



Преимущества современной пиролитической хроматографии для геохимических исследований нефтеносных горных пород

Рост населения нашей планеты и увеличивающиеся потребности мировой экономики в энергии приводят к поиску ее новых источников и разработке технологий для повышения эффективности использования традиционных ресурсов. Несмотря на развитие таких альтернативных направлений как конверсия растительного сырья в биотопливо или, например, использование солнечной энергии, углеводороды пока остаются самым главным источником энергии и, что немаловажно, самыми рентабельным относительно нетрадиционных. Однако поиск и разработка новых месторождений углеводородов очень ресурсоемкое занятие, поэтому основным критерием эффективности таких работ выступает объективная оценка запасов и условий залегания углеводородов, которую невозможно провести без тщательного всестороннего геохимического анализа нефтеносных пород-коллекторов. Среди самых важных характеристик, получаемых при сборе информации о таких объектах, является тип органического вещества (далее ОВ), которое вмещает исследуемая порода.

Наша команда совместно с компанией Frontier Laboratories Ltd. разработала протокол анализа нефтеносных горных пород (МИ №205-02/RA.RU.311787-2016/2018) с использованием пиролитической приставки для газовой хроматографии. Данное инструментальное решение позволяет не только определить традиционные геохимические показатели, но также дает возможность получить дополнительную полезную информацию об образце и, как следствие, сократить стоимость затрат на проведение такого эксперимента и избавиться от трудоемкой процедуры пробоподготовки. Методика требует небольшого количества вещества, обычно 300-500 мкг. Первый этап - применение режима выделяющихся газов (Evolved Gas Analysis или EGA) с использованием программирования температуры пиролитической приставки в традиционном для этого подхода интервале температур. Полученная в этом режиме EGA-пирограмма в дальнейшем используется как отправная точка для последующих анализов образца в других режимах, также реализуемых на пиролитической приставке.

План эксперимента

На первом этапе при реализации режима EGA пиролитическая приставка позволяет полностью имитировать работу общеизвестных в данной области коммерчески доступных систем, таких как Rock-Eval 6 (Vinci Technologies, France), SRA (Weatherford Laboratories, USA) и HAWK (Wildcat Technologies, USA). Все эти приборы имеют следующий принцип работы: образец помещается в печь, температура которой программируется в диапазоне от 100°C до 800°C, а на выходе из печи с помощью пламенно-ионизационного детектора регистрируются углеводороды, термодесорбирующиеся из образца или образовавшиеся в результате крекинга ОВ. Неорганические продукты термического воздействия на образец (в основном CO и CO₂) регистрируются в инфракрасной ячейке. Детектирование свободных углеводородов (продукты термодесорбции), обозначаемых, как это принято, S1,





происходит при температуре печи – 300 °С, а углеводородов пиролиза (S2), образовавшихся в процессе термического разложения нерастворимых органических веществ в результате дальнейшего нагрева образца, - в диапазоне температуры печи от 400 °С до 650 °С со скоростью 25 °С/мин. Содержание CO₂, образовавшегося при 400 °С, используется для оценки органически связанного кислорода. Наибольший интерес для геохимиков представляет компонент S2, а также апекс его пика, по которому рассчитывается такой важный параметр как T_{max}, характеризующий зрелость ОВ породы.

В нашем случае работу печи выполняет пиролитическая приставка, а все продукты, как органические, так и неорганические, детектируются на квадрупольном масс-селективном детекторе, сопряженном с газовым хроматографом. Приставка монтируется на испаритель хроматографа, который соединен с масс-селективным детектором посредством капилляра из деактивированной стали без нанесенного слоя неподвижной фазы. На втором этапе исследования полый капилляр меняют на капиллярную хроматографическую колонку для установления индивидуального компонентного состава каждой зоны пиролиза, а масс-селективный детектор в этом случае гораздо информативней при идентификации индивидуальных соединений.

