
	Олефины	52	12,5	2,7	0,6

Метод ЯМР ^{13}C позволил также количественно охарактеризовать распределение двойных связей в незамещенных фрагментах цепей. Показано, что максимальная доля приходится на С=C-связи в положении 2; по мере перемещения к середине цепи концентрации изомеров более или менее монотонно падают, причем скорость падения несколько разная в разных нефтях. Меньше всего α -олефинов. Предложен способ представления аналитического материала, при котором численные значения параметра непосредственно отражают селективность распределения двойной связи в олефинах в целом. Полученные данные однозначно фиксируют наличие селективности по положению двойной связи, причем – обратной по отношению к типичным продуктам термического распада компонент нефтей. Например, наибольшее отклонение от единицы в меньшую сторону наблюдается для положения 1. Для него же – самая большая разница между нефтями: степень занижения – от 3,5-кратной по примерно 15-тикратной.

Таким образом, методики, базирующиеся на совместном использовании данных ЯМР ^{13}C и ^1H , позволили получить разноплановую информацию о строении и составе олефинов нефтей. При этом потенциал метода ЯМР (в первую очередь – ЯМР ^{13}C) далеко не исчерпан.

В следующем подразделе приведены полученные методом ЯМР ^1H данные о НУВ с ароматическими циклами. Т.к. их не удастся выделить из всей массы ароматических УВ, как это возможно при разделении олефинов и ПЦП, ЯМР ^1H – практически единственный метод, пригодный для изучения этой группы соединений. Доказано присутствие таких соединений в нефтях, причем во фракциях разной полярности (моноциклоароматических, би-+полициклоароматических УВ и фракции смол). Их доля от ароматических УВ незначительно меньше, чем доля олефинов от суммы олефинов и ПЦП в той же нефти. Показано, что на структурно-групповом уровне они подобны олефинам тех же нефтей.

Следующий подраздел посвящен рассмотрению принципиального для установления генезиса рассматриваемых НУВ вопроса: есть ли связь между молекулярно-массовыми распределениями НУВ и иных компонент нефтей? И если есть, то – какая? Общий ответ может быть получен путем измерения методом ЯМР ^1H содержания НУВ в узких по $t_{\text{кип}}$ дистиллятных фракциях, охватывающих в совокупности достаточно широкий диапазон молекулярных масс, при условии, что нефти из анализируемого набора имеют разное общее молекулярно-массовое распределение.

Для ряда удовлетворяющих этому условию нефтей в большом числе таких дистиллятных фракций методом ЯМР ^1H измерены значения $N_{\text{дф}}/N_{\text{об}}$ ($(N_{\text{дф}}/N_{\text{об}})_{\text{дф}}$). Для них же из данных ГЖХ Мелиховым В.А. были получены средние числа С-атомов на молекулу в каждой дистиллятной фракции $N_{\text{дф}}$ и ширины фракций ΔN . Т.к. все дистиллятные фракции – узкие ($\Delta N = 0,5 - 0,8$ при $N = 5 - 9$, $0,8 - 2,0$ при $N = 10 - 16$ и $2,0 - 4,0$ при $N = 16 - 30$), для них $N_{\text{дв}} = N_{\text{дф}}$. В узких дистиллятных фракциях молярные и массовые концентрации НУВ численно одинаковы. Обозначим эту величину через $C_{\text{НУВ}}^{\text{дф}}$. Показано, что для нефтяных углеводородов C_{5+}

$$C_{\text{НУВ}}^{\text{дф}} = N_{\text{дф}}(N_{\text{дв}}/N_{\text{об}})_{\text{дф}} \cdot B_{\text{н}} \quad (5.1),$$

где для данной нефти $B_{\text{н}}$ – константа, не зависящая от $N_{\text{дф}}$. Следовательно, с точностью до постоянного множителя зависимость концентрации НУВ от молекулярной массы определяется экспериментально определяемой величиной $N_{\text{дф}}(N_{\text{дв}}/N_{\text{об}})_{\text{дф}}$.

Установлено, что параметр $N_{\text{дф}}(N_{\text{дв}}/N_{\text{об}})_{\text{дф}}$ (а следовательно, и $C_{\text{НУВ}}^{\text{дф}}$) линейно возрастает с ростом $N_{\text{дф}}$ во всех изученных нефтях. Прямые, представляющие собой графики зависимости $N_{\text{дф}}(N_{\text{дв}}/N_{\text{об}})_{\text{дф}}$ от $N_{\text{дф}}$, пересекаются с осью абсцисс в одной точке, при $N_{\text{дф}} \approx 4$. После нормировки к содержанию НУВ в нефти $(C_{\text{НУВ}}^{\text{н}})$ все зависимости $C_{\text{НУВ}}^{\text{дф}}/C_{\text{НУВ}}^{\text{н}}$ от $N_{\text{дф}}$

с точностью до погрешности измерений (≤ 10 отн.%) ложатся на одну прямую. Доказанным следствием этого является утверждение: для фиксированной нефти доля НУВ, у которых N C-атомов, от всех компонент с тем же числом C-атомов ($C_{\text{НУВ}}(N)$) равна

$$C_{\text{НУВ}}(N) = C_{\text{НУВ}}(aN + b) \quad (5.2),$$

где $a = 0,045$ и $b = -0,20$. Согласно приведенным результатам, оно справедливо для любой нефти с НУВ рассматриваемого в этом разделе типа.

Для отдельных групп НУВ (*n*-алкены, олефины) другими специально разработанными методами Е.Б. Фроловым и В.А. Мелиховым получены аналогичные зависимости, что лишний раз демонстрирует хорошие возможности включения данных ЯМР в общий ряд сведений, получаемых разными методами.

В следующем подразделе продемонстрирована высокая ценность приведенных данных ЯМР ^1H и ^{13}C о составе и строении рассматриваемого типа НУВ. Показано, что они занимают центральное место в системе доказательств выдвинутой Е.Б. Фроловым гипотезы об образовании таких НУВ в результате природного радиолиза нефтей.

