

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ОБ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ (ПИРО-ГХ/МСД)

Р.С. Герасимов, И.Л. Пайзанская, А.А. Алферова, А.Р. Личидова

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский геологический нефтяной институт» (ФГБУ «ВНИГНИ») Россия, г. Апрелевка, Московская область, 1-я ул. Кетрица, дом 1. Филиал «Апрелевское отделение ВНИГНИ»

Разработана геохимическая методика анализа ОБ пород методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии для определения биомаркерных параметров без предварительной пробоподготовки.

Проведены исследования по изучению влияния пробоподготовки на состав и распределение УВ-биомаркеров. Методика апробирована на большом количестве проб керна, относящихся к разным НПП.

Газовая хромато-масс-спектрометрия пиролиз, углеводороды, биомаркеры, геохимические параметры

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ROCK SAMPLE USING PY-GC/MS TECHNIQUE

R. Gerasimov, I. Payzanskaya, A. Alferova, A. Lichidova

Federal state budgetary institution all-russian scientific research geological petroleum institute (FGBU «VNIGNI»)

New sample prep free screening Py-GCMS approach was developed and applied for determination crucial hydrocarbon biomarkers followed resulting main geochemical indicators calculation. Impact of different sample preparation was studied by using huge amount of core samples which belong to geographically various exploration areas.

GCMS, pyrolysis, hydrocarbons, biomarkers, geochemical characterization

Изучение высокомолекулярных углеводородов — биомаркеров является важным направлением в органической геохимии. Состав и закономерности распределения этих компонентов, содержащихся в ОБ пород, используются для определения фациально-генетического типа исходного ОБ, условий его накопления, преобразования в диагенезе и катагенезе, а также для установления генетической связи ОБ материнских пород и УВ флюидов. Особое место среди этих углеводородов занимают алканы, моно- и полициклические арены, высокомолекулярные цикланы (стераны и три-терпаны), а также гетероатомные ароматические сернистые соединения и т.д. Биомаркерные исследования являются важным и необходимым компонентом современного комплекса геолого-геохимических исследований для оценки перспектив нефтегазоносности [1].

В настоящее время получение информации о биомаркерных углеводородах ОБ пород методом хромато-масс-спектрометрии возможно только при специальной подготовке проб керна к анализу. Прежде всего образец породы экстрагируют органическими растворителями для выделения битумоида, а затем битумоид разделяют на фракции. Стадия пробоподготовки очень длительная и по времени занимает от 7 до 10 дней. В ряде случаев невозможно провести полноценную пробоподготовку для дальнейших

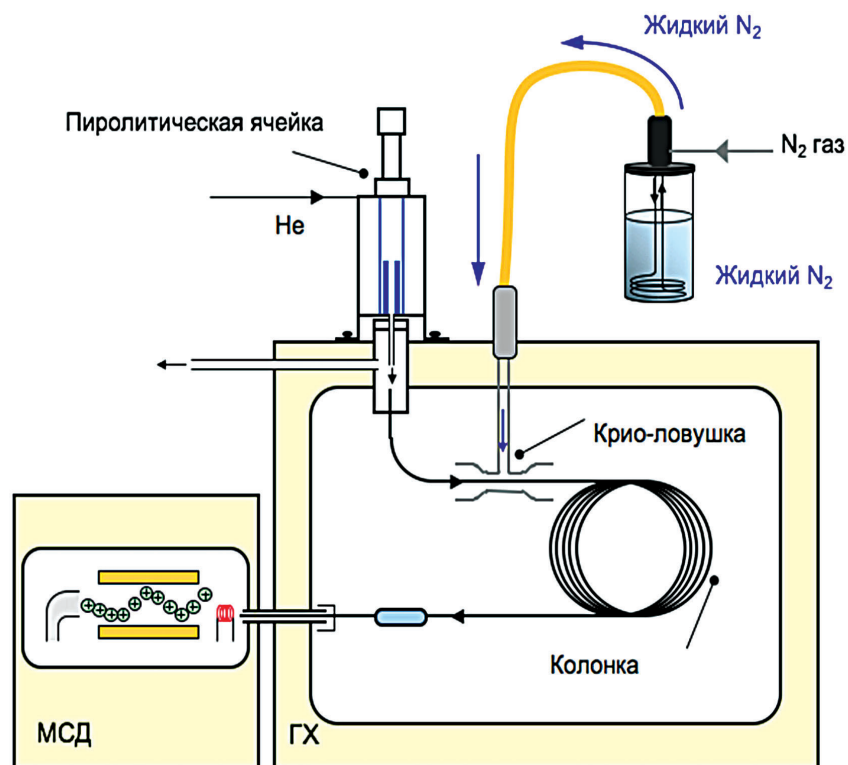


Рис. 1. Газовая схема Пиро-ГХ/МСД

детальных исследований, поскольку отсутствует возможность отбора необходимого для экстракции количества образца пород, что особенно актуально при изучении исторического кернового материала.