Определение S1, S2, S3 и T_{max}

Для проведения эксперимента использовали систему для ГХ-МС Agilent 7890/5977 GC/MSD, пиролитическую приставку Frontier Laboratories EGA/PY 3030D Pyrolyzer в режиме EGA с капилляром UltraAlloy (длина 2.5 м, диаметр 0.15 мм). Результаты измерения S1, S2, S3 (m/z=44) и T_{max} для образца свиты Вульфкемп (пермь Западного Техаса) полностью сопоставимы с данными, полученными на инструменте RockEval 6. Оба прибора были откалиброваны по одному стандарту IFP 160000. На каждом приборе было сделано по 6 параллельных измерений, результаты приведены на Рисунке 1 и в Таблице 1.

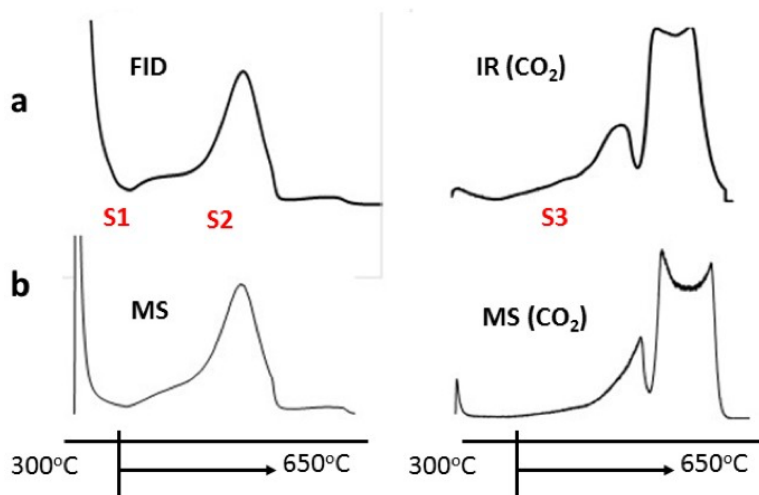


Рисунок 1. Пирограммы образца, полученные на инструменте а) RockEval 6 и б) Пиро-ГХ/МС в режиме EGA-MS.



Тип инструмента	Rock-Eval	EGA-MS
S1 (мг/г)	3.74	3.76
СКО	0.05	0.12
S2 (мг/г)	7.93	7.31
СКО	0.17	0.07
S3 (мг/г)	0.32	0.33
СКО	0.04	0.02
Tmax (°C)	452	454
СКО	0.6	0.9

Таблица 1. Результаты измерения S1, S2, S3 и Tmax, полученные на Rock-Eval 6 и Пиро-ГХ/МС для образца свиты Вульфкемп.

Пирограмма, полученная с помощью Пиро-ГХМС в режиме EGA-MS для образца свиты Вудфорд (Оклахома), позволила получить дополнительную информацию об образце, которая не доступна на традиционных системах. Дополнительный пик, появляющийся на хвосте S2 в районе 550°C, свидетельствует о присутствии серосодержащих соединений, разлагающихся до таких веществ как H₂S, SO₂, COS и CS₂, наличие которых в продуктах пиролиза можно подтвердить с помощью хроматограмм по выделенным специфическим ионам для каждого серосодержащего продукта (m/z 34, 48, 60, 64 и 76). На Рисунке 2. представлены две пирограммы – верхняя необработанного образца (Native Rock), а нижняя (Kerogen) для керогена, экстрагированного из того же образца. Обе пирограммы идентичны за исключением пика, отвечающего за серосодержащие соединения. Температура, при которой выделяются эти вещества, свидетельствует о том, что сера в основном представлена неорганическими веществами, вступающими в реакцию с керогеном. Величина площади пика может быть использована для количественной оценки серосодержащих веществ, а вот на традиционных системах этот параметр пока не доступен исследователю.

