

# Геохимические исследования пород

- Определение группового состава битумоидов
- Анализ изотопного состава углерода ( $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) битумоида и его отдельных фракций
- Хромато-масс-спектрометрические исследования молекулярного состава и распределения биомаркерных УВ во фракциях битумоида
- Определение содержания С, Н, N, S, О в образцах керна
- Анализ изотопного состава водорода ( $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ ) азота ( $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) серы ( $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) кислорода ( $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )
- Пиролитические исследования
- Флеш-пиролиз-ГХ/МС
- Кинетические исследования

# КОМПЛЕКС УСКОРЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ РАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА (БИТУМОИДА) ПОРОД ДЛЯ ПОЛНОГО ЦИКЛА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экстракция битумоидов из образцов керна с сохранением экстракта и определение его количественного содержания

## Система ускоренной экстракции растворителями Dionex ASE 350 (Thermo Fisher Scientific, США)



**Назначение:** выделение органических экстрактов из различных порошкообразных объектов (кернового материала, горных пород, почв, донных отложений, экологических и пищевых объектов) в автоматическом режиме, с возможностью последовательной экстракции разными растворителями, с получением отдельных фракций и групп веществ, получением порошковых образцов после экстракции, а также селективного выделения групп веществ при использовании различных адсорбентов.

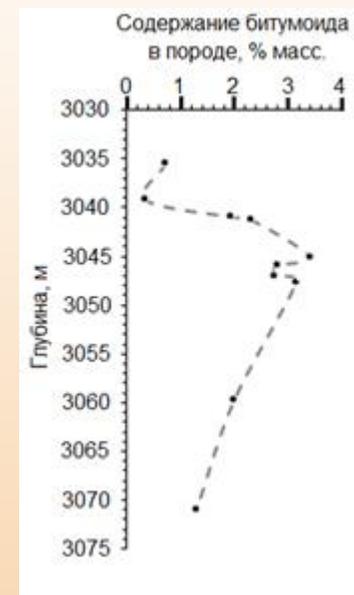
Система позволяет разместить до 24 образцов с возможностью регулировки температуры, используемого растворителя, количества циклов экстракции, оборудована удобным сбором экстрактов в адаптированные виалы для последующего концентрирования с помощью вакуумного центрифужного упаривателя Rocket Evaporator. Применение метода ASE для пробоподготовки в исследованиях в области геохимии нефти и газа позволяет многократно сократить время экстракции по сравнению с традиционно используемыми аппаратами Сокслета.

## Вакуумный центрифужный упариватель Rocket Evaporator (SP Scientific, США)



**Назначение:** для концентрирования (упаривания) жидких экстрактов с возможностью непосредственного автоматизированного сбора концентрата в специальные виалы для последующих видов исследований. Оснащен каруселью для виал и отгонных емкостей различного объема, что позволяет проводить одновременное индивидуальное концентрирование до 6 образцов экстрактов объемом до 300 мл и 18 экстрактов в виалах объемом 60 мл.

*Пример результатов анализа распределения содержания битумоида в породе по разрезу скважины*



**Полученные экстракты сохраняются для последующих видов исследований (анализ группового, компонентного и изотопного состава)**

## Определение группового состава битумоидов

(отбор образцов керна для детальных геохимических исследований производится на основе их предварительного пиролитического анализа)

### Групповой анализ экстрактов методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием ТСХ-ПИД

#### Система *latroscan MK-6s* (SES Analytical, Германия)

1. Держатель ТСХ стержней 4. Анализатор с ПИД детектором



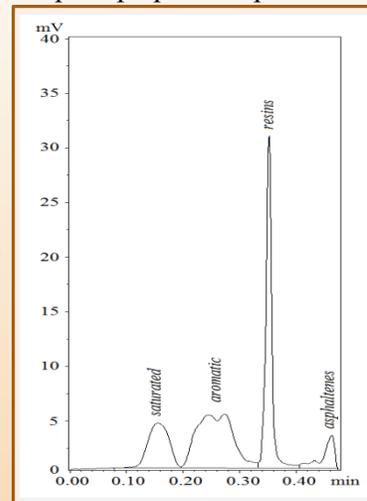
2. Автосемплер SES



3. Проявочная камера с элюентом



Пример хроматограммы:

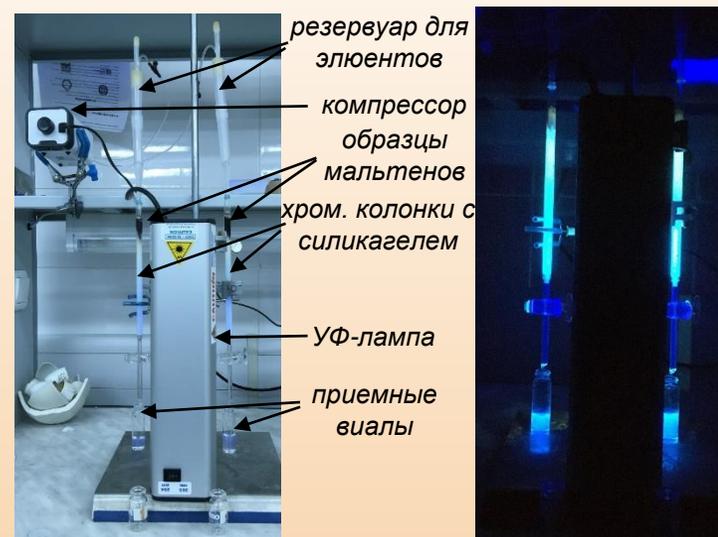


#### Система применяется для

количественного анализа содержания в органических экстрактах пород и отбензиненных фракциях нефтей ( $t_{кип} > 300^{\circ}\text{C}$ ) 4 групп компонентов (насыщенные углеводороды – **Saturated**; ароматические углеводороды – **Aromatic**; полярные N,S,O-компоненты растворимые в низкокипящих н-алканах (смолы) – **Resins**; полярные компоненты нерастворимые в низкокипящих н-алканах (асфальтены) – **Asphaltenes**). о методу группового «SARA» анализа, в соответствии со стандартом IP 469/01 «Determination of Saturated, Aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection» (Энергетический институт Великобритании).

### Разделение экстрактов методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле (с количественным определением массовых долей выделенных фракций)

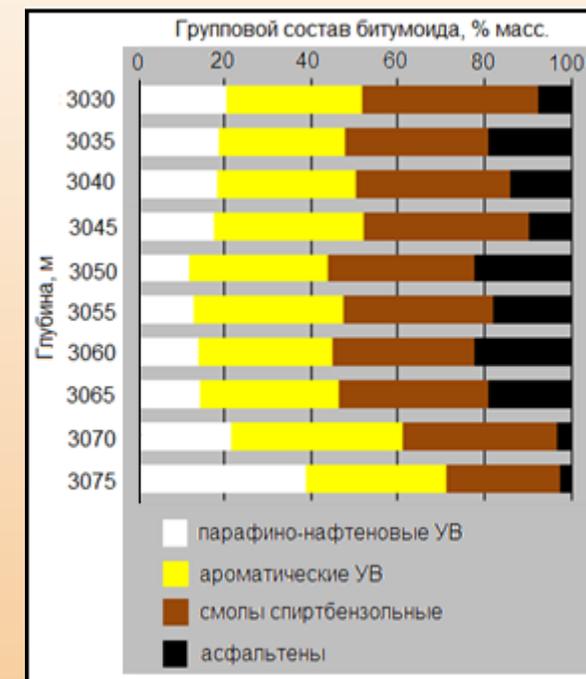
Определение границ элюирования фракций производится под УФ-светом ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )



Разделенные фракции собираются в заранее взвешенные виалы и сохраняются для последующего анализа компонентного и изотопного состава



Пример результатов анализа группового состава битумоидов (распределение фракций в составе битумоида по разрезу скважины)