Метод Пиро-ГХ/МСД не требует специальной пробоподготовки (экстракции битумоида и его дальнейшего разделения на фракции), но в то же время позволяет получить аналогичный набор биомаркерных показателей.

В ФБГУ «ВНИГНИ» разработана методика анализа ОВ пород методом Пиро-ГХ/МСД на базе комплекса приборов, состоящих из пиролитической ячейки EGA/PY-3030D (Frontier, Япония) и хроматографа Agilent 7890B (Agilent Technologies, США) с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B (Agilent Technologies, США).

Метод Пиро-ГХ/МСД основан на пиролизе исследуемого образца породы в атмосфере инертного газа с последующим хроматографическим разделением на капиллярной колонке продуктов термодесорбции свободных углеводородов или продуктов пиролиза ОВ и их идентификацией с помощью масс-селективного детектора. Главным элементом данной технологической схемы является пиролитическая ячейка PY-3030D. Это многофункциональный инструмент, позволяющий проводить исследования образца в режиме одностадийного и многостадийного пиролиза [2-3]. На рис. 1 представлена газовая схема Пиро-ГХ/МСД.

Подготовленный образец керна взвешивают на микровесах с точностью до 1 мкг. Масса навески составляет 8-15 мг. Затем навеску помещают в стальной тигель и с помощью специального держателя и адаптера опускают в пиролитическую ячейку, установленную на испаритель газового хроматографа (рис. 2).

Условия проведения анализа

Температура печи пиролиза: 300 °С (режим термодесорбции); время стадии термодесорбции: 10 мин; расход газа-носителя (гелий) в хроматографической колонке: 1



Рис. 2. Схема подготовки образца к анализу на Пиро-ГХ/МСД

мл/мин. Хроматографическая колонка: DB-5MS Ultra Inert (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм, исполнение в виде LTM-модуля).

Начальная рабочая температура термостата колонок: 70 °С (3 мин); скорость программирования температуры термостата колонок: 5 °С/мин; рабочая температура термостата колонок: 200 °С; скорость программирования температуры термостата колонок: 4 °С/мин; конечная рабочая температура термостата колонок: 320 °С – 20 мин; температура испарителя ГХ – 300 °С; температура интерфейса МСД – 300 °С; температура источника ионизации – 230 °С; температура квадрупольного масс-анализатора – 150 °С.

Масс-спектрометрический анализ проводился в режиме SIM. Биомаркерные параметры определялись из образца породы для ионов: m/z 57 (н-алканы и ациклические изопреноиды) m/z 191 (трициклические и пентациклические терпаны – тритерпаны), m/z 217 (стераны), m/z 218 (изостераны), m/z 259 (диастераны), m/z 231 (триароматические стераны), m/z 253 (моноароматические стераны), m/z 178 (фенантрен), m/z 192 (метилфенантрены), m/z 184 (дибензотиофен) и m/z 198 (метилдибензотиофены).

Масс-фрагментограммы рассчитывались по площади пиков с использованием программного обеспечения MassHunter (Agilent Technologies). Идентификация соединений проводилась по временам удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися в библиотеке системы спектрами, а также с опубликованными в специальной литературе данными.

Изучение влияния пробоподготовки на состав битумоидной части ОВ пород и распределение УВ-биомаркеров

Для решения задач, связанных с оценкой возможных потерь при проведении экстракции и разделения битумоидов на фракции, выбран образец баженовских отложений из скв. 413 Южно-Майской площади юго-восточного района Западно-Сибирской НПП. Образец представлен кремнисто-глинистой породой, по данным пиролиза Rock-Eval относящейся к богатой нефтематеринской невысокой катагенетической зрелости (S_1 – 3,97 мг УВ/г породы; S_2 – 67,68 мг УВ/г породы; ТОС – 10,03%; НІ – 675 мг УВ/г ТОС; T_{max} – 427°С; $S_1/ТОС$ – 40 мг УВ/г ТОС).