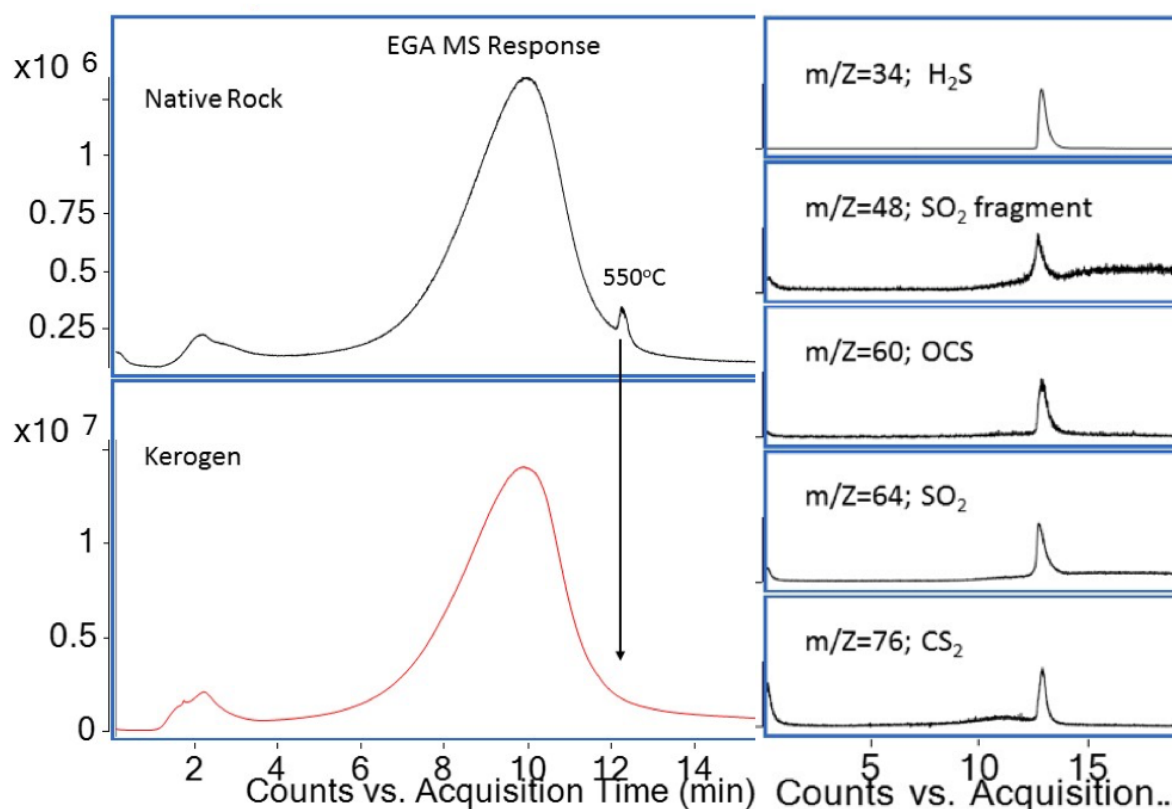


Рисунок 2. Пирограммы образца свиты Вудфорд, полученные на Пиро-ГХ/МС.

Детальный анализ продуктов термодесорбции и пиролиза

После определения основных величин S1, S2, S3 и T_{max} капилляр был заменен на хроматографическую колонку Ultra ALLOY-5 (30м, 0,25мм, 0,25мкм). Также была установлена криоловушка MicroJet для уверенного разделения легких углеводородов в продуктах термодесорбции и пиролиза ОБ. Ловушка была установлена на участке со стороны начала колонки и эксплуатировалась при температуре -190°C. Для детального компонентного анализа пика S1 образец был нагрет в пиролизической приставке от 100°C до 300°C со скоростью 25°C/мин. Затем образец, не покидая пиролизической приставки и без контакта с атмосферой, был вынесен за пределы горячей зоны для подготовки ко второму этапу, в то время как происходило хроматографическое разделение продуктов термодесорбции. После завершения сбора данных первой хроматограммы пиролизическая ячейка была нагрета до температуры 650°C, и образец - повторно помещен в горячую зону и подвергнут пиролизу. Результаты обоих этапов Пиро-ГХ/МС-анализа (хроматограммы регистрировались по полному ионному току) продуктов термодесорбции и пиролиза представлены на Рисунке 3.