Действительно, наличие тесной генетической связи между НУВ и прочими УВ нефти следует из непосредственного сопоставления их состава. Независимым доказательством наличия такой связи является наблюдаемая однозначная функциональная зависимость (5.2) между концентрациями НУВ и прочих компонент нефти с одинаковым числом C-атомов в молекуле. Последний факт позволяет сформулировать более сильное утверждение: в разных нефтях указанная генетическая связь обусловлена одним и тем же комплексом химических процессов, приводящих к наблюдаемому составу НУВ. Более того, из справедливости выражения (5.2) при любом молекулярно-массовом распределении суммарных УВ нефти строго математически выведены условия, однозначно определившие природу этой связи.

Рассмотрен наиболее общий случай. НУВ с Λ C-атомами может образоваться из прочих УВ с любым числом C-атомов с разными выходами, зависящими от неопределенно большого числа параметров, описывающих процессы и условия генерации нефти, внутреннее состояние резервуара, вмещающие породы и т.д. Возможны и столь же неопределенные обратные процессы превращения НУВ в иные классы соединений, а также процессы параллельного образования НУВ и прочих УВ из единого предшественника. Используя аппарат функции Дирака (δ -функции) строго доказано, что на возможные варианты процессов, приводящих к появлению наблюдаемых в нефтях НУВ, наложены следующие три ограничения.

- а. Вся совокупность процессов превращения НУВ \leftrightarrow прочие УВ (прямых или как-то опосредованных) протекает только с сохранением числа C-атомов в молекуле.

- b. Весь набор известных и неизвестных геохимических параметров определяет только общее содержание НУВ в нефти, но никак не влияет на иные соотношения между НУВ и прочими УВ.
- с. Итоговое отношение выходов совокупности реакций образования НУВ и прочих УВ в пределах одной нефти зависит исключительно от числа С-атомов в молекуле.

Гипотеза Е.Б. Фролова о нативных НУВ нефтей как продуктах радиолитического дегидрирования нефтяных УВ согласно литературным данным удовлетворяет всем трем полученным условиям. Более того, она естественным образом объясняет конкретный (линейный) вид зависимости концентрации НУВ от числа С-атомов в молекуле (5.2): вероятность взаимодействия электронов с энергией в несколько десятков эВ и молекулы-мишени пропорциональна размерам мишени. Показано, что любой иной вариант (термический и/или термокаталитический распад УВ той же нефти по связям С-С; НУВ как биомаркеры; термокаталитические и/или термические процессы параллельного образования НУВ и прочих УВ из гетероатомного нефтематеринского вещества) противоречит хотя бы одному условию (а) – (с). Остальные приведенные выше данные о составе НУВ также соответствуют гипотезе об их радиогенной природе и, в совокупности, противоречат иным вариантам генезиса этих компонент нефтей.

Для окончательной проверки гипотезы изучены суммарный выход и состав непрелельных, образующихся при модельном γ -радиолизе ряда нефтей, их фракций, а также нефти с разными неорганическими добавками, простейшим образом моделирующими варианты пластовых условий (источник – ^{60}Co , 1,25 МэВ). Эти данные необходимы также при интерпретации результатов анализа на НУВ в геохимических приложениях.

Изучены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C суммарных облученных образцов и выделенных из них фракций олефинов, ПЦП и ароматических УВ. Различные способы сопоставления состава и строения нативных и образовавшихся при модельном радиолизе («модельных») НУВ показали их почти полное подобие. Единственное существенно отличие – в несколько раз большая концентрация α -олефинов в «модельных» НУВ. Кроме того, в них несколько большее, чем обычно наблюдается в нативных олефинах нефтей отношение *цис-транс*-изомеров цепей. Показано, что эти отличия, как и разница по тем же параметрам между разными нефтями, естественным образом объясняется вторичными процессами превращения наименее термодинамически стабильных и наиболее реакционноспособных компонент, т.е. процессов «старения» НУВ. Очевидно, в качестве основного видимого итога этих процессов следует ожидать падения доли НУВ с монозамещенной двойной связью (в частности, α -олефинов) и, в меньшей степени, компонент с дизамещенными С=С-связями в алкенильных цепях, увеличения доли компонент с три- и тетразамещенными двойными

связями, а также приближения к равновесному отношения *цис-/транс*-изомеров по сравнению с составом первичных продуктов радиолитического разложения, что и наблюдается. Предложены универсальные безразмерные параметры, которые непосредственно отражают отклонение содержания тех или иных компонент НУВ от теоретического при строго неселективном дегидрировании исходных УВ. Их значения вычисляются из данных ЯМР ^{13}C для фракций олефинов и ПЦП.

Помимо подтверждения гипотезы о радиогенной природе НУВ анализ облученных образцов методом ЯМР ^1H позволил получить зависимости $N_{\text{дв}}/N_{\text{об}}$ от поглощенной дозы. Показано, что присутствие в нефтях ароматических компонент существенно сказывается на удельном выходе НУВ на единицу поглощенной дозы. Важны только относительные концентрации ПЦП и суммы ароматических соединений вне зависимости от строения последних. Не имеет самостоятельного значения и концентрация серы. При постоянной дозе основные (кратные) изменения выхода НУВ наблюдаются при изменении доли ПЦП в диапазонах 90–100% и, вероятно, 0–10%; в диапазоне же ~30–70% выход практически одинаков. Влияние неорганических добавок на процессы радиолитического разложения нефтей минимальны. Из анализа данных следует, что в целом ароматические компоненты выступают как ингибиторы дегидрирования насыщенных УВ при радиационном воздействии на нефть. Однако имеет место и, в некотором смысле, обратный процесс промотирования дегидрирования ароматических компонент насыщенными. В итоге это приводит к выравниванию степени радиационной трансформации разных классов соединений.

Данные ЯМР ^1H хорошо согласуются с полученными Е.Б. Фроловым результатами измерения содержания олефинов по разработанной им методике, основанной на комбинации метода ВЭЖХ и озонлиза (методика ВЭЖХ/О).