Проведены следующие виды исследований данного образца:

– анализ методом Пиро-ГХ-МСД образца растертой породы без предварительной пробоподготовки;

– ускоренная экстракция дихлорметаном под давлением (20 мин) образца растертой породы, а затем анализ экстракта методом Пиро-ГХ-МСД;

– стандартная, применяемая во ВНИГНИ, экстракция (24 часа) образца растертой породы хлороформом в аппарате Сокслета и разделение полученного битумоида на 4 фракции (мальтеновая, масляная, нефтеновая и ароматическая). Проведение хромато-масс-спектрометрического анализа фракций битумоида на приборе Agilent 7000D.

На рис. 3 приведены масс-фрагментограммы *n*- и изо-алканов породы и экстракта, полученные методом Пиро-ГХ-МСД.

Как видно на рис. 3, битумоид в значительной степени отличается по профилю кривой распределения *n*-алканов от образца породы, содержание легких УВ (до C_{15}) в образце породы выше, так как в результате экстракции происходит потеря легких компонентов. Для экстракта характерно смещение максимума пика в сторону более высококипящих компонентов. Для породы максимум приходится на пик n - C_{13} , а для экстракта – n - C_{15} .

При сравнении масс-фрагментограмм образца породы и экстракта высококипящих соединений, таких как, например, тритерпаны и триароматические стероиды (рис. 4-6) видно, что характер распределения УВ-биомаркеров, относящихся к тритерпановым УВ, триароматическим и моноароматическим стероидам, стеранам, диастеранам не меняется. Тем не менее стоит отметить, что при анализе экстракта методом Пиро-ГХ/МСД в пиролитической ячейке на стадии термодесорбции пробы происходит более полное извлечение высококипящих УВ по сравнению с образцом породы, что приводит к повышению эффективности разделения компонентов на хроматографической капиллярной