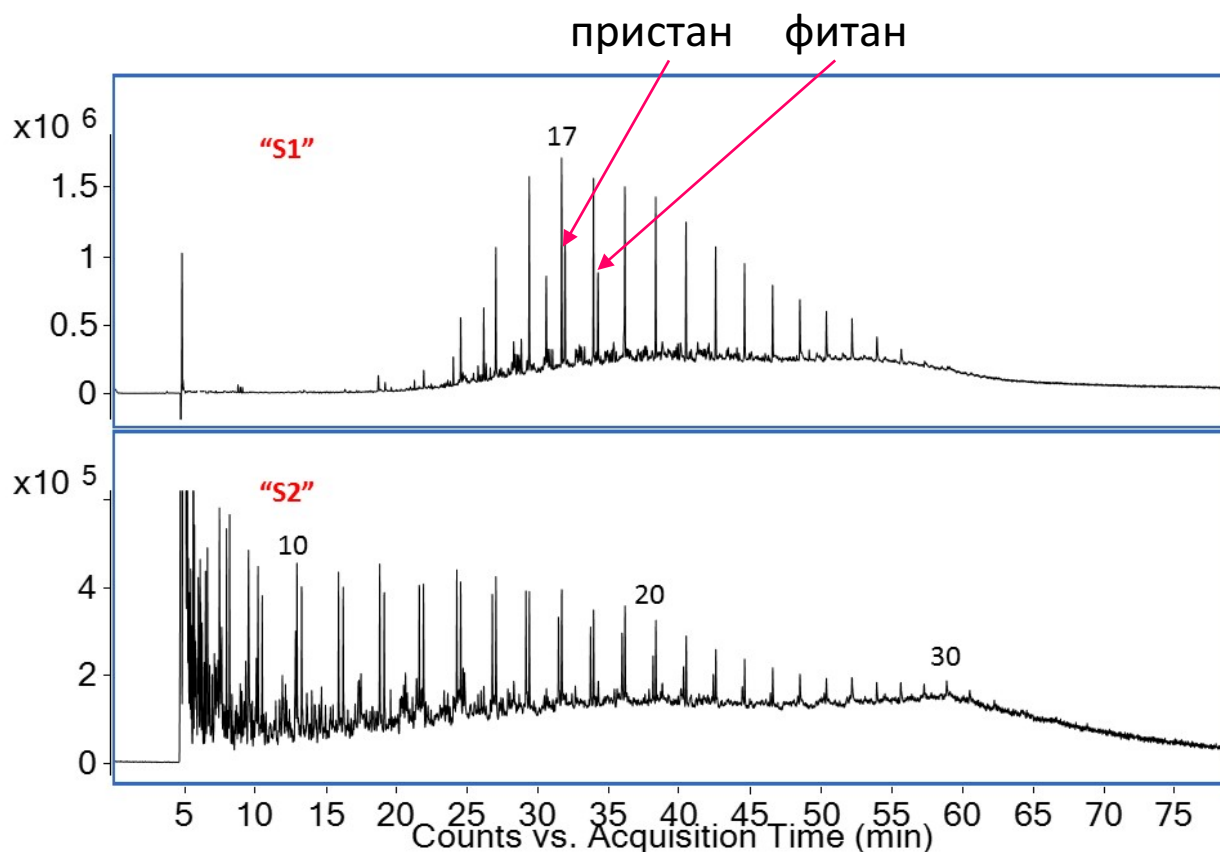


Рисунок 3. ТИС-хроматограммы компонентного состава фракций S1 и S2.

Места выхода нормальных парафинов обозначены на хроматограммах номером, соответствующим количеству атомов углерода в молекуле. Пристан и фитан были уверенно обнаружены на хроматограмме фракции S1 после выхода n-C17 и n-C18 соответственно, что подтверждается сигналами по характеристическим ионам (m/z 55 и 57).