# Пиролитические исследования



**Пиролизатор HAWK Resource Workstation**  
(Hydrocarbon Analyzer With Kinetics, Wildcat Technologies, США)

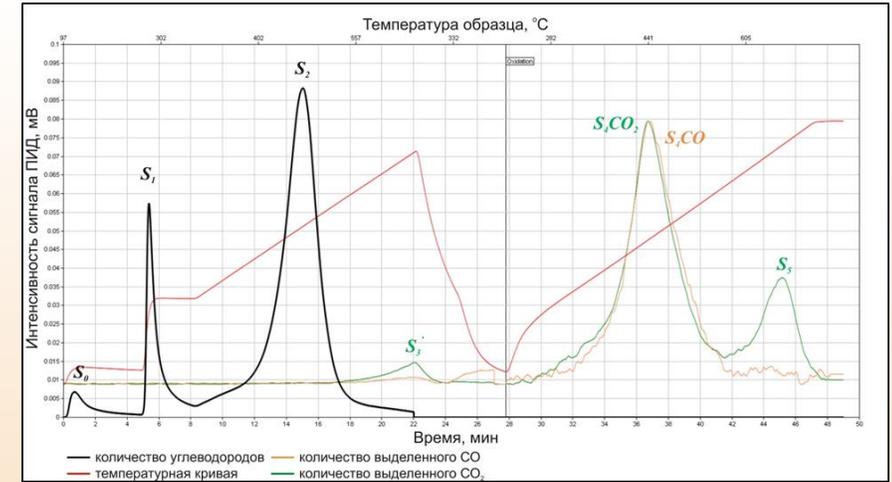
### Назначение:

оценка генерационного потенциала, степени зрелости, типа и условий формирования органического вещества

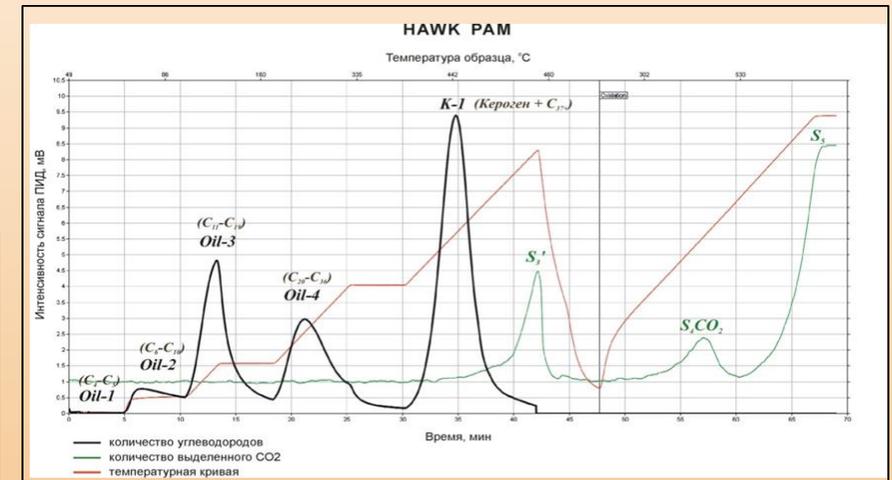
S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Tmax	PI	TOC	GOC
термодесорбируемые газообразные УВ	термодесорбируемые легкие УВ	остаточный генерационный потенциал	температура на максимуме пика S <sub>2</sub>	индекс продуктивности	общий органический углерод	пиролизуемый органический углерод
(мг УВ/г породы)	(мг УВ/г породы)	(мг УВ/г породы)	(°C)		(Вес %)	(Вес %)

NGOC	S <sub>3</sub>	HI	OI	CC	OSI
непиролизуемый органический углерод	CO <sub>2</sub> образующийся из карбонатов при пиролизе	водородный индекс	кислородный индекс	неорганический углерод	индекс нефтенасыщенности
(Вес %)	(мг CO <sub>2</sub> /г породы)	(мг УВ/г ТОС)	(мг CO <sub>2</sub> /гТОС)	(Вес %)	(мг УВ/г ТОС)

Пик	Oil-1	Oil-2	Oil-3	Oil-4	K-1
Температура	Нагрев от 25°C до 60°C	Нагрев от 60°C до 90°C со скоростью 25°C/мин, 5 мин при T=90°C	Нагрев от 90°C до 180°C со скоростью 25°C/мин, 5 мин при T=180°C	Нагрев от 180°C до 350°C со скоростью 25°C/мин, 5 мин при T=350°C	Нагрев от 350°C до 650°C со скоростью 25°C/мин, 5 мин при T=650°C
УВ фракции	C1-C5	C6-C10	C11-C19	C20-C40	Кероген
Состав фракции	Сорбированные газы	Сорбированные легкие УВ		Смолы	Асфальтены; возможно смолы, битумы
	Алканы и арены				