5.4. Нативные непредельные углеводороды нефти разных типов

В первом подразделе приведены доказательства того, что НУВ в нефтях могут быть разной природы и описана простая, основанная на данных ЯМР ^1H методика дифференциации нефтей с НУВ разного генезиса.

При изучении методом ЯМР ^1H нефтей со средним (15–80 мкмоль/г) и низким (<15 мкмоль/г) содержанием НУВ обнаружены образцы с распределением спектральной плотности в области резонанса $N_{\text{дв}}$, резко отличающемся от наблюдаемого для радиогенных НУВ (рис. 2). Состав же основных УВ фрагментов в них по данным ЯМР ^{13}C стандартен для нефтей. Среди этих явно не радиогенных НУВ очевидно выделялись два типа, радикально различающихся строением основных непредельных компонент. То, что оба они – УВ следует из анализа нефтяных фракции разной полярности. Для одного типа (рис. а, б) характерно высокое содержание α -олефинов. Они очевидно представляют собой продукты термических

и/или термокаталитических процессов деструкции. Далее будем называть этот тип термогенными НУВ. Спектры другого типа (рис. *c, d*) маловыразительны, интенсивности сигналов $H_{дв}$ малы; по сравнению с типичными радиогенными НУВ (рис. *e*) у них явно выше доля резонансов в области 4,6 – 5,0 м.д. при отсутствии опознаваемых сигналов α -олефинов. Выяснение их генезиса требует отдельной поисковой работы с неясными шансами на успех. Будем называть их «третий тип НУВ».

Разработана высокопроизводительная методика определения в нефтях и маслах РОВ типа НУВ с учетом возможного наличия в одной пробе смеси компонент разного генезиса, опирающаяся на численные критерии со встроенной процедурой установления ее применимости при анализе каждого образца. Основной вариант анализа предусматривает использование только ЯМР 1H непосредственно для сырых нефтей.

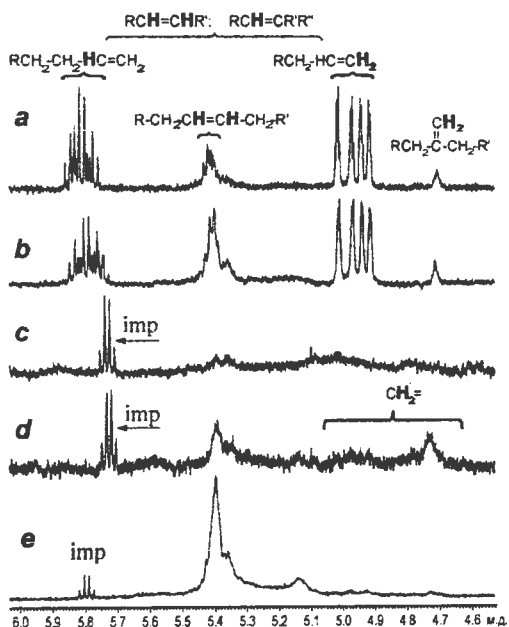


Рис. 2. Участки спектров ЯМР 1H (400 МГц) растворов выделенных из нефтей фракций масел с разным типом НУВ в $CDCl_3$. Область резонанса $H_{дв}$. *a, b* – термогенные НУВ; *c, d* – «третий тип»; *e* – типичные радиогенные.

Чтобы обеспечить возможность указанной процедуры контроля, предложено использовать три безразмерных параметра, диапазоны значений которых в совокупности весьма характерны для каждого типа НУВ. Первый аналогичен ранее введенному и

непосредственно отражает отклонение между долями групп $\text{CH}_2=$ и $\text{CH}=\text{}$ от геологического при строго неселективном дегидрировании исходных УВ. Второй отражает соотношение между концевыми и винилидными двойными связями определенного вида. Третий – это отношение числа Н-атомов $\text{C}=\text{C}$ -связей середины алкенильных цепей и прочих групп $\text{CH}=\text{}$. Показано, что для радиогенных и термогенных НУВ минимум два параметра всегда могут быть оценены с точностью, достаточной, за редким исключением, для однозначного установления генезиса (см. п. 5.5). Для «третьего типа» встречаются образцы, для которых оценка вообще невозможна, что само по себе служит критерием отнесения непредельных к этому типу. В остальных случаях можно получить оценки значений, которые являются, опять же за редким исключением, достаточным основанием для установления принадлежности НУВ образца к «третьему типу». Продемонстрированы возможности анализа образцов, содержащих смеси НУВ разного генезиса.

Методика в силу невысокой стоимости и трудоемкости анализа открывает широкие возможности по включению прямых количественных сведений о степени радиационного и термического воздействия на нефти и РОВ как в геологический анализ собственно химии нефти, так и в геологические построения. Фактически речь идет о новом направлении исследований. Первые полученные результаты изложены в разделе 5.5.

В заключительной части раздела рассмотрены возможные «сценарии» появления наблюдаемых концентраций НУВ термического или термокаталитического генезиса в образцах. Теоретически они могут быть продуктами крекинга УВ нефти уже в залежи, УВ в нефтематеринской породе после их образования, или получаться непосредственно при нефтегенерации из гетероатомных компонент нефтематеринского вещества. Основанием анализа являются данные ЯМР ^1H о молярных концентрациях НУВ разного вида во фракциях масел, полученные при изучении нефтей и РОВ юга Анадырского НГБ, залегающих при $t_{\text{пл}} = 42 - 77^\circ\text{C}$, состав ПЦП которых описан в разделе 3.3. Поскольку состав НУВ очень далек от равновесного, оценка степени реалистичности этих сценариев требует рассмотрения не термодинамических, а кинетических параметров соответствующих реакций.

