

Информационный метод определения типа нефти с использованием биомаркеров

К.И. Гасанзаде

аспирант

hasanzade.kanan@gmail.com

Национальное аэрокосмическое агентство,
Баку, Азербайджан

Известно, что каждый тип нефти, добываемый в различных регионах, имеет свой набор биомаркеров, потенциально определяющих этот тип. В системе идентификации источников разливов нефти на основе биомаркеров NORDTEST рекомендуется методология, содержащая многоуровневый подход. В первом уровне этой методологии представляется базовая информация об углеводородах и о степени их деградации, формируемая с применением газового хроматографа. Во втором уровне газовый хроматограф используются в режиме мониторинга избранных ионов для определения диагностических отношений для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и нескольких гопановых и стерановых биомаркеров. На третьем уровне осуществляется статистический подход к результатам, полученным на предыдущих уровнях.

Введение

Хорошо известно, что сырьевая нефть образовалась много миллионов лет тому назад как результат загнивания биомассы деревьев и животных. Всякие отложения и камни, покрыв этот органический материал, создали анаэробную среду, где под влиянием температуры и давления сформировалась нефть [1]. Сырьевая нефть, добытая в различных регионах, естественно, сформировалась из различных биоорганических источников, а также при различных внешних условиях (давление и температура). Как результат, каждый тип нефти, добываемый в различных регионах, имеет свой набор биомаркеров, потенциально определяющих этот тип. Эти биомаркеры являются комплексными углеводородными молекулами, сохраняющими структурную близость с природным продуктом, сформированным из мертвых организмов. Эти биомаркеры устойчивы к деградации и используются для определения возраста и внешней среды, в условиях которой была сформирована нефть.

Эти биомаркеры также могут быть использованы для определения типа нефти [1–4].

Как сообщается в работе [2], в системе идентификации источников разливов нефти NORDTEST рекомендуется методология, содержащая многоуровневый подход. В первом уровне этой методологии представляется базовая информация об углеводородах и о степени их деградации, формируемая с применением газового хроматографа. Во втором уровне газовый хроматограф используется в режиме мониторинга избранных ионов для определения диагностических отношений для полициклических ароматических

углеводородов (ПАУ) и нескольких гопановых и стерановых биомаркеров. На третьем уровне осуществляется статистический подход к результатам, полученным на предыдущих уровнях. Все диагностические отношения, которые имеют высокий уровень изменчивости, исключаются из рассмотрения. Наиболее устойчивые диагностические отношения используются для проведения корреляционного анализа с целью определения потенциального источника. Однако в случае комплексного характера разлива нефти, т.е. при разливе в море различных типов нефти, позволяющие выявлять точную идентификационную информацию о типах вылитой нефти.

Краткое изложение существующей методики

Согласно методу NORDTEST, для выбора диагностических биомаркеров конкретного источника нефти необходимо иметь данные о большом множестве потенциально полезных соединений [2]. При использовании технологии GC-MS(SIM) это потребует осуществления многократных инъекций одного и того же образца для получения всех специфических ионных хроматограмм и проведения очистительных работ для устранения помех, приводящих к искажению результатов. После этого, из-за снижения максимальной способности проведения одномерного газохроматического анализа количество потенциально полезных биомаркеров может быть уменьшено.

В работе [3] сообщается о проведенном эксперименте по определению типа нефти с использованием информативных биомаркерных отношений. Для определения

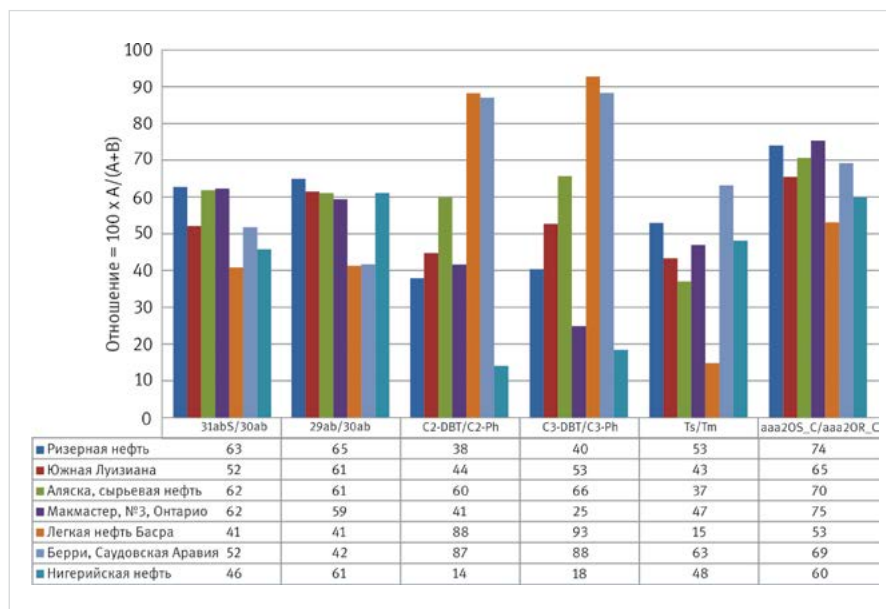


Рис. 1 — Отношения диагностических биомаркеров, используемых для различения типов легкой нефти, образцы которых взяты из различных источников

Все диагностические отношения, которые имеют высокий уровень изменчивости, исключаются из рассмотрения. Наиболее устойчивые диагностические отношения используются для проведения корреляционного анализа с целью определения потенциального источника. В предлагаемом информационном методе ставится задача вычисления такого режима проведения измерительного эксперимента по исследованию биомаркерных отношений, при котором появляющаяся неопределенность результатов экспериментов или их информативность достигнет наименьшего значения. Такой подход к решению задачи определения типа нефти в смысловом отношении аналогичен к известному методу исключения из рассмотрения сильно изменчивых диагностических отношений.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели сформирована математическая задача нахождения условий достижения экстремума функционала оценки информативности результатов экспериментальных исследований биомаркерных отношений. Решение задачи безусловной вариационной оптимизации осуществлено по методу Эйлера.

Ключевые слова

биомаркеры, сырьевая нефть, информация, оптимизация, функционал, хроматограмма

характеристик этих биомаркерных отношений были исследованы образцы легкой сырьевой нефти, добываемой в США, Канадае, Саудовской Аравии, Ираке и Нигерии. Было определено, что ионные хроматограммы достаточно информативны для оценки образцов. Сравнение ионных хроматограмм по признакам биомаркеров, таким как стераны и гопаны, позволили определить наличие четких различий по этим признакам у исследуемых образцов.

Проведенные исследования показали, что образцы сырой нефти, взятые с близлежащих географических местностей, различаются труднее. Использование только нескольких стерановых и гопановых отношений позволяет получить некоторые малые различия по испытуемым образцам, и здесь необходима статистическая обработка результатов многочисленных исследований. Было обнаружено, что добавление к диагностическим отношениям алкилатных дибензотиофенов и фенантронов позволяет получить более четкое различие образцов нефти взятых даже с географически относительно близлежащих источников (рис.1)

В таб. 1 приведены полные и сокращенные названия биомаркеров, используемых для определения типов нефти исследуемых образцов, показанных на рис.1

Предлагаемый метод

Далее в настоящей статье мы рассмотрим вопрос об информационной оптимизации метода биомаркеров, используемого для определения типа нефти.

Допустим, что проводится серия экспериментальных исследований в количестве l , при этом количество используемых биомаркерных отношений пропорционально номеру проводимого исследования, т.е. в 1-м эксперименте используем 2 отношения; во 2-м эксперименте — 4 отношения, в 3-м — 8 отношений и т.д.

Считаем, что количество достоверно различаемых градационных уровней m находится в неявной функциональной связи, т.е. имеет место зависимость

$$m = m_0 + f(N) \quad (1)$$

где $N=0$; $f(N)=0$

При этом допускаем, что функция $f(N)$ удовлетворяет следующему ограничительному условию

$$\sum_{i=0}^n (m_0 + f(N_i)) = C \quad (2)$$

С учетом вышеизложенного, можно составить следующий дискретный функционал безусловной вариационной оптимизации

$$F_d = \sum_{i=0}^n N_i \cdot \log_2 [m_0 + f(N_i)] + \lambda \sum_{i=0}^n (m_0 + f(N_i)) \quad (3)$$

где λ — множитель Лагранжа.

В непрерывной форме выражение (3) принимает следующий вид

$$F_H = \int_0^{N_{\max}} N \log_2 [m_0 + f(N)] dN + \lambda \int_0^{N_{\max}} (m_0 + f(N)) dN \quad (4)$$

Выражение (2) в непрерывной форме имеет вид

$$\int_0^{N_{\max}} (m_0 + f(N)) dN = C, \quad (5)$$

где $c = const$.

Решение задачи оптимизации заключается в следующем.

- 1) Определение оптимальной функции $m_i = f(N)_{opt}$ при котором F_H достигает экстремальной величины.
- 2) Определение характера экстремума и выработка рекомендации по выбору функции $m_i = f(N)$
- 3) В случае, если при функции $m_i = f(N)_{opt}$ F_H достигает максимума, то функция $f(N)_{opt}$ наименее желанная для использования в данной задаче и наоборот, если при решении задачи F_H достигает минимума, то вычисленная функция наиболее желанная для проведения серийных экспериментальных исследований. Для исследования возможностей реализации предлагаемого метода проведем модельное исследование.

Модельное исследование

Согласно методу Эйлера оптимальная функция, приводящая функционал (4) к экспериментальной величине, определяется из условия

$$\frac{d\{N \log_2 [m_0 + f(N)] + \lambda(m_0 + f(N))\}}{d(f(N) + m_0)} = 0 \quad (6)$$

Из условия (6) получим следующее уравнение

$$\frac{N}{\ln 2 \cdot [m_0 + f(N)]} + \lambda = 0 \quad (7)$$

Из выражения (5) находим

$$(m_0 + f(N)) = \frac{N}{\lambda \cdot \ln 2} \quad (8)$$

Biomarkers	Abbreviation
aaa20S_Cholestane	aaa20S_C
abb20R_Cholestane	abb20R_C
17a(H),21b(H)-Hopane	30ab
17a(H),21b(H)-22S-Homohopane	31abS
17a(H),21b(H)-22R-Homohopane	31abR
17a(H),21b(H)-30-Norhopane	29ab
Dibenzothiophene	DBT
Phenanthrene	Ph
Dimethyl or ethyl substation	C2
C3 substation	C3

Таб. 1 — Полные и сокращенные названия биомаркеров, используемых для определения типов нефти исследуемых образцов

С учетом выражений (5) и (8) получим

$$-\int_0^{N_{\max}} \frac{N}{\lambda \ln 2} dN = C. \quad (9)$$

Решение уравнение (9) относительно λ обозначим как λ_0 .

Из выражения (8) находим

$$-\lambda = \frac{N_{\max}^2}{C \cdot 2 \ln 2}. \quad (10)$$

С учетом (8) и (10) получим

$$f(N) = \frac{2NC}{N_{\max}^2} - m_0. \quad (11)$$

При выполнении условия (11) функционал (4) достигает максимальной величины.

Следовательно, при выполнении условия (11) оптимальная функция $f(N)$ должна расти от N_0 . При выполнении этого условия функционал (4) достигает максимума, т.е. максимизируется неопределенность, связанная с исходом проводимого эксперимента по определению типа нефти. По этой причине оптимальным следует признать такую функцию $f(N)$, которая убывает с ростом N .

Итоги

Таким образом, предлагаемый информационный метод определения типа нефти с использованием биомаркеров созвучен с методикой NORDTEST, согласно которому диагностические отношения с большим разбросом исключаются из рассмотрения.

В отличие от такого порядка, в предлагаемом информационном методе требуется проведения серии экспериментов с растущим количеством биомаркеров, при этом с ростом количество биомаркеров их величина должна стабилизироваться в определенной узкой зоне тем самым уменьшив неопределенность в результирующей информации, используемой для определения типа нефти.

Выводы

Предлагаемый подход к решению задачи определения типа разлитой нефти с использованием биомаркеров обладает более высокой степенью объективности, т.к. имеет четкое математическое обоснование с применением элементов теории информации и функционального анализа. Здесь исключаются всевозможные субъективные оценки, присущие известному методу,

предусматривающего удаление из рассмотрения наиболее изменчивых биомаркерных отношений. Предложенный метод может повысить эффективность проводимых практических работ по определению типа разлитой нефти с использованием биомаркеров.

Список литературы

1. Hickman C., Bowman K., Crude oil and Natural gas formation, BP energy education program, PB Australia Pty Ltd, 2008.
2. Faksnes L., Weiss H., Daling P., Revision of the Nordtest Methodology for oil spill identification, SINTEF report stf66 A02028, 2002.
3. Michelle M., Jack C., Chris E., Barry B. Fingerprinting Crude Oils And Tarballs Using Biomarkers And Comprehensive Two - Dimensional Gas Chromatography. Available at: www.restek.com
4. Zhendi W., Fingas M., Yang C., Hollebone B. Biomarker fingerprinting: application and limitation for correlation and source identification of oils and petroleum products. Preper. Pap.-Am.Chem.Soc., Div. Fuel Chem, 2004, issue 49(1), pp. 332–334.

Information method for determination of crude oil type using biomarkers

UDC 550.3+620.1

Author:

Kanan I. Hasanzade — postgraduate; hasanzade.kanan@gmail.com

Aerospace Agency, Baku, Azerbaijan

Abstract

It is well-known that all types of crude oil produced in different regions have its own set of biomarkers potentially determining this type. In the known system of identification of sources of oil sticks on the basis of biomarkers NORDTEST the methodology based on multilevel approach is proposed. At the first level of this methodology the basic information on hydrocarbons and level of their degradation formed by gas chromatograph is presented. At the second level the gas chromatograph is used in regime of monitoring of selected ions for determination of diagnostic relations for polycyclic aromatic hydrocarbons and several hopans and sterans biomarkers. At the third level the statistic approach on results received in the previous levels is applied. All diagnostic relations with high level of variation are removed from the consideration. The most robust diagnostic relations used for carrying out the correlation analysis to determine the potential source. The suggested information method provides for determination of such a

regime for carrying out of measuring experiment on research of biomarker relations upon which the uncertainty of results of experiments or their informativeness would reach the minimum. Such an attitude to solution of task of determination of oil type is similar in sense with known method based on removal of strongly variable diagnostic relations.

Materials and methods

It was formulated the mathematical task on determination of conditions providing for extremum of functional representing the estimate of information content of results of experimental researches of biomarkers relations to solve described problem. Solution of unconditional variation optimization task is carried out using the Euler method.

Results

In comparison with the known method the suggested information method provides for carrying out of series of experiments with increasing number of biomarkers where upon

increase of number of biomarkers their value should be stabilized in the some narrow zone meaning decrease the uncertainty in resulting information used for determination of oil type.

Conclusions

The suggested approach for solution of task on determination of spilled crude oil type using biomarkers make it possible to derive more objective results because it is well-grounded using the theory of information and functional analysis. The all possible subjective errors in estimates generic for known method based on removal of highly variable biomarker relations are lacking in suggested method. The suggested method can lead to increase of effectiveness of practical works on determination of spilled crude oil type using biomarkers.

Keywords

biomarkers, crude oil, information, optimization, functional, chromatogram

References

1. Hickman C., Bowman K., Crude oil and Natural gas formation, BP energy education program, PB Australia Pty Ltd, 2008.
2. Faksnes L., Weiss H., Daling P., Revision of the Nordtest Methodology for oil spill identification, SINTEF report stf66 A02028, 2002.
3. Michelle M., Jack C., Chris E., Barry B. Fingerprinting Crude Oils And Tarballs Using Biomarkers And Comprehensive Two - Dimensional Gas Chromatography. Available at: www.restek.com
4. Zhendi W., Fingas M., Yang C., Hollebone B. Biomarker fingerprinting: application and limitation for correlation and source identification of oils and petroleum products. Preper. Pap.-Am.Chem.Soc., Div. Fuel Chem, 2004, issue 49(1), pp. 332–334.