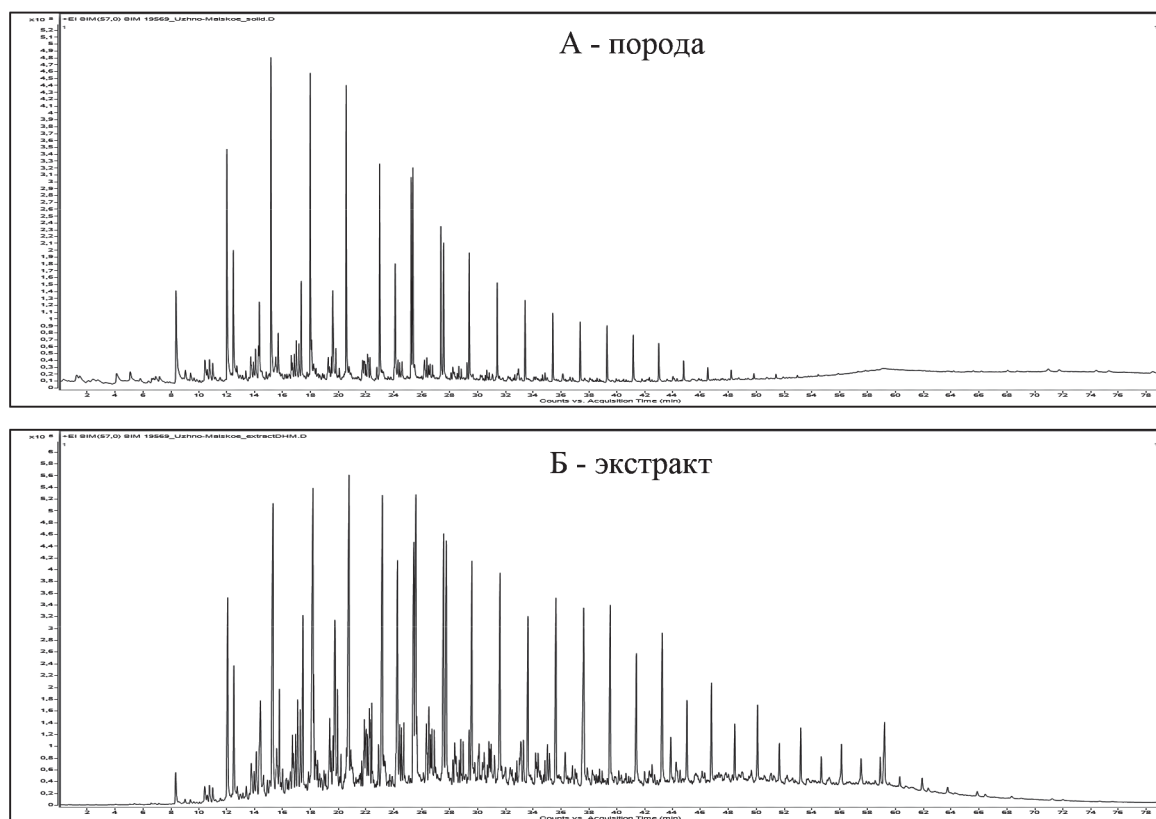


Рис. 3. Масс-фрагментограмма алканов (m/z 57) образца баженовских отложений Южно-Майского месторождения (инт. отбора – 2937-2950 м, место отбора – 2941,05 м, обр. – 9М)

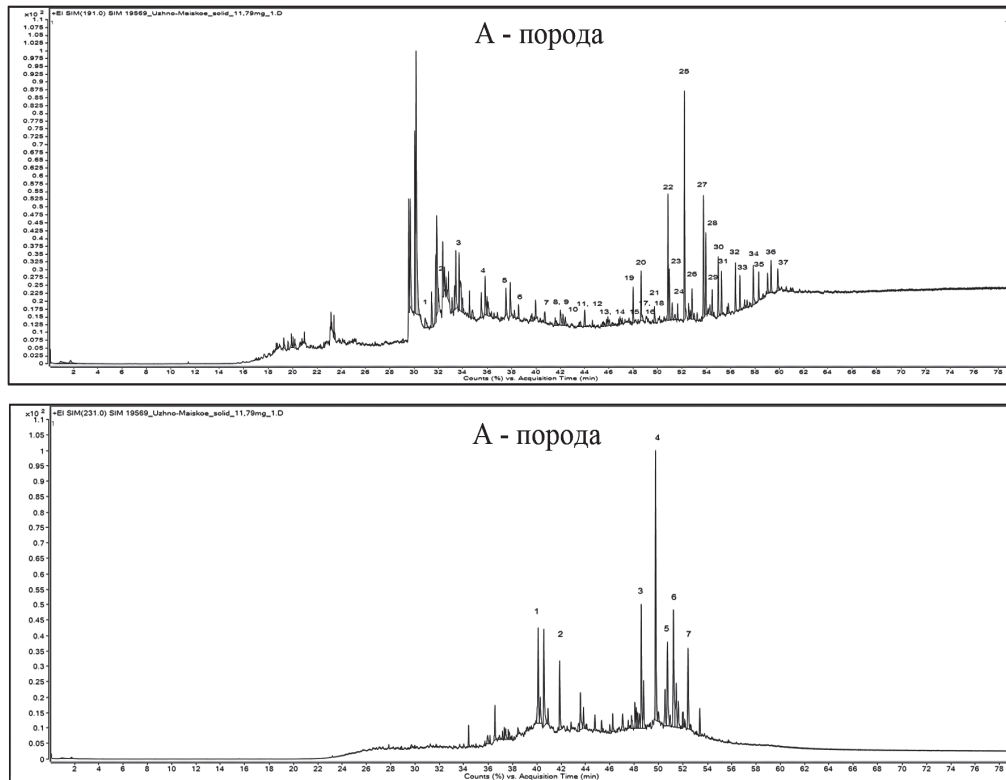


Рис. 4. Масс-фрагментограммы тритерпенов (m/z 191) и триароматических (m/z 231) стероидов образца породы (Южно-Майское месторождение, инт. отбора – 2937-2950 м, место отбора – 2941,05 м, обр. – 9М, J₃bg)