Как показал анализ имеющихся литературных и опытных данных, проще всего наблюдаемую картину можно объяснить, полагая, что НУВ образовались непосредственно из гетероатомных компонент нефтематеринского вещества при разрыве связи C -гетероатом. Тем самым отпадает необходимость согласования скоростей вторичных реакций миграции двойной связи для получения наблюдаемых близких значений отношения концентраций соединений с $\text{C}=\text{C}$ -связью в середине цепи и на ее конце в разных образцах, как это пришлось бы делать в сценарии образования НУВ при крекинге УВ в нефтематеринской породе уже после их образования. В первом же сценарии при любой разумной температуре

залежи в отсутствие катализа концентрации НУВ должны быть минимум на два порядка ниже наблюдаемых. Катализ на алумосиликатах можно исключить в силу состава вмещающих пород и из-за того, что при таком катализе не получить преобладания α -НУВ вследствие их быстрой изомеризации. Катализом переходными металлами деструкции УВ залежи также трудно объяснить совокупность имеющихся данных. В пользу предлагаемого сценария образования НУВ свидетельствуют и литературные данные, согласно которым в этом районе выявлены следы относительно недавней гидротермальной активности. Кроме того, в нефтях, залегающих при высоких пластовых температурах (до 185°C), где в первую очередь следовало ожидать крекинга УВ в залежи, термогенные НУВ не обнаружены (п. 5.5).

Следует отметить, что большая доля α -НУВ среди термогенных неопределенных приводит к неожиданному выводу. По крайней мере на тех стадиях, которые формируют наблюдаемый состав, широко привлекаемые в литературе для объяснения генерации УВ в породах процессы, идущие по карбкатионному механизму, в данном случае не играют заметной роли. Отсюда возникает вопрос: является ли такое положение особенностью высокотемпературных гидротермальных процессов или оно имеет более общее значение?

5.5 Общий характер распространения нативных НУВ разных типов в нефтях основных нефтегазоносных бассейнов России по данным ЯМР ^1H

На представительном материале рассмотрены возможности ЯМР ^1H и других методик количественного и полуколичественного анализа НУВ в нефтях и РОВ. Показано, что основными достоинствами ЯМР ^1H являются определение общей концентрации неопределенных при одновременном установлении их природы. Стоимость анализа в базовом варианте примерно такая же, как у ЖХВД/О – единственной альтернативы для количественного анализа. По пределу обнаружения ЯМР ^1H примерно на порядок уступает ЖХВД/О, что сказывается только при изучении проб с очень низким содержанием НУВ, поскольку отношение наибольшей встреченной в нефти концентрации НУВ к пределу обнаружения методом ЯМР ^1H ~250:1. Кроме того, ниже точность определения содержания сопоставимых величин для НУВ «третьего типа» (напомним, что методом ЖХВД/О измеряется концентрация олефинов). В целом методы хорошо дополняют друг друга. Описаны конкретные особенности количественных измерений для НУВ разного типа.

Для демонстрации возможностей ЯМР ^1H и ценности получаемой информации около 300 специально подобранных образцов нефтей и газоконденсатов ~160 месторождений из основных НГБ России: Тимано-Печорского, Волго-Уральского, Северокавказского, Западносибирского и Лено-Тунгусского, а также из перспективного Анадырского (табл. 4) изучены на содержание и тип НУВ. При выборе образцов стремились обеспечить максимальное разнообразие состава нефтей и газоконденсатов (включая оторочки газовых

месторождений). Набор проб перекрывает основные диапазоны по возрасту коллектора (из встречающихся на территории России), $t_{пл}$ и глубине залегания. Коллекторы – песчаники, в том числе с примесью алевритов и аргиллитов, и карбонаты. Месторождения сильно отличались по запасам. Из крупнейших для основных регионов нефте- и газодобычи России: нефтяные и газоконденсатные – Самотлорское, Федоровское, Салымское, Мамонтовское, Ван-Еганское, Куюмбинское, Талаканское, Среднебутоубинское, Верхне-Чонское, Ромашкинское, Арланское, Туймазинское, Ярегское; газовые – Уренгойское, Медвежье, Штокмановское.

Таблица 4.

Общая характеристика набора изученных образцов нефтей.

№ НГБ	НГБ	Диапазоны			Число	
		Возраста	Глубин (м)	$t_{пл}$ (°С)	Месторождений	Образцов
1	Лено-Тунгусский	R - E ₁	800 - 3600	5 - 50	27	75
2	Западносибирский	Pz, J ₂ - K ₂	900 - 3900	30 - 140	36	49
3	Волго-Уральский	D ₂ - P ₁	400 - 3900	12 - 74	41	85
4	Тимано-Печорский	D ₁ - T ₁	25 - 4300	6 - 100	23	41
5	Северокавказский	T - N ₁	300 - 5800	24 - 185	31	44
6	Анадырский	Pg ₂ - N ₁	1200 - 2800	42 - 114	3	9
7	Итого	R - E ₁ , D ₂ - N ₁	25 - 5800	6 - 185	161	303

На этой выборке лишь у 4% образцов возникли серьезные трудности с количественной обработкой спектров сырых нефтей и газоконденсатов, когда для анализа необходимо выделение фракции масел. Еще примерно в 4% проб из 260-ти, в которых достоверно установлено присутствие НУВ, оказалось невозможно определить по предложенной методике их тип. В большинстве из них содержание НУВ близко к пределу обнаружения и возможна оценка сверху концентрации радиогенных и термогенных НУВ – <4 мкмоль/г и <3 мкмоль/г, что только вдвое больше пределов обнаружения. Еще одна представляла собой крайне редко встречающийся тип газоконденсатов с экстремально высокой концентрацией нафтеновых компонент. Таким образом, предложенная методика дает однозначные результаты для подавляющего большинства образцов.

Полученные данные (табл. 5) позволили получить представление об общем и региональном характере распространения нативных НУВ разных типов и их содержании в нефтях и газоконденсатах России. Чаще других встречаются пробы с чисто радиогенными НУВ и только для таких НУВ зафиксированы высокие концентрации (>80 мкмоль/г).

Термогенные найдены только в 7-ми пробах из Анадырского НГБ (из 9-ти изученных; концентрации средние, т.е. 15 – 80 мкмоль/г и малые – <15 мкмоль/г). Здесь же впервые обнаружены радиогенные НУВ среди УВ РОВ. Концентрации НУВ «третьего типа» почти всегда малы. Границы диапазонов концентраций в таблице 4 выбраны так, чтобы в логарифмическом масштабе получить разбиение интервала от предела обнаружения до наибольшего найденного значения на примерно равные отрезки.