Пирограмма образца и температурная программа в методе Bulk



Пирограмма образца и температурная программа в методе PAM

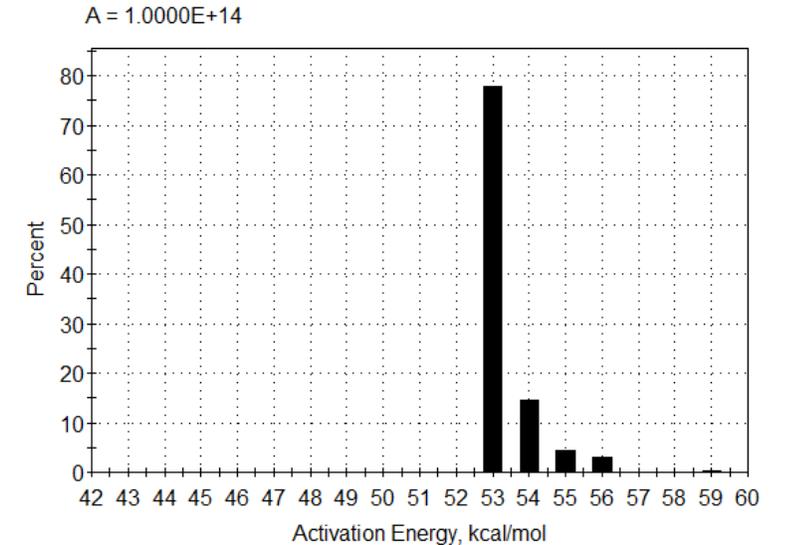
## Кинетические исследования

Аналитические исследования кинетики разложения органического вещества на специализированном оборудовании HAWK и ПО “Kinetics2015” основаны на кинетической модели Тиссо и Эспиталье, которая позволяет спрогнозировать содержание углеводородов, выделяемых при первичном крекинге керогена при увеличении температуры с течением времени.

Разложение керогена и образование углеводородов описывается серией параллельных химических реакций. Математическая модель разложения керогена и образования углеводородов заложена в уравнении Аррениуса ( ), где константа скорости реакции зависит от энергии активации, предэкспоненциального множителя и температуры прогрева.

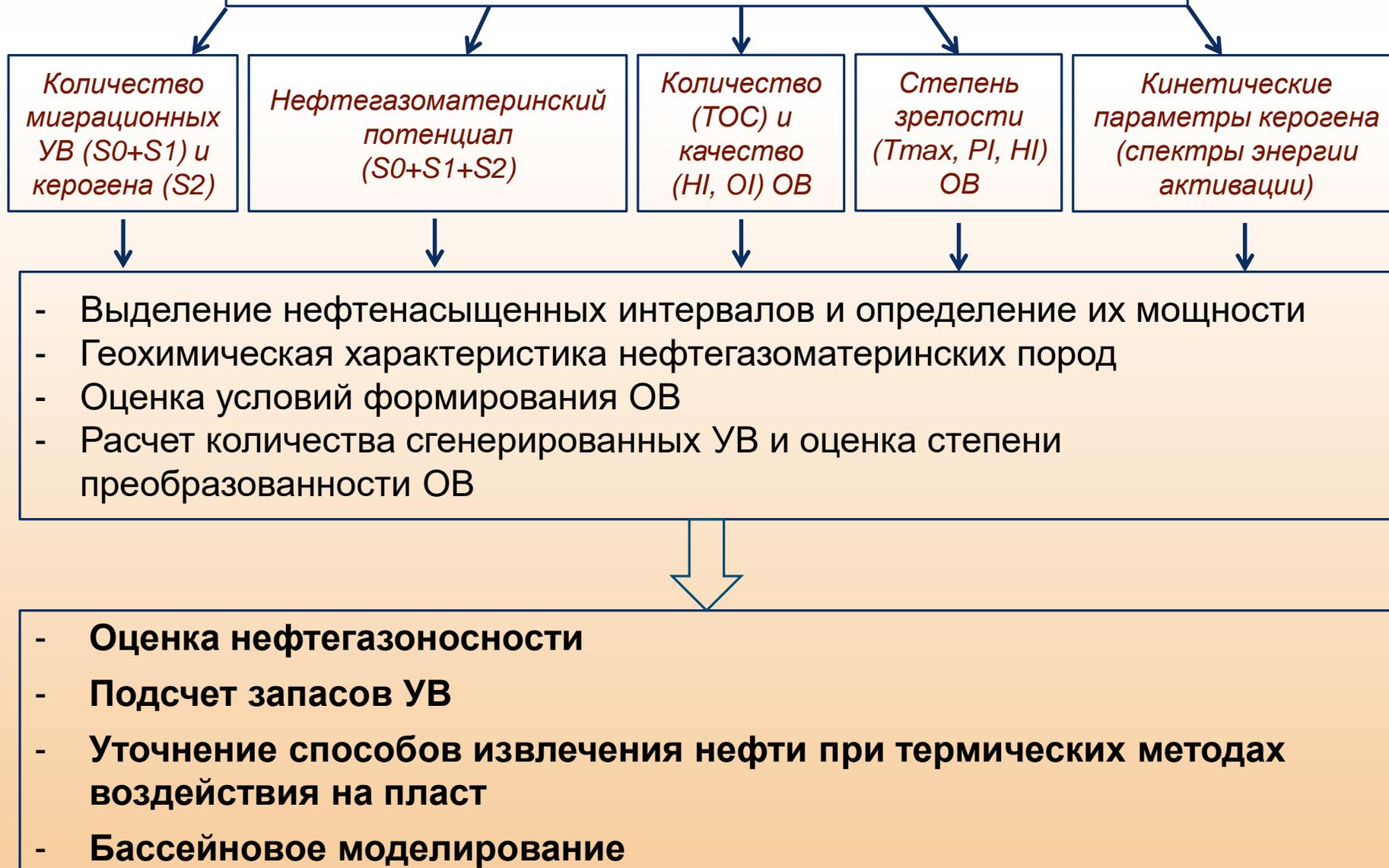
В лабораторных условиях определяли распределение реализации генерационного потенциала по энергиям активации, а также предэкспоненциальный множитель (A). Суть кинетического метода заключается в нагреве серии из 3 навесок одного и того же образца с разными скоростями повышения температуры пиролиза в инертной среде. Полученные результаты пиролиза обрабатываются с помощью специального ПО, конечным результатом которого являются кинетические спектры образования углеводородов из керогена.