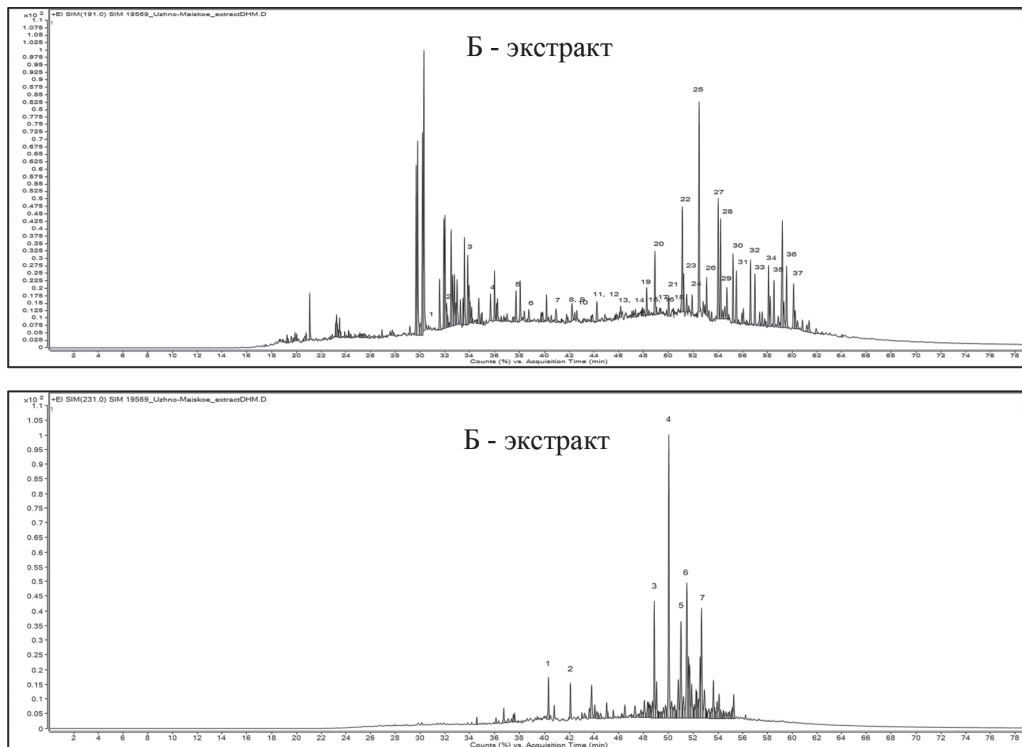


Рис. 5. Масс-фрагментограммы тритерпенов (m/z 191) и триароматических (m/z 231) стероидов экстракта из породы (Южно-Майское месторождение, инт. отбора – 2937-2950 м, место отбора – 2941,05 м, обр. – 9М, J₃bg)

колонке и увеличению сигнала масс-селективного детектора, что наглядно видно на приведенных рисунках (рис. 4-6).

Расшифровка масс-фрагментограмм:

Тритерпеновые УВ: 1 – C₁₉ трициклический терпан; 2 – C₂₀ трициклический терпан; 3 – C₂₁ трициклический терпан; 4 – C₂₂ трициклический терпан; 5 – C₂₃ трициклический терпан; 6 – C₂₄ трициклический терпан; 7 – C₂₅ трициклический терпан; 8 – C₂₆ 22S трициклический терпан; 9 – C₂₆ 22R трициклический терпан; 10 – C₂₄ тетрациклический терпан; 11 – C₂₈ 22S трициклический терпан; 12 – C₂₈ 22R трициклический терпан; 13 – C₂₉ 22S трициклический терпан; 14 – C₂₉ 22R трициклический терпан; 15 – C₃₀ 22S трициклический терпан; 16 – C₃₀ 22R трициклический терпан; 17 – C₃₁ 22S трициклический терпан; 18 – C₃₁ 22R трициклический терпан; 19 – 18α(H),21β(H)-22, 29, 30-триснорнеогопан (Ts); 20 – 17α(H), 21α(H)-22, 29, 30-трисноргопан (Tm); 21 – 17α(H),18α(H), 21β(H)-28, 30-бисноргопан; 22 – 17α(H), 21β(H)-30-норгопан; 23 – 18α(H)-30-норнеогопан; 24 – 17β(H), 21α(H)-30-норморетан; 25-17α(H), 21 β(H)-гопан; 26 – 17β(H), 21α(H)-30-моретан; 27 – 17α(H), 21 β(H)-гомогопан (22S); 28 – 17α(H), 21 β(H)-гомогопан (22R); 29 – гаммацеран; 30 – 17α(H), 21 β(H)-бисгомоморетан (22S); 31 – 17α(H), 21 β(H)– бисгомоморетан (22R); 32 – 17α(H), 21 β(H)-трисгоммогопан (22S); 33 – 17α(H), 21 β(H)– трисгоммогопан (22R); 34 – 17α(H), 21 β(H)-тетракисгоммогопан (22S); 35 – 17α(H), 21 β(H)– тетракисгоммогопан (22R); 36 – 17α(H), 21 β(H)-пентакисгоммогопан (22S); 37 – 17α(H), 21 β(H)– пентакисгоммогопан (22R).