Таблица 5.

Сводка результатов анализа НУВ в нефтях и газоконденсатах изученных НГБ России (№ НГБ см. в табл. 4).

№ НГБ	С $C_{\text{мол}}$ НУВ (мкмоль/г)*:				Число образцов с НУВ типа**					
	д.о.***	>80	15 - 80	<15	Р	Т	ТТ	Р+Т	Р+ТТ	н.о.
1	75 (27)	62 (21)	12 (10)	1 (1)	74 (62/12)	0	0	0	1 (0/0)	0
2	41 (29)	0	10 (9)	31 (23)	18(0/4)	0	11 (0/1)	0	9 (0/4)	3(0/1)
3	76 (38)	16 (10)	36 (23)	24 (12)	57 (16/33)	0	13 (0/0)	0	4 (0/2)	2 (0/1)
4	40 (23)	12 (7)	16 (12)	12 (7)	26 (12/11)	0	4 (0/0)	0	7 (0/3)	3 (0/2)
5	19 (12)	0	0	19 (12)	4 (0/0)	0	9 (0/0)	0	3 (0/0)	3 (0/0)
6	9 (3)	0	6 (3)	3 (2)	1 (0/1)	7 (0/4)	1 (0/1)	0	0	0
7	260 (132)	90(38)	80 (57)	90 (57)	180 (90/61)	7 (0/4)	38 (0/2)	0	24 (0/9)	11 (0/4)

*/ Первым указано число образцов, вторым (в скобках) – число месторождений, в которых найдены образцы с указанным диапазоном концентраций НУВ.

**/ Указано общее число образцов с НУВ данного типа, далее, в скобках – с $C_{\text{мол}} > 80$ мкмоль/г и, через "/" от 15 до 80 мкмоль/г. «Н.о.» – тип НУВ не может быть определен согласно принятой методики. Р – радиогенные, Т – термогенные, ТТ – НУВ «третьего типа».

***/ д.о. - достоверно установлено присутствие НУВ.

При крайне обобщенном рассмотрении подтверждается сделанное ранее наблюдение о повышении, в среднем, концентраций НУВ в нефтях с увеличением возраста пород коллектора и понижением $t_{\text{пл}}$. Однако региональный анализ результатов позволяет выявить ряд не связанных с этими параметрами закономерностей, очевидно требующих внимания со стороны специалистов разных дисциплин. Так, в Волго-Уральском НГБ выделяется явный региональный максимум частоты встречаемости месторождений, где имеются флюиды с высоким содержанием радиогенных НУВ – территория Пермской области: из 12 месторождений в семи найдены образцы с $C_{\text{мол}} > 80$ мкмоль/г и лишь в одном таких НУВ – ниже предела обнаружения. В нефтях Удмуртии, Татарии и Башкирии типичны $C_{\text{мол}} = 20 - 40$ мкмоль/г; >80 мкмоль/г – только в трех образцах. Нефти Самарской и Оренбургской

областей характеризуются низкими концентрациями радиогенных НУВ: лишь в отдельных пробах она достигает 15 – 25 мкмоль/г. Как правило, их содержание мало (< 15 мкмоль/г) или ниже предела обнаружения. Показано, что общее уменьшение радиационного воздействия на нефти с севера на юг в пределах Волго-Уральского НГБ не связано ни с возрастом вмещающих пород, ни с пластовой температурой. Естественным представляется рассматривать низкие концентрации радиогенных НУВ в нефтях Северного Предкавказья (табл. 5) как продолжение этой общей тенденции.

Совместное использование ЯМР ^1H и ^{13}C дает возможность также оценить, насколько глубоко в образце прошли процессы «старения» радиогенных НУВ. Показано, что в большей части нефтей степень их деградация примерно одинакова и относительно невелика.

Полученные результаты в целом демонстрируют высокую информативность предложенной методики для изучения распределения по отдельным стратиграфическим комплексам и тектоническим структурам разного масштаба нефтей с разным типом и содержанием НУВ. Тем самым в научный оборот вводится новая группа данных о составе нефтей, которые могут быть использованы как при решении фундаментальных вопросов, так и в практических приложениях. Иных путей получения таких данных нет.

Глава 6. Проблемы и перспективы

В данной главе сделана попытка дать краткий перечень проблем химии нефти, где использование ЯМР ^{13}C и ^1H обещает радикальное расширение возможностей их разрешения, а также указать направления дальнейших аналитических разработок. Представленные соображения не претендуют на исчерпание темы.

Показано, что, используя ЯМР ^{13}C , можно закрыть старую проблему: какие ди- и полизамещенные изоалканы C_{12} - присутствуют в нефти в сколько-нибудь заметной концентрации? Тот же метод позволяет радикально продвинуться в понимании состава и строения моноцикланов. Отмечена целесообразность разработки на базе ЯМР ^{13}C методики анализа состава алкилбензолов, т.к. полученные таким путем данные удобно сопоставлять с результатами изучения насыщенных моноциклических компонент.

Более общая задача в области химического состава нефти, подход к решению которой на сегодня возможен только с помощью ЯМР ^{13}C , заключается в проверке степени общности сформулированных в разделе 3.4 закономерностей относительно тех структур, что подвержены жесткому отбору допустимых для нефтей компонент.

Использование ЯМР ^1H обещает существенно расширить набор сведений о строении гетероароматических соединений нефти в диапазоне $t_{\text{кип}}$ от $\sim 200^\circ\text{C}$ до $\sim 500^\circ\text{C}$ типа бенз- и

дибензтиофенов, хинолинов, изохинолинов. Успех работ в этом направлении во многом будет зависеть от наличия методик выделения соответствующих классов соединений.