Детальный анализ фракции S2 также несет массу полезной информации. Был обнаружен ряд биомаркеров, характеризующих обстановку осадконакопления, литологические условия, зрелость и тип ОВ. После детального анализа хроматограммы фракции S2, полученной в режиме полного сканирования, были проведены эксперименты с накоплением сигнала по отдельным специфическим ионам (m/z 184, 198 и 212), характерным для ароматических соединений, таких как дибензотиофен и его гомологи (см. Рисунок 4.). Анализируя SIM-хроматограмму по иону 191.2, можно извлечь информацию о трициклических терпенах и, например, соотношении таких важнейших биомаркеров как гопаны C27 (Рисунок 5). Такая информативность, совмещенная с простотой эксперимента, позволяет одним инструментом закрыть ряд первостепенных задач, стоящих перед геохимиками.

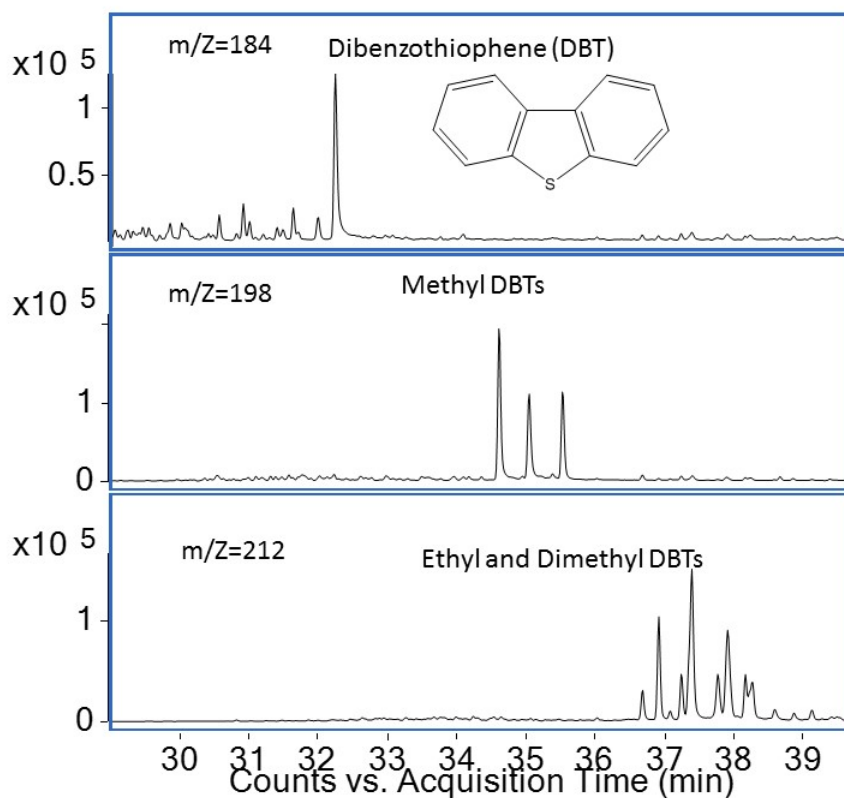


Рисунок 4. SIM-хроматограммы для дибензотиофенов.

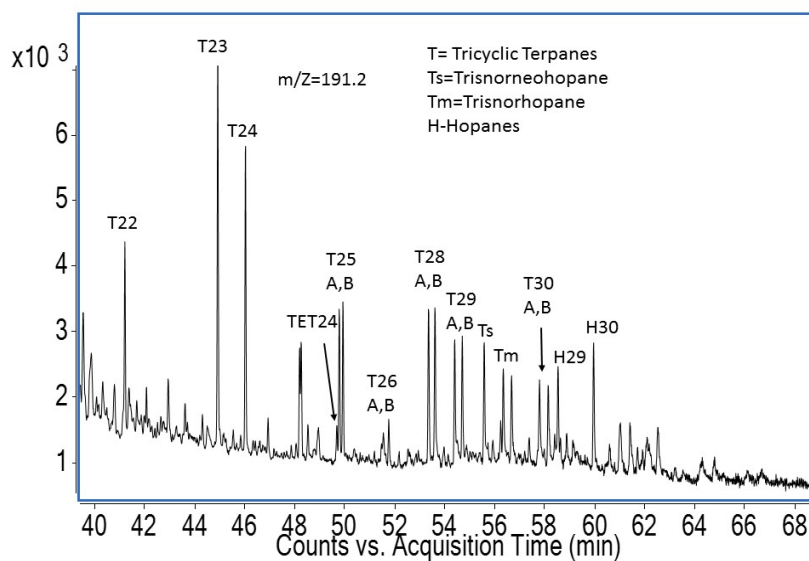


Рисунок 5. SIM-хроматограмма по иону $m/z=191.2$, характерному для терпенов и гопанов.