При исследованиях катагенетически преобразованных отложений гистограмма распределения энергий активации термического разложения органического вещества отражает лишь остаточные значения, которые могут быть математически восстановлены до исходных.



**Кинетический спектр образования углеводородов из керогена**

## Пиролитический анализ образцов керна



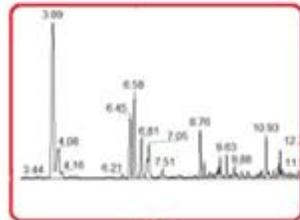
**Анализ образцов керна и их нелетучих высокомолекулярных органических составляющих (смолисто-асфальтеновые фракции битумоида, нерастворимый остаток органического вещества породы - кероген) методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии (флеш-пиролиз-ГХ/МС)**

пиролитическая приставка  
*CDS Model 6150 Pyroprobe*

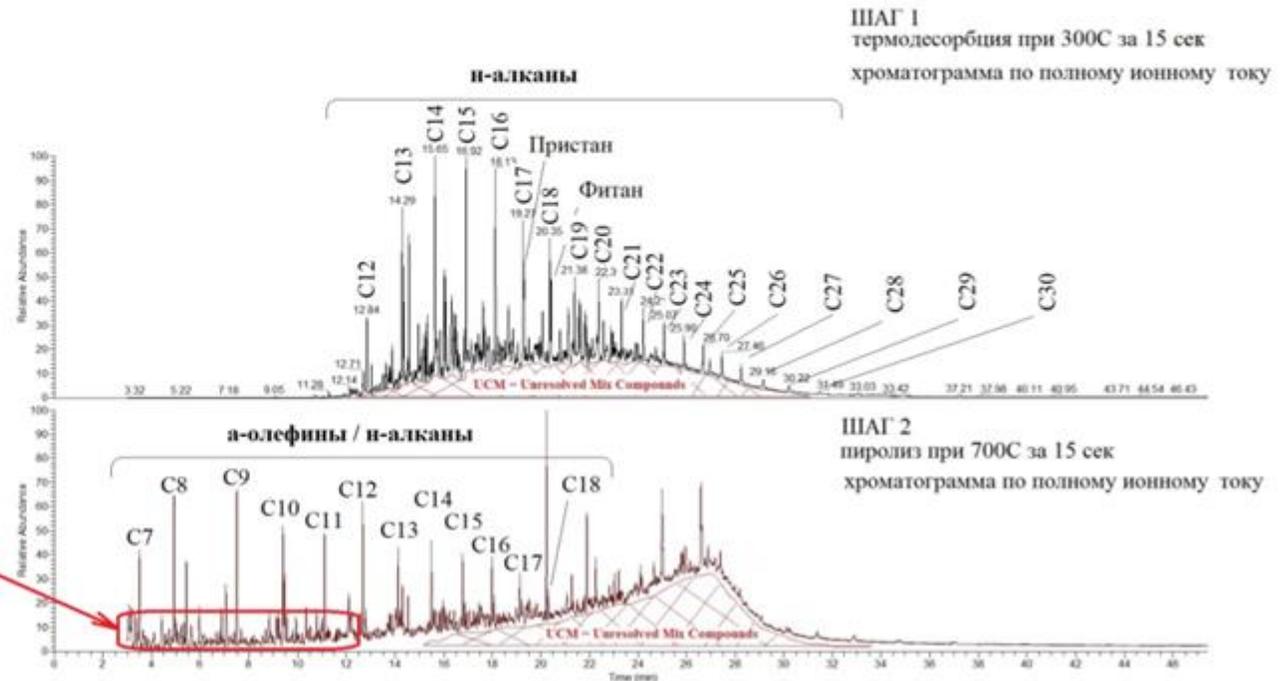


хромато-масс-спектрометр  
*Trace 1310/TSQ 8000 EVO*  
(Thermo Fisher Scientific, США)

масс-фрагментограмма  
тиофеновых компонентов  
по m/z 97



*Пример масс-хроматограмм продуктов последовательного флеш-пиролиза образца породы баженовской свиты:*



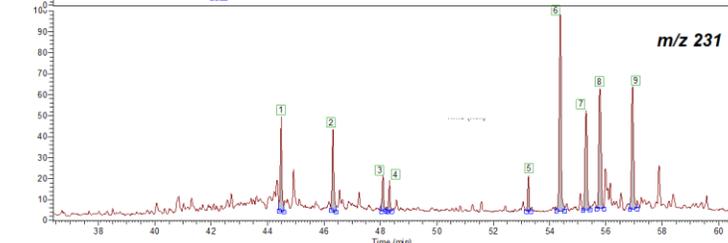
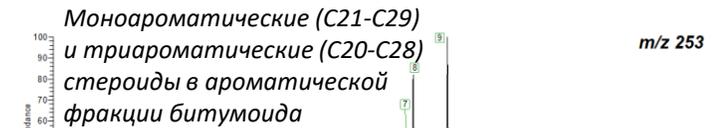
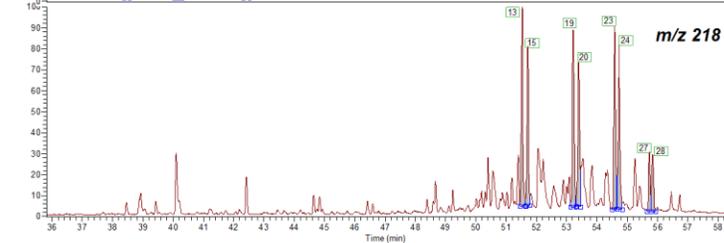
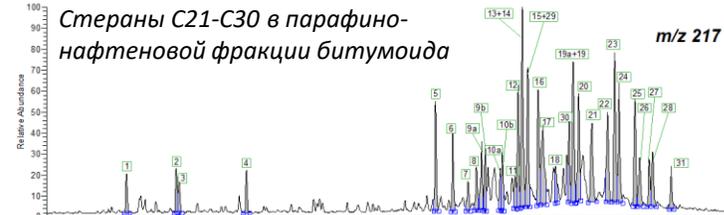
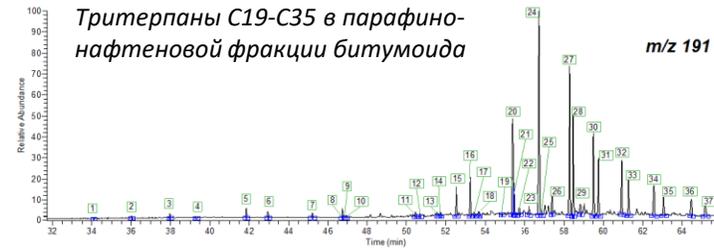
## Хромато-масс-спектрометрическое исследование молекулярного состава и распределения биомаркерных УВ парафино-нафтеновой и ароматической фракций битумоида

Анализ биомаркерных углеводородов выполняется с использованием хромато-масс-спектрометра **Trace 1310/TSQ 8000 EVO** (Thermo Fisher Scientific, США)



Для каждого образца идентифицируют порядка 160 индивидуальных УВ соединений, на основе которых рассчитывают ряд молекулярных биомаркерных параметров для характеристики генезиса исходного органического вещества пород, литолого-фациальных условий его преобразования, а также степени катагенетической трансформации

### Примеры масс-фрагментограмм:



## Определение элементного состава пород на CHNS-O анализаторе

Анализатор Thermo Flash 2000 предназначен для определения углерода, водорода, азота, серы и кислорода. Состоит из трех основных блоков: реактор, разделительная система, детектор и работает по принципу «динамической вспышки»



# МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (IRMS)



## Состав комплекса:

1. Изотопный масс-спектрометр Delta V Advantage
2. Универсальная система газораспределения ConFlo IV
3. Элементный анализатор EA Isolink CNSOH Flash IRMS + Опция для анализа изотопов серы Ramped GC Oven
4. Система пробоподготовки для исследования карбонатов и водных образцов GasBench II + автосемплер GC PAL
5. Газовый хроматограф TRACE GC ULTRA + автосемплер Tri Plus RHS
6. Интерфейс GC IsoLink для сжигания и перевода хроматографируемых компонентов в CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>
7. Квадрупольный масс-спектрометр ISQ 7000

[блоки 1+4] Измерение отношений  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в карбонатном материале образцов керна

Пример дифференциации значений  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  карбонатного материала образцов керна разных пластов одного разреза. Наглядно демонстрируется «облегчение» изотопного состава кислорода с глубиной, отражающее различия в условиях окружающей среды при осаждении карбонатного материала

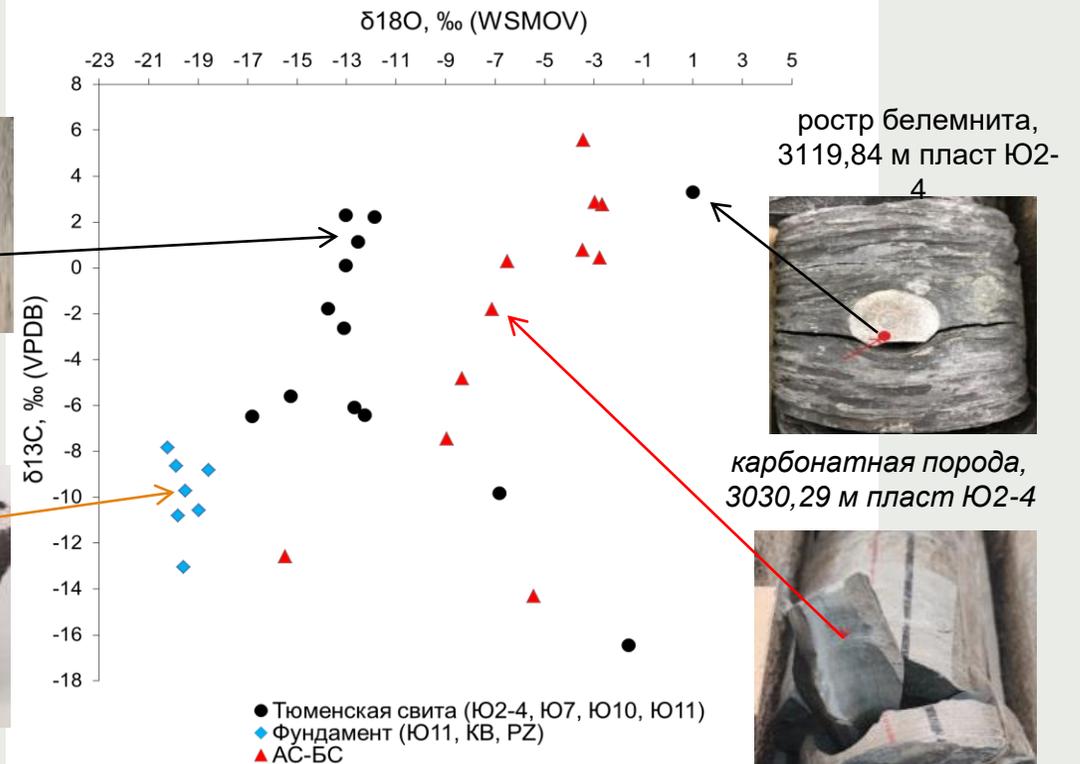
## ПРИМЕНЕНИЕ:

- характеристика происхождения карбонатного материала пород;
- оценка условий окружающей среды при осаждении карбонатного материала (палеотемпературная реконструкция)
- оценка стадии карбонатизации

сидеритовый прослой,  
3387,09 м пласт Ю11



карбонатная прожилка,  
3689,5 м пласт PZ



# МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (IRMS)



## Состав комплекса:

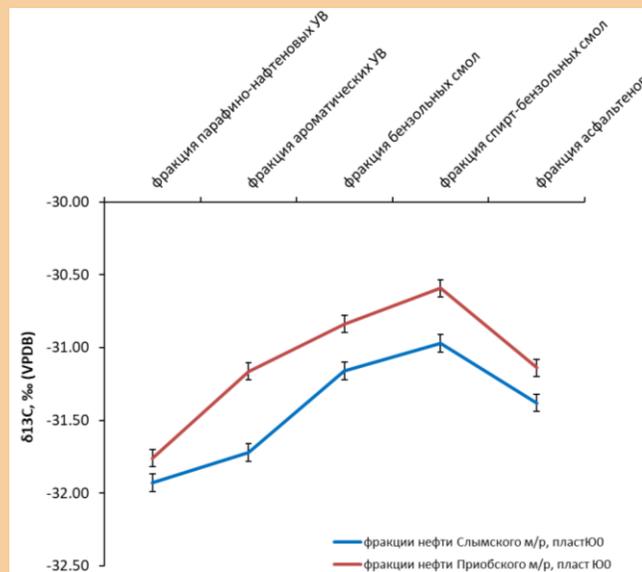
1. Изотопный масс-спектрометр Delta V Advantage
2. Универсальная система газораспределения ConFlo IV
3. Элементный анализатор EA Isolink CNSOH Flash IRMS + Опция для анализа изотопов серы Ramped GC Oven
4. Система пробоподготовки для исследования карбонатов и водных образцов GasBench II + автосемплер GC PAL
5. Газовый хроматограф TRACE GC ULTRA + автосемплер Tri Plus RHS
6. Интерфейс GC IsoLink для сжигания и перевода хроматографируемых компонентов в CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>
7. Квадрупольный масс-спектрометр ISQ 7000

[блоки 1+2+3] Измерение отношений <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C и D/H в нефти и органических экстрактах пород (битумоиды); в отдельных хроматографических фракциях препаративно выделяемых из нефти и битумоидов (парафино-нафтеновая фракция; ароматическая фракция; смолы бензолные и спиртбензолные; асфальтены)

## ПРИМЕНЕНИЕ:

- оценка генезиса исходного органического вещества нефтей и битумоидов пород,
- характеристика фациально-литологических условий его накопления и трансформации в диагенезе и катагенезе,
- установление корреляционных связей потенциально нефтегазоматеринских отложений с генетически родственными углеводородными флюидами исследуемых территории, а также связи и различия между флюидами

Пример различий в распределении значений δ<sup>13</sup>C хроматографических фракций нефтей одного пласта разных месторождений в пределах одной НГО



[блоки 1+2+5+6+7] Измерение отношений <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C и D/H метана и УВ C2-C5 в пробах устьевого газа; в индивидуальных n-алканах парафиновой фракции нефти/битумоида

## ПРИМЕНЕНИЕ:

- оценка генезиса метана, CO<sub>2</sub> УВ газов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (биогенный или нефтяной)
- оценка степени катагенетической трансформации нефтегазогенерирующих пород

Пример различий в распределении значений δ<sup>13</sup>C устьевого газа нефтяных месторождений в пределах центральной части ХМАО