Введение в научный оборот данных ЯМР о составе нефтей предоставляет возможность перейти к многомерному анализу теоретических схем нефтеобразования и формирования наблюдаемого состава флюидов, т.к. позволяет получать данные о содержании немалого числа полных групп изомеров разного строения. В совокупности эти группы позволяют охарактеризовать достаточно широкий диапазон констант скоростей взаимного превращения компонент. Тем самым создается основа для количественных оценок предлагаемых гипотез, касающихся роли процессов изомеризации, реакций с переносом водорода и т.п. в формировании состава нефти. Отсюда, в частности, следует необходимость привлекать ЯМР при решении вопроса о степени подобия состава нефти и продуктов, получающихся при попытках моделировать процессы нефтеобразования.

Использование данных ЯМР не ограничено областью изучения химических реакций, влияющих на состав нефти. Соотношения между не связанными взаимными переходами типами структур, скорее всего, несут генетическую информацию об исходном веществе при нефтеобразовании.

Отдельный ряд научных направлений на стыке химии нефти и ряда разделов геологии возникает в связи с теми возможностями, которые предоставляют методы ЯМР при изучении нативных НУВ нефти и РОВ. В частности, следует рассмотреть возможность существенного влияния радиационного воздействия на скорость процессов нефтеобразования, особенно – при относительно невысоких пластовых температурах. Очевидно значимы сведения о НУВ для изучения природных деструктивных процессов в химии нефти и РОВ при температурах, рассматриваемых как близкие к максимальным для генерации нефти и ее существования в залежи, т.е. в диапазоне ~150 - 200°C, а также последующих превращений образующихся продуктов. Оно напрямую связано с базовыми проблемами термической и/или термокаталитической генерации УВ и их дальнейшей трансформации, включая как частный случай и практически важный вопрос о температурной границе устойчивости залежей нефти.

В заключение рассмотрены перспективы собственно аналитических разработок в области изучения состава углеводородов нефти и РОВ. Показано, что они представляются весьма неплохими как для ЯМР ^{13}C , так и ЯМР ^1H . Помимо продолжения описанных в настоящей работе разработок, продемонстрирована, в частности, возможность создания методики количественного многопараметрического анализа сырых нефтей на базе ЯМР ^{13}C и ^1H , которую можно на фоне прочих в какой-то мере сопоставимых по информативности считать методикой экспресс-анализа.

Выводы

1. Разработана методология изучения состава УВ нефти и РОВ, а также гетероатомных компонент дистиллятных фракций, опирающаяся на универсальный язык представления структурно-групповых данных. Дано формальное описание принципов построения такого языка, в котором подлежащие измерению структурные единицы («структурные элементы»; - аббревиатура – СЭТ) определяются применительно к конкретной аналитической задаче и исходя из возможностей привлекаемых методов. Введены количественные меры для этих структурных единиц. Показано, что существующие языки (главствующее представление набором индивидуальных соединений; ранее предлагавшиеся варианты структурно-группового подхода к анализу таких смесей) представляют собой его предельные случаи. Показано, что естественной методической базой методологии является ЯМР ^{13}C и ^1H .
2. Доказана возможность количественного анализа фракций отбензиненных УВ нефти и РОВ по спектрам ЯМР ^{13}C с наилучшим разрешением, без элиминирования эффекта Оверхаузера и с частичным насыщением сигналов по крайней мере в диапазоне рабочих частот 20 – 100 МГц. Тем самым обеспечено минимум двадцатикратное сокращение времени регистрации спектров при сохранении их максимальной информативности.
3. Доказана возможность высокоточного учета нестабильности положений сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C концентрированных растворов фракций УВ и сырых нефтей. Разработана соответствующая методика, опирающаяся на обнаруженную эмпирическую зависимость ХС сигналов от специально введенных и однозначно определяемых параметров: «эффективной температуры регистрации» и «эффективной концентрации раствора». Их введение позволило исключить необходимость учета в явном виде зависимость ХС от состава образцов, что, в совокупности с предыдущим, гарантирует практическую применимость метода.
4. Доказано, что значения параметров указанной зависимости являются такой же характеристикой сигнала, как ХС, т.е. определяются строением соответствующего СЭТа, и могут быть эффективно использованы в конкретных аналитических разработках.
5. Показано, что идентифицируемые по спектрам ЯМР ^{13}C типичные СЭТы включают от 7 до 15 С-атомов. Такие размеры обеспечивают сохранение геохимически важной информации о строении компонент. Во фракциях отбензиненных УВ нефтей и РОВ идентифицируемые СЭТы проявляются в виде узких сигналов, число которых ограничено и много меньше потенциально возможного. Доказано, что описание состава в виде набора таких СЭТов обеспечивает количественную характеристику 40 – 75 мас.% образца для суммарных отбензиненных насыщенных УВ нефти и РОВ. В субфракциях (аддуктах с мочевиной, тиомочевиной) полнота характеристики достигает 80 – 95%.

6. Разработан набор структурно-групповых методик многопараметрического количественного анализа фракций насыщенных УВ с нижней границей $t_{кип}$ более 200 – 250°C на базе ЯМР ^{13}C . Доказана эффективность методики в практически важных приложениях при установлении корреляций нефть-нефть, нефть-РОВ даже в том случае, когда детальные данные об индивидуальном составе не давали четкой картины.
7. Предложен алгоритм поиска новых групп соединений по спектрам ЯМР ^{13}C фракций УВ, позволяющий резко сократить перебор возможных вариантов и число необходимых синтетических модельных соединений. В качестве характеристик сигналов используют не только значения ХС, но и параметры их температурной и концентрационной зависимости. Показано, что в ряде случаев модельные соединения вовсе не требуются. Продемонстрирована эффективность алгоритма: впервые в нефти и РОВ идентифицированы и количественно определены шесть групп насыщенных УВ, на долю каждой из которых приходится до 0,5 – 1 мас.% от всех насыщенных УВ.
8. Доказано, что заметная доля алкильных цепей содержит не метильные, а этильные и н-алкильные заместители. Обнаружены нефти, где таких структур столько же, сколько соединений с метилзамещенными алкильными цепями. Также впервые доказано присутствие в нефтях цикланов с двумя многоатомными заместителями. В высококипящих и остаточных фракциях нефтей найдены циклические УВ неконденсированного типа: циклический фрагмент-(CH_2) $_n$ -циклический фрагмент.
9. Установлен ряд закономерностей строения нефтяных УВ, требующих подтверждения на большем материале. Наиболее общая из них: УВ нефти представляют собой комбинации из двух типов структур. Для первого типа исходное вещество и процессы нефтеобразования таковы, что приводят к жесткому отбору допустимых для нефтей компонент, для второго – к его отсутствию. Структуры первого типа подразделяются на два подтипа. Первый объединяет компоненты, которые присутствуют в измеримом количестве во всех нефтях (по крайней мере – в тех, что не подверглись сильному гипергенным изменениям), второй – те, концентрации которых в одних нефтях могут быть относительно большими, в других же – ниже предела обнаружения. Эти два подтипа подчиняются разным правилам отбора.
10. Показано, что, на базе ЯМР ^1H могут быть разработаны методики, способные поставлять нетривиальную для химии нефти информацию – вплоть до индивидуального состава соответствующим образом выделенных нефтяных субфракций, когда хроматографические методы результата не дают. Предложена методика, позволившая впервые получить количественные данные о содержании в нефти почти всех C_2 -карбазолов (совместно определены два изомера из двадцати), а также охарактеризовать распределение заместителей по их видам и положению в гетероцикле для фракции $\text{C}_1 - \text{C}_6$.

алкилкарбазолов. Показано, что аналогичные методики могут быть разработаны для изучения иных классов нефтяных ароматических и гетероароматических соединений дистиллятных фракций.

11. Разработан внутренне согласованный набор методик для изучения нативных НУВ в нефти и РОВ на базе ЯМР ^1H и ^{13}C . Среди них – экспресс-методика дифференциации НУВ разного генезиса в сырых нефтях и фракциях УВ, методика количественного определения содержания НУВ в тех же объектах, ряд методик анализа состава и строения компонент во фракциях олефинов.
12. Доказано присутствие в нефтях НУВ трех генетических типов. На массовом материале из основных НГБ России изучены региональные особенности распределения нефтей, содержащих разные типы непредельных. Показано, что чаще всего в нефтях встречаются непредельные радиогенной природы (тип I). Выявлено закономерное изменение концентрации радиогенных НУВ в нефтях от юга Республики Коми до Северного Кавказа, что в совокупности с прочими данными открывает новые направления исследований в смежных областях геологии нефти и радиогенных элементов.
13. Показано, что среди радиогенных НУВ наряду с олефинами присутствуют ароматическими соединениями с изолированной двойной связью. Доказано, что олефины суть моноены, по составу насыщенных СЭТов в первом приближении соответствуют насыщенным УВ из той же пробы нефти. Распределение двойных связей в молекулах близко к статистическому, но – с преобладанием в циклических частях молекул. Содержание НУВ в нефти линейно растет с ростом числа С-атомов в молекулах и не зависит от общего молекулярно-массового распределения углеводородов.
14. Строго доказаны следующие ограничения на возможные варианты процессов, приводящих к появлению в нефтях НУВ типа I, вытекающие из их наблюдаемых свойств. Первое – при реализации любого сценария превращений между такими НУВ и иными компонентами нефти (прямыми или как-то опосредованными) протекают только процессы с сохранением числа С-атомов в молекуле. Второе – весь набор природных параметров, характеризующих всю совокупность известных и неизвестных химических и физических процессов, определяет только общее содержание НУВ в нефти и никак не влияет на вид соотношения между ними и прочими УВ. Третье – итоговое отношение выходов совокупности реакций образования непредельных и прочих УВ в пределах одной нефти зависит исключительно от числа С-атомов в молекуле. Доказано, что перечисленным условиям удовлетворяет только выдвинутая Е.Б. Фроловым гипотеза, согласно которой этот тип нативных НУВ нефтей представляет собой продукт радиолитического дегидрирования нефтяных УВ.

15. Обоснована гипотеза об образовании найденных в нефтях и РОВ юга Анадырского НГБ термогенных НУВ непосредственно из гетероатомных компонент нефтематеринского вещества. На стадиях, формирующих состав таких непердельных, процессы, идущие по карбкатионному механизму, не играют заметной роли.

Основные публикации по теме диссертационной работы

1. Смирнов М.Б., Смирнов Б.А. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для количественного анализа высокомолекулярных углеводородов нефти. // Нефтехимия. - 1985. - Т. 25, № 3. - С. 402–411.
2. Калабин Г.А., Полонов В.М., Смирнов М.Б., Кушнарв Д.Ф., Афонина Т.В., Смирнов Б.А. Количественная Фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти. // Нефтехимия. - 1986. - Т. 26, № 4. - С. 435–463.
3. Смирнов М.Б., Фролов Е.Б., Ванюкова Н.А., Санин П.И. Применение спектроскопии ЯМР ^1H для изучения нефтяных алкилкарбазолов. Монометилкарбазолы. // Нефтехимия. - 1988. - Т. 28, № 6. - С. 739–745.
4. Смирнов М.Б., Фролов Е.Б. Применение спектроскопии ЯМР ^1H для изучения нефтяных алкилкарбазолов. Диметилкарбазолы. // Нефтехимия. - 1989. - Т. 29, № 2. - С. 172–180.
5. Смирнов М.Б., Фролов Е.Б. Применение спектроскопии ЯМР ^1H для изучения нефтяных алкилкарбазолов. Полиметилкарбазолы в смеси $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$. // Нефтехимия. - 1989. - Т. 29, № 5. - С. 644–651.
6. Смирнов М.Б., Фролов Е.Б. Применение спектроскопии ЯМР ^1H для изучения нефтяных алкилкарбазолов. Полиметилкарбазолы в растворе гексадецилбензола. // Нефтехимия. - 1989. - Т. 29, № 5. - С. 652–657.
7. Фролов Е.Б., Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Санин П.И. Карбазолы нефти. // Нефтехимия. - 1989. - Т. 29, № 3. - С. 291–303.
8. Курашова Э.Х., Мусасв И.А., Смирнов М.Б., Симанюк Р.Н., Микая А.И., Иванов А.В., Санин П.И. Углеводороды Харьятинской нефти. // Нефтехимия. - 1989. - Т. 29, № 5. - С. 616–627.
9. Смирнов М.Б. Нефтяные насыщенные углеводороды Т-образной структуры. // Нефтехимия. - 1990. - Т. 30, № 2. - С. 158–165.
10. Смирнов М.Б. 1,2-диалкилциклопентаны в высших фракциях нефти. // Нефтехимия. - 1990. - Т. 30, № 4. - С. 445–448.
11. Фролов Е.Б., Смирнов М.Б. Высшие непердельные углеводороды в нефтях. // Нефтехимия. - 1990. - Т. 30, № 2. - С. 147–157.
12. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Паренаго О.П., Фролов Е.Б. Изучение непердельных соединений в дистиллятных фракциях олефинсодержащих нефтей методом ЯМР ^1H . // Нефтехимия. - 1992. - Т. 32, № 6. - С. 483–489.
13. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Паренаго О.П., Фролов Е.Б. Общая характеристика строения непердельных углеводородов нефтей по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . // Нефтехимия. - 1993. - Т.33, №. 6. - С. 482–489.
14. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Паренаго О.П., Фролов Е.Б. Циклоолефины во фракциях нефтяных непердельных углеводородов. // Нефтехимия. - 1994. - Т. 34, № 2. - С. 136–144.
15. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. Новые возможности спектроскопии ЯМР ^{13}C для анализа состава углеводородов нефти и родственных объектов. // Нефтехимия. - 2005. - Т.45, №2. - С. 90–96.
16. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. Полное отнесение сигналов ^{13}C ЯМР монометилзамещенных алканов и моно-н-алкилзамещенных моноциклических углеводородов во фракциях насыщенных углеводородов нефтей, образующих аддукт с карбамидом. // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45, №6. - С. 428–436.

17. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. Влияние температуры и концентрации растворов на положение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C фракций насыщенных углеводородов, образующих аддукт с карбамидом. // Нефтехимия. - 2007. - Т. 47, № 1. - С. 26–34.
18. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. Совместное определения методом ЯМР ^{13}C состава монометилзамещенных и изопренированных алкильных структурных единиц насыщенных углеводородов нефтей. // Нефтехимия. - 2008. - Т. 48, № 5. - С. 334–343.
19. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Изучение нефтей методом ЯМР ^{13}C : обнаружение C_{15} -транс-1-метил-2-алкилциклопентанов. // Нефтехимия. - 2009. - Т. 49, № 3. - С. 217–224.
20. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А. Непредельные углеводороды термokatалитического генезиса в некоторых нефтях и битумоидах юга Анадырского бассейна. // Нефтехимия. - 2010. - Т. 50, № 3. - С. 202–211.
21. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А., Паренго О.П. Сравнительный анализ состава насыщенных углеводородов нефтей и битумоидов методом ЯМР ^{13}C : возможности и перспективы. // Нефтехимия. - 2011. - Т. 51, № 2. - С. 118–127.
22. Frolov E.B., Smirnov M.B. Unsaturated hydrocarbons in crude oils. // Org. Geochem. 1994. Vol. 21, № 2. P. 189–208.
23. Frolov E.B., Melikhov V.A., Smirnov M.B. Radiolytic nature of *n*-alkene/*n*-alkane distributions in Russian Precambrian and Palaeozoic oils. // Org. Geochem. 1996. Vol. 24, № 10/11. P. 1061–1064.
24. Melikhov V.A., Frolov E.B., Smirnov M.B. Molecular weight distribution of olefinic compounds in Precambrian and Palaeozoic oils. // Org. Geochem. 1996. Vol. 25, № 5-7. P. 265–272.
25. Smirnov M.B., Frolov E.B. A study of petroleum alkylcarbazoles using ^1H NMR spectroscopy. // Org. Geochem. 1997. Vol. 26, № 1/2. P. 33–42.
26. Smirnov M.B., Frolov E.B. A complete analysis of crude oil C_2 -carbazole fraction by ^1H NMR spectroscopy. // Org. Geochem. 1998. Vol. 29, № 5-7. P. 1091–1099.
27. Frolov E.B., Smirnov M.B., Melikhov V.A., Vanyukova N.A. Olefins of radiogenic origin in crude oils. // Org. Geochem. 1998. Vol. 29, № 1/3. P. 409–420.
28. Смирнов М.Б., Крапивин А.М. Методика анализа углеводородных фрагментов высших фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР. // В сб.: Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов под ред. Г.Д. Гальперна М. Наука. - 1985. - С. 138–181.
29. Смирнов М.Б., Бродский Е.С., Смирнов Б.А. Опыт совместного использования метода ЯМР ^{13}C и масс-спектрометрии при изучении высокомолекулярных углеводородов нефти. // В сб. «Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов». Под ред. Гальперна Г.Д. М. «Наука». - 1985. - С. 232–237.
- Тезисы докладов**
30. Frolov E.B., Melikhov V.A., Smirnov M.B. Natural radiolysis as a way of generation of olefins in crude oils: results of modeling irradiation of petroleum. // Abstracts from 30-th International Geological Congress. Beijing, China. 4 – 14 August 1996. 1996. P. 191–192.
31. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Перспективные направления использования спектроскопии ЯМР при анализе состава углеводородов нефти и родственных объектов. // Химия нефти и газа : тезисы докл. Седьмая международная конф. (Томск, 21 – 26 сент. 2009 г.) – Томск, 2009. - С. 35–38.
32. Смирнов М. Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н. А. Сравнительный анализ состава углеводородов нефтей и битумоидов: современные возможности и перспективы (на материале из южной части Анадырского НГБ). // Успехи органической геохимии: тезисы докл.. Всероссийская научная конф. (Новосибирск, 11 – 15 окт. 2010 г.). – Новосибирск, 2010. - С. 310–314.

Подписано в печать 30.09.2011 г. Формат 60 x 84 1/16
Объем 3 п.л.
Тираж 150 экз. Заказ № 088

Отпечатано ЗАО «Компания «Ассистент»
129110, Москва, ул. Гиляровского, 39 Тел. (495) 684-82-10

102