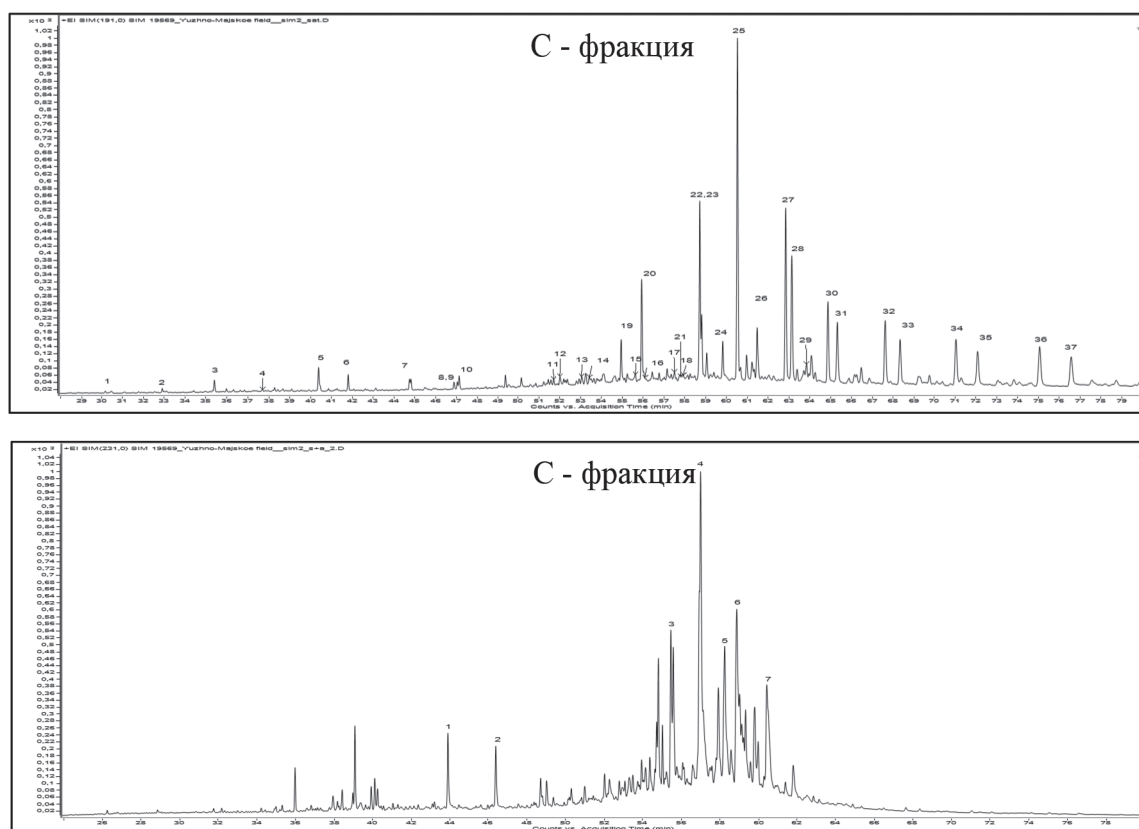


Рис. 6. Масс-фрагментограммы тритерпанов (m/z 191) и триароматических (m/z 231) стероидов после выделения ароматической фракции хлороформенного экстракта из породы (Южно-Майское месторождение, инт. отбора – 2937-2950 м, место отбора – 2941,05 м, обр. – 9М, J₃bg)

Триароматические стероиды: 1 – C20 метилтриароматический стеран, 2– C21 метилтриароматический стеран, 3 – C26 (20S) метилтриароматический стеран, 4 – C26 (20R) + C27 (20S) метилтриароматический стеран, 5 – C28 (20S) метилтриароматический стеран, 6 – C27 (20R) метилтриароматический стеран, 7 – C28 (20R) метилтриароматический стеран

Анализ масс-фрагментограмм фракции и образца породы (рис. 4, 6) выявил значительные преимущества классической масс-спектрометрии по сравнению с методом Пиро-ГХ/МСД. Отсутствие на масс-фрагментограмме фракции посторонних примесей, концентрация УВ за счет выделения фракций (ароматическая, насыщенная, мальтеновая) приводит к регистрации более интенсивных пиков. В отличие от образца породы, сравнение масс-фрагментограмм триароматических стероидов (рис. 4.1.3-4.1.4) показало, что анализ фракции битумоида (хромато-масс-спектрометрический анализ) и экстракта (Пиро-ГХ/МСД) практически мало отличаются по характеру распределения УВ и профилю масс-фрагментограмм.