Альтернативные температурные режимы пиролиза ОВ

В последнее время, в связи с интенсивной разработкой сланцевых месторождений при использовании горизонтального бурения и гидроразрыва пласта, ряд специалистов предлагают применять многоступенчатый пиролиз для образцов исследуемых пород, так как разделение фракций S1 и S2 в традиционном температурном режиме не всегда приводит к удовлетворительному результату. Обычно затруднения вызывает «горб» на фронтальном подъеме пика S2, для уверенной оценки которого применяются иные, многоступенчатые температурные программы пиролиза ОВ. Одна из таких программ (Romero-Sarmiento et al., 2016) подразумевает разделение продуктов пиролиза на три фракции - Sh0, Sh1 and Sh2. Sh0 состоит из группы веществ, выделяющихся в диапазоне температур от 100°C до 200°C (скорость нагрева - 25°C/мин); Sh1 – от 200°C до 350°C и Sh2 от 350°C до 650°C. Перед каждым подъемом температуры есть небольшой изотермический участок длительностью 3 минуты. Другие авторы (Abrams et al. 2017) разбивают эту программу на сегменты с разницей в 50°C и с более длительным изотермическим плато, однако, такой сложный алгоритм увеличивает длительность эксперимента и снижает чувствительность методики при использовании традиционного подхода с регистрацией сигнала на пламенно-ионизационном детекторе, поскольку такой плавный нагрев “уширяет” пики. Использование масс-селективного детектора исключает этот недостаток и дает аналогичную картину (Рисунок 6), но при гораздо меньших навесках образца, что снижает нагрузку на прибор и частоту его регулярного обслуживания.

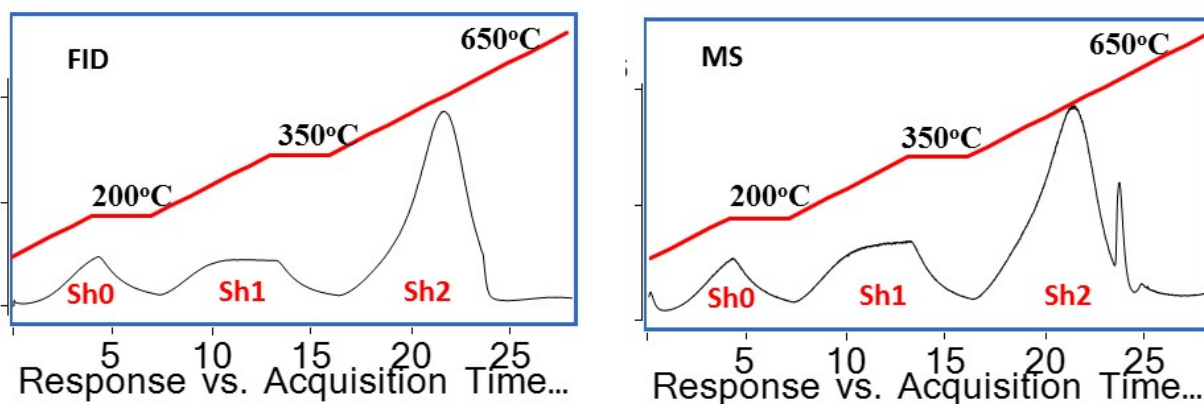


Рисунок 6. Общий вид пирограмм, полученных с использованием альтернативной температурной программы пиролиза ОВ.



Заключение

Сегодня все больше лабораторий, оценив преимущества метода Пиро-ГХ/МС, стараются прибегать к этому инструментальному подходу для изучения ОБ нефтеносных пород. Пиролитическая приставка Multi-Shot Pyrolyzer PY-3030D компании Frontier Lab., оснащенная вертикальной прецизионной микрорпечью для нагