

А. В. Рулло (к.х.н., асс.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.),
А. В. Сидельников (д.х.н., проф.), Д. И. Бежан (к.х.н., доц.),
Д. А. Данилова (магистрант), Н. А. Бейгул (к.х.н., доц., с.н.с.) *

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ В МЕТОДЕ ПАССИВНОЙ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПОИСКЕ НЕФТИ И ГАЗА

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: rullo_anton@mail.ru

* Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека,
отдел гигиены и физиологии труда
450106, г. Уфа, ул. Степана Кувыкина, 94; e-mail: fbun@uniimtech.ru

A. V. Rullo, A. D. Badikova, A. V. Sidelnikov, D. I. Bezhan, D. A. Danilova, N. A. Beigul *

APPLICATION OF CHEMOMETRIC APPROACHES IN THE METHOD OF PASSIVE ADSORPTION OF HYDROCARBONS WHEN SEARCHING FOR OIL AND GAS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: rullo_anton@mail.ru

* Ufa research Institute of occupational medicine and human ecology
94 Stepana Kuvykina Str., 450106, Russia; e-mail: fbun@uniimtech.ru

Показана возможность использования технологии пассивной адсорбции почвенно-грунтовых газовых углеводородов (более 85 углеводородных соединений от C_2 до C_{20}) с применением проекционных подходов к многомерному анализу массива данных хроматографии-масс-спектрометрии для поиска месторождений нефти и газа. Представлены результаты полевых исследований в реальных геохимических условиях и показано, что дискриминантный метод проекций на латентные структуры (PLS-DA) позволяет установить связь между хроматографическими данными и регрессионными откликами матрицы D, которые в дальнейшем могут использоваться для оценки нефтесодержания территориальных объектов. Результат обработки массива полученных данных PLS-DA был преобразован в карту вероятностей нахождения залежей нефти и газа для последующей геохимической оценки.

Ключевые слова: адсорбент; газовая хромато-масс-спектрометрия; геохимическая съемка; модуль-сорбер; пассивная адсорбция; ПЛС-ДА; термодесорбция.

It is considered the possibility of using the technology of passive adsorption of soil-ground gas hydrocarbons (more than 85 hydrocarbon compounds from C_2 to C_{20}) with the use of projection approaches to the multidimensional analysis of the array of chromatography-mass spectrometry data for the search for oil and gas fields. Field studies were carried out in real geochemical conditions, and it was shown that the discriminant method of projections onto latent structures (PLS-DA) makes it possible to establish a relationship between chromatographic data and matrix D regression responses, which can later be used to estimate the oil content of territorial objects. The result of processing the PLS-DA dataset was converted into a probability map of finding oil and gas deposits for subsequent geochemical evaluation.

Key words: carbon adsorbent; gas chromatography-mass spectrometry; geochemical survey; module-sorber; passive adsorption; PLS-DA; thermal desorption.

Как известно, в настоящее время поиски нефти и газа проводят с помощью геологических, геофизических и геохимических методов. Геологические методы направлены на изучение поверхностных данных, геофизические исследования представляют собой методы изучения земных недр с помощью физических явлений^{1–3}. Однако окончательный вердикт по наличию запасов нефти можно вынести только по результатам геохимических поверхностных методов, которые не только показывают наличие определенных углеводородов, но и позволяют установить примерный контур залежей^{4,5}.

В последнее время наиболее актуальным геохимическим методом поиска залежей является пассивная адсорбция углеводородов на специальные модуль-сорберы в сочетании с хемометрическими методами анализа многомерных данных хромато-масс-спектрометрии, которые существенно сокращают затраты на выбор первоочередных объектов под бурение скважин^{6–8}.

Модуль-сорберы, используемые при полевых геохимических разведках и дальнейшем анализе в лаборатории, состоят из адсорбирующего материала (композиции), уложенного в сшитый металлический пластырь, который, в свою очередь, помещается в специальную гидроизоляционную мембрану^{9–11}.

В теории анализа многомерных хроматографических данных часто используют процедуры построения линейных дискриминантных функций (ЛДФ), обеспечивающих при определенных условиях минимум критерия средней вероятности ошибочной классификации. В данном методе проекция строится только по данным матрицы X . Значения откликов Y не учитываются. Обобщением метода является метод проекций на латентные структуры (PLS), который сейчас является перспективным методом многомерной калибровки, в котором проводится одновременная декомпозиция матриц X и Y . Поэтому PLS декомпозиция гораздо лучше описывает сложные связи нелинейного характера^{12,13}.

Целью настоящей работы был анализ применимости метода пассивной адсорбции в решении задач распознавания нефтегазоносности геологических объектов с использованием хромато-масс-спектрометрии и проекционного метода обработки спектральных данных — PLS-DA.

Экспериментальная часть

Для формирования контролируемого отбора проб использовалась группа из 50 модулей-сорберов, 25 из которых были выставлены в непосредственной близости от скважины без признаков нефтегазоносности («сухая» скважина), остальные 25 были выставлены в непосредственной близости от скважины с подтвержденными признаками нефтегазоносности («нефтяная» скважина).

Координаты всех модулей фиксировались с помощью спутникового навигационного устройства GPS Garmin и были занесены в компьютерную базу данных.

Оценка адсорбции проводилась методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 с использованием термодесорбционной установки Markes Unity2 с ловушкой, охлажденной до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис.1 представлена масс-хроматограмма опытного образца углеродного адсорбента в составе модулей-сорберов в условиях реальной геохимической съемки на кластере нефтяных скважин (с доказанной нефтесодержимостью) Вершиновского лицензионного участка, расположенного на территории Бижбулякского муниципального района Республики Башкортостан.

Масс-хроматограмма характеризуется наличием эталонных соединений: изопентана, метилциклопентана, 2-метилгексана, циклогексана, *цис*-1,2-диметилциклопентана, гептана, 1-октена, *транс*-1,2-диметилциклогексана, *цис*-1,4-диметилциклогексана, 2,6-диметилгептана, тридекана, гексадекана. Всего было идентифицировано до 80 углеводородных соединений. По результатам хромато-масс-спектрометрических исследований участка Республики Башкортостан методом пассивной адсорбции углеводородов из почвы и приземного воздуха с использованием модулей-сорберов выявлен широкий спектр углеводородов, который составляет до 80 соединений^{13,14}.

Анализ данных хроматографии проводился в два этапа:

1 Анализ главных компонент

2 Построение регрессионной модели распознавания нефтедобывающих объектов методом проекции на латентные структуры.

Нами было использовано программное обеспечение The Unscrambler фирмы CAMO.

Матрица данных включала 4000 значений интенсивности следующим образом: [80 углеводородных соединений $\times$ 50 модулей-сорбе-

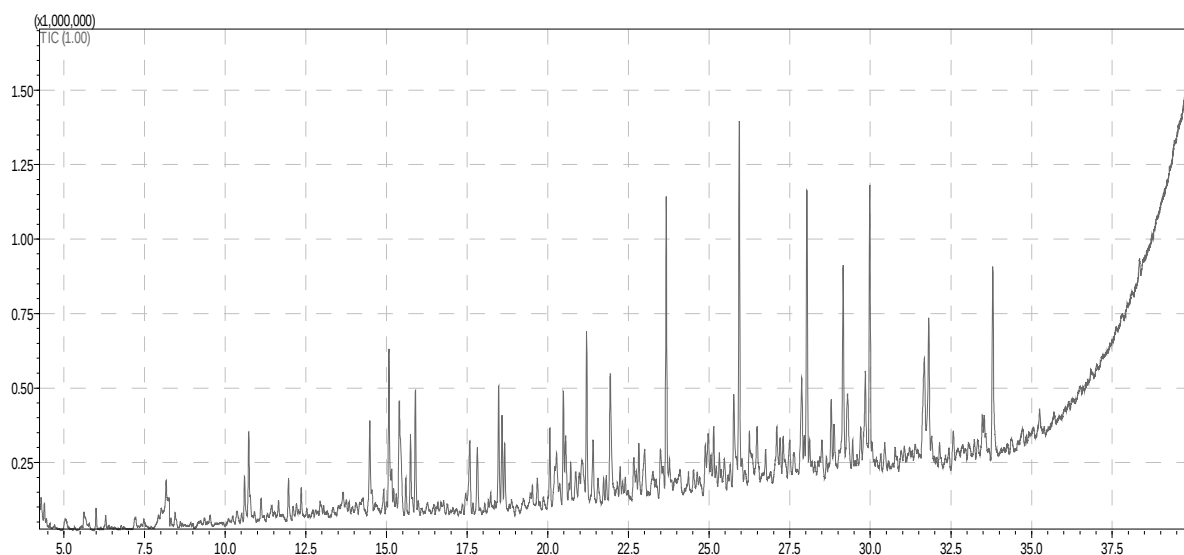


Рис. 1. Масс-хроматограмма испытания модифицированного адсорбента в реальных геохимических исследованиях

ров]. Предварительная обработка данных включала центрирование и нормализацию. Методы нормализации использовались как нормализация каждого значения интенсивности на стандартное отклонение, рассчитанное по всем измеренным данным хроматографии.

Цель центрирования и нормирования — придать одинаковый статистический вес переменным.

Метод ПЛС-ДА представляет собой многомерный вариант регрессионного анализа, который на основе вычисления регрессионных откликов позволяет решать идентификационные задачи распознавания образов, классификации.

При построении матрицы столбцы обозначают шифром соответствующего класса («нефтеносного» или «сухого»), а строки — шифром обучающего образца (номер модуль-сорбера). Для каждого обучающего образца единицы помещали в те ячейки столбца, к классу которого принадлежит нефтеносная скважина, нуль ставят в остальные ячейки строки образца «сухой» скважины.

Результат обработки массива данных PLS-DA был преобразован в карту возможного обнаружения залежей нефти и газа для дальнейшей геохимической оценки содержания нефти и газа в недрах.

Обсуждение результатов

Решение регрессионной задачи позволяет установить зависимости между данными хроматографии и регрессионными откликами D -

матрицы, которые в дальнейшем используются для оценки нефтесодержания территориальных объектов. Кроме того, на этапе идентификации новых или тестовых выборок вычисляются значения регрессионных ответов и по ним определяется принадлежность выборок к соответствующим классам.

Чем ближе значения регрессионных откликов исследуемых образцов к единице, тем больше вероятность их принадлежности к нефтесодобывающим объектам.

Первичная обработка данных с использованием анализа главных компонент показала следующие результаты (рис. 2).

На графике расчетов для моделирования данных PCA имеются два специальных кластера (рис. 2). Эти кластеры различаются по площади пика для всех углеводородных компонентов.

Кластер *A* характеризуется наличием углеводородов по всей интересующей области, а также наличием следующих эталонных соединений: изопентан, метилциклопентан, 2-метилгексан, циклогексан, *цис*-1,2-диметилциклопентан, гептан, 1-октен, *транс*-1,2-диметилциклогексан, *цис*-1,4-диметилциклогексан, 2,6-диметилгептан, тридекан, гексадекан.

Кластер *B* не характеризуется наличием эталонных соединений в точках дна модулей-сорберов. Этот кластер относится к кластеру нефтяной скважины сухого класса. Точка 29 выпадает из области кластера и характеризуется наименьшей площадью хроматографических пиков для всех углеводородных соединений. Данные, полученные с помощью програм-

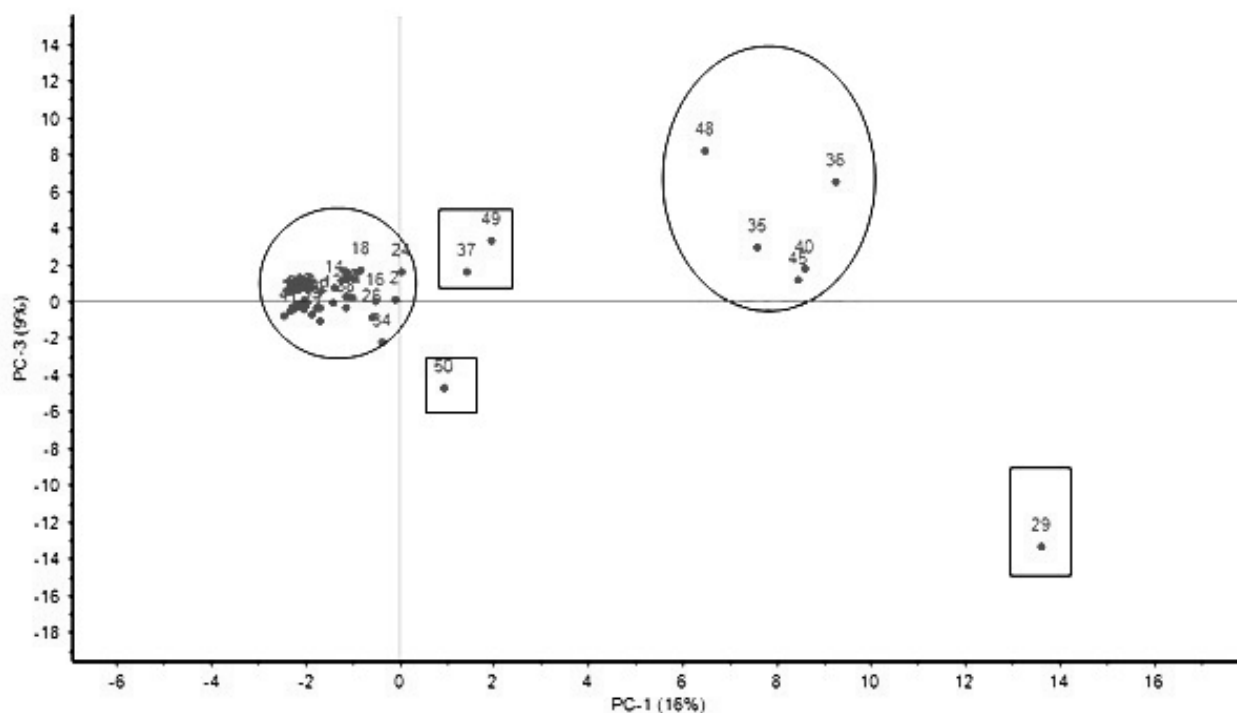


Рис. 2. График счетов обработки данных хромато-масс-спектрометрии

мы *The Unscrambler*, передаются в инструмент *The Surfer* в опорные точки с координатами местоположения.

Наиболее перспективные точки расположения разведочных скважин по результатам геохимических исследований (рис. 3) отображаются на карте для возможного обнаружения залежей углеводородов.

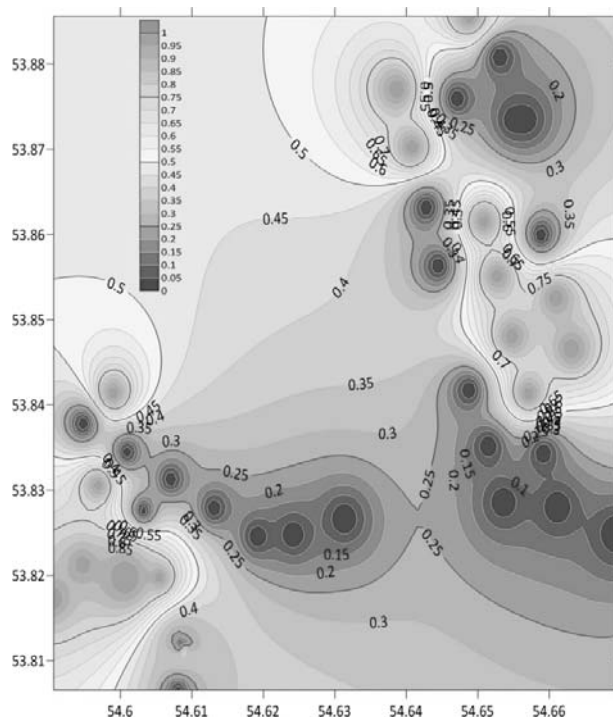


Рис. 3. Карта наиболее перспективных точек для размещения разведочных скважин по результатам геохимических исследований

Опытный образец модифицированного углеродного адсорбента позволил адсорбировать и десорбировать углеводороды от C_2 до C_{20} , показав способность этого опытного адсорбента идентифицировать широкий спектр углеводородов.

Таким образом, сформированные в результате дискриминатного анализа правила разбиения с высокой степенью достоверности (95%) позволили отнести сорберы, размещенные на данном участке, к группам «сухие» и «нефтяные».

Высокие значения вероятности (зеленая область) указывают на месторождения в пределах исследуемой территории Вершиновского лицензионного участка, имеющие качественную характеристику наличия нефтегазоносности (значения выше 0.5 по шкале).

Результаты, полученные с помощью программы *The Surfer*, позволили определить наличие или отсутствие нефтегазодобывающего пласта в пределах исследуемой территории.