Как видно на рисунках 7, 8 и по результатам состава и распределения биомаркерных параметров, относящихся к различным классам УВ, можно сделать выводы, что значения геохимических показателей, которые были определены в образце породы и экстракте (метод Пиро-ГХ/МСД), а также в пробе фракции битумоида методом хромато-масс-спектрометрии хорошо согласуются между собой. Относительная среднеквадратическая погрешность определения (σ), рассчитанная по 30 биомаркерным параметрам для тритерпанов, стеранов, изостеранов, триароматических стероидов и моноароматических стероидов, не превышает $\pm 11\%$.

На рис. 8 приведено распределение восьми показателей состава ароматических биомаркерных УВ. Для фенантрена, метилфенантронов, дибензотиофена и метилдибензотиофенов величина σ не превышает 6 %.

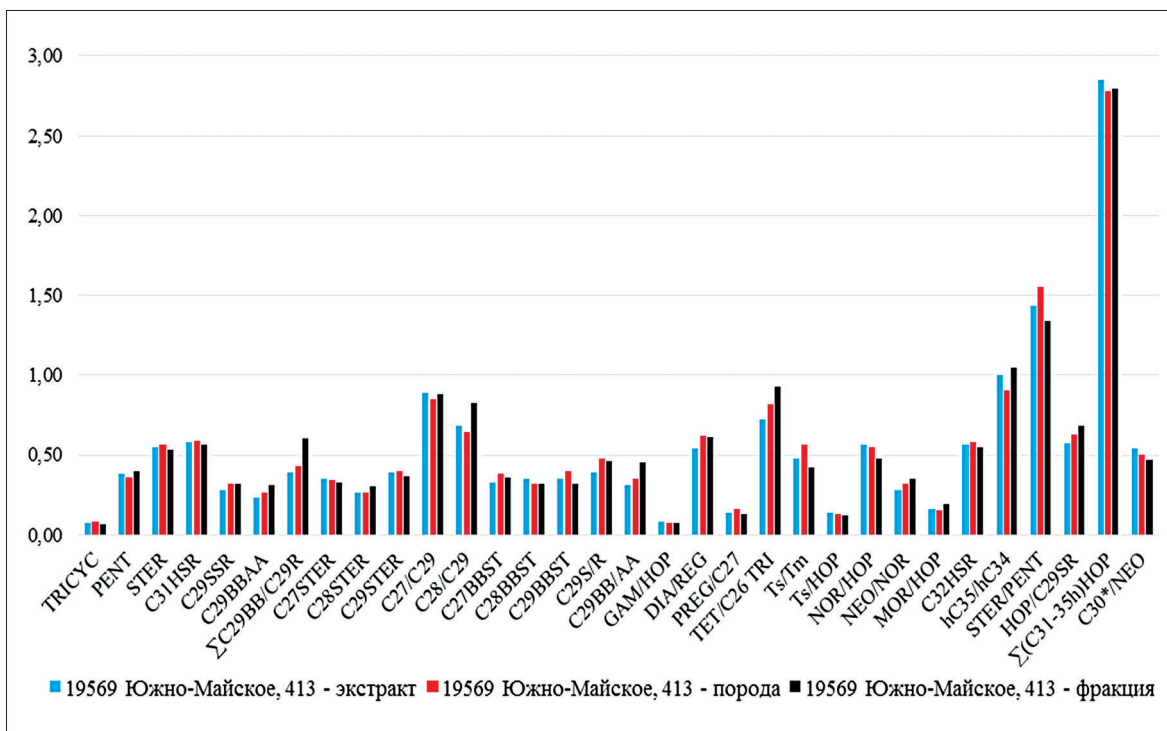


Рис. 7. Распределение основных биомаркерных показателей (полициклические нафтеновые УВ – стераны и тритерпаны)

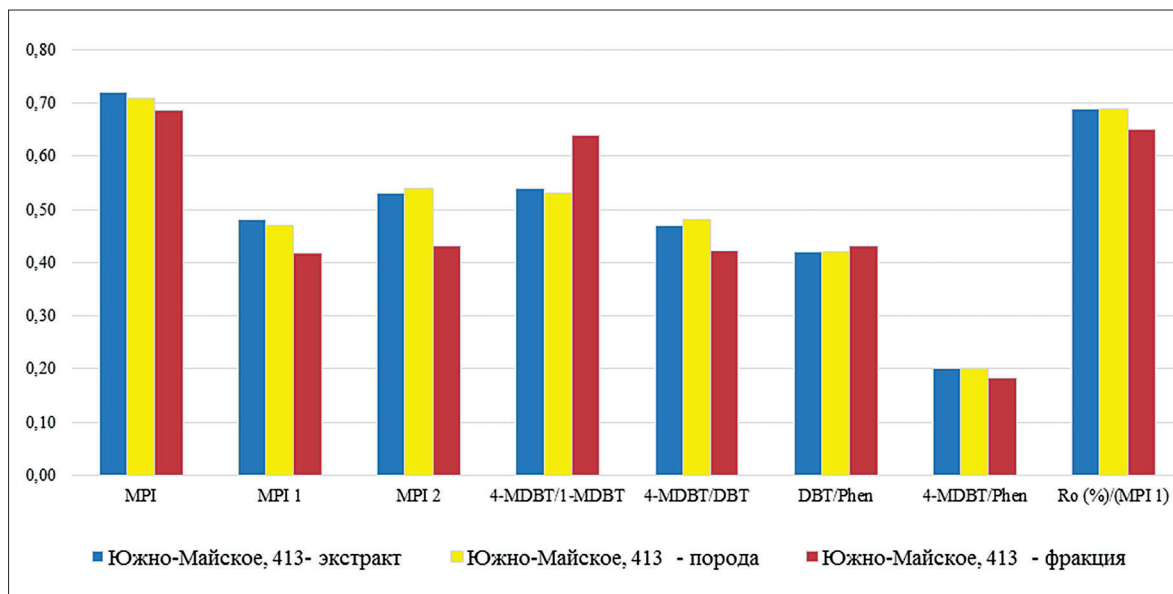


Рис. 8. Распределение биомаркерных показателей (фенантрены, бензотиофены)

Заключение

Таким образом, разработана методика Пиро-ГХ/МСД и выполнен большой объем исследований (100 обр.) на коллекциях, относящихся к разным НГП, с целью получения геохимической информации о составе и распределении биомаркерных параметров. Полученные данные будут использованы для уточнения характеристик ОВ нефтематеринских пород при интерпретации результатов геохимических исследований керна скважин изучаемого региона.

Проведены исследования по изучению влияния пробоподготовки на состав битумоидной части ОВ пород и распределение УВ-биомаркеров. Сравнительный анализ геохимических биомаркерных показателей, полученных разными методами с различной пробоподготовкой, показал отсутствие каких-либо значительных расхождений. Относительная среднеквадратическая погрешность определений составляет $\pm 6-11\%$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод Пиро-ГХ/МСД можно использовать для получения быстрой и надежной информации по основным геохимическим параметрам (УВ-биомаркерам) ОВ горных пород. В тоже время при анализе образцов керна с низким содержанием как свободных углеводородов (S1), так и углеводородов пиролиза (S2), данный метод уступает классическому подходу по чувствительности и селективности, но учитывая его экспрессность, отсутствие необходимости в проведении какой-либо предварительной пробоподготовки, а также низкой стоимости аппаратного оформления, такой подход является на сегодняшний день единственным скрининговым инструментом для быстрого и достоверного определения максимального количества геохимических показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Афанасенков, А. П.** Углеводороды-биомаркеры и изотопный состав углерода битумоидов и нефтей мезозойских отложений западной части Енисей Хатангской

нефтегазоносной области / А.П. Афанасенков, Т.П. Жеглова, А.Л. Петров. – Текст : непосредственный // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 1. – С. 47-63.

2. **Чемоданов, А. Е.** Исследование доманиковых горных пород методом пиролизической газовой хроматомасс-спектрометрии / А.Е. Чемоданов, Б.И. Гареев, Г.А. Баталин, Р.С. Герасимов. – Текст : непосредственный // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – №1. – С. 71-76.

3. **Герасимов, Р. С.** Пиролитическая хроматография для геохимических исследований нефтеносных горных пород: новый взгляд на классический метод. / Р.С. Герасимов, К.С. Свирский. – Текст : непосредственный // Аналитика. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 144-149.