Согласно полученным данным, наиболее перспективные точки для размещения разведочных скважин по результатам геохимических исследований были обнаружены в северной и юго-восточной частях исследуемого Вершиновского лицензионного участка, а также в пределах нескольких структур в западной части.

Литература

1. Паняк С.Г., Страшненко Г.И., Ермолаев А.И. Возможности модернизации геохимических методов поиска месторождений нефти и газа // Известия вузов. Горный журнал.— 2014.— №1.— С.141-145.
2. Хисамов Р.С., Харрингтон П., Герман В., Войтович С.Е., Чернышова М.Г. Применение метода gore-sorber в комплексе геофизических и геохимических исследований при диагностике углеводородных залежей // Георесурсы.— 2009.— №1 (29).— С.29-32.
3. Рулло А.В., Бадикова А.Д., Аблеев Р.И., Масагутов Р.Х., Бейгул Н.А., Журкин О.П., Безжан Д.И. Углеродный адсорбент в составе модуль-сорбера для исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели нефти баклановского месторождения // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №4.— С.32-38.
4. Бадикова А.Д., Рулло А.В., Аблеев Р.И., Бейгул Н.А., Парамонов Е.А., Алехина И.Е. Сорбция углеводородных сорбатов, типичных для нефтяных месторождений, на поверхности полимерного адсорбента Tenax // Вестник Башкирского университета.— 2018.— Т.23, №4.— С.1074-1078.
5. Gallego E. Comparative of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) // Talanta.— 2010.— V.81, №3.— Pp.916-924.
6. Егазарьянц С.В. Хроматографические методы анализов нефтепродуктов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.— 2009.— Т.50, №2.— С.75-99.
7. Hoffman A., Wormann H. Direct thermal desorption of soils for trace analysis of PAHs and PCBs with capillary GC-MS // Pittsburgh Conf. Anal. chem and appl. Spektrosc. New Orleans.— 1995.— P.831.
8. Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Калинин Г.А., Мир-Кадырова Е.Я. Определение состава тяжелых и остаточных нефтепродуктов с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Нефтехимия.— 2014.— Т.54, №1.— С.29-37.
9. Бадикова А.Д., Рулло А.В., Аблеев Р.И., Масагутов Р.Х., Алехина И.Е. Анализ почвенно-грунтового воздуха лесной и промышленной зоны методом пассивной адсорбции углеводородов на комбинированном адсорбенте с использованием модуль-сорберов // Вестник Башкирского университета.— 2019.— Т.24, №4.— С.852-857.
10. Темердашев А.З. Афонин А.С., Корпакова И.Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация и компонентного состава выбросов углеводородов при перегрузке товарных нефтепродуктов // Аналитика и контроль.— 2018.— Т.22, №1.— С.35-43.
11. Маркова Е.С., Пирогов А.В., Садовникова А.А., Попик М.В., Шпигун О.А., Константинов А.А., Козняков И.В., Емельянов М.И., Белушенко А.О. Применение углеродного монолита из вспененного графита для сорбции и последующего хроматографического определения летучих органических соединений в почвенном воз-

References

1. Panyak S.G., Strashnenko G.I., Yermolaev A.I. *Vozmozhnosti modernizatsii geokhimicheskikh metodov poiska mestorozhdeniy nefti i gaza* [Possibilities of upgrading geochemical methods of searches of oil and gas fields]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gornyy zhurnal* [News of higher educational institutions. Mining magazine], 2014, no.1, pp.141-145.
2. Khisamov R.S., Harrington P., German V., Voitovich S.E., Chernishova M.G. *Primeneniye metoda gore-sorber v komplekse geofizicheskikh i geokhimicheskikh issledovaniy pri diagnostike uglevodorodnykh zalezhey* [The using of gore-sorber method at complex geophysical and geochemical of the investigations at diagnostics of the oilfields]. *Georesursy* [Georesources], 2009, no.1 (29), pp.29-32.
3. Rullo A.V., Badikova A.D., Ableev R.I., Masagutov R. Kh., Beigul N.A., Zhurkin O.P., Bezhan D.I. *Uglerodnyi adsorbent v sostave modul'-sorbera dlya issledovaniya passivnoy adsorbtsii uglevodorodov iz modeli nefti baklanovskogo mestorozhdeniya* [The carbon adsorbent in the composition of the module-sorber for the study of passive adsorption of hydrocarbons]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.4, pp.32-38.
4. Badikova A.D., Rullo A.V., Ableev R.I., Beigul N.A., Paramonov E.A., Alekhina I.E. *Sorbtsiya uglevodorodnykh sorbatov, tipichnykh dlya neftnyanykh mestorozhdeniy, na poverhnosti polimernogo adsorbenta Tenax* [The sorption of hydrocarbon sorbates typical for oil fields on the surface of tenax polymer sorbent]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2018, vol.23, no.4, pp.1074-1078.
5. Gallego E. [Comparative of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs)]. *Talanta*, 2010, vol.81, no.3, pp.916-924.
6. Yegazariyants S.V. [Chromatographic methods for the petroleum products analysis]. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2009, vol.64, no.2, pp.59-79.
7. Hoffman A., Wormann H. [Direct thermal desorption of soils for trace analysis of PAHs and PCBs with capillary GC-MS]. *Pittsburgh Conf. Anal. chem and appl. Spektrosc.* New Orleans, 1995, p.831.
8. Brodskii E.S., Shelepchikov A.A., Kalinkevich G.A., Mir-Kadyrova E.Ya., Zhil'nikov V.G. [Type analysis of petroleum heavy distillates and residua by gas chromatography/mass spectrometry]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.1, pp.28-36.
9. Badikova A.D., Rullo A.V., Ableev R.I., Masagutov R. Kh., Alekhina I.E. *Analiz pochvenno-gruntovogo vozdukhа lesnoy i promyshlennoy zony metodom passivnoy adsorbtsii uglevodorodov na kombinirovannom adsorbente s ispol'zovaniem modul'-sorberov* [Analysis of soil and ground air of the industrial

духе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.— 2021.— Т.87, №11.— С.5-10.

12. Pirogov A.V., Markova E.S., Anan'ev V.Y. Passive adsorbers based on carbon materials and their comparison for estimating the oil and gas potentials of rocks // *J. Anal. Chem.*— 2021.— V.76, №10.— Pp.1119-1130. doi: 10.1134/S1061934821090082.
13. Pomerantsev A. Acceptance areas for multivariate classification derived by projection methods // *J. Chemometrics.*— 2008.— №22.— Pp.601-609.
14. Паняк С. Г., Герман В.И. Поиски углеводородов с использованием методики в GORE Западной Сибири // *Изв. УГГУ.*— 2011.— №25/26.— С.48-52.
10. Temerdashev A.Z., Aphonin A.S., Korpakova I.G. *Khromato-mass-spektrometricheskaya identifikatsiya i komponentnogo sostava vybrosov uglevodorodov pri peregruzke tovarnykh nefteproduktov* [Chromatographic-mass spectrometric study of the composition of emissions during the loading of petroleum products]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol.22, no.1, pp.35-43.
11. Markova E. S., Pirogov A.V., Sadovnikova A.A., Popik M.V., Shpigun O. A., Konstantinov A.A., Koznyakov I.V., Emelyanov M.I., Belushenko A.O. *Primenenie uglerodnogo monolita iz vspenennogo grafita dlya sorbtsii i posledujushego khromatograficheskogo opredeleniya letuchikh organicheskikh soedineniy v pochvennom vozdukh*e [Application of carbon monolith based on exfoliated graphite for sorption and subsequent chromatographic determination of volatile organic compounds in soil air]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory], 2021 vol.87, no.11, pp.5-10.
12. Pirogov A.V., Markova E.S., Anan'ev V.Y. [Passive adsorbers based on carbon materials and their comparison for estimating the oil and gas potentials of rocks]. *J. Anal. Chem.*, 2021, vol.76. no.10. pp.1119-1130.
13. Pomerantsev A. [Acceptance areas for multivariate classification derived by projection methods]. *J. Chemometrics*, 2008, no.22, pp.601-609.
14. Герман В.В. *Poiski uglevodorodov s ispol'zovaniem metodiki gore v zapadnoy Sibiri* [Search for hydrocarbons using gore technique in western siberia]. *Izvestiya of the Ural state mining university* [News of the Ural state mining university], 2011, no.25/26, pp.48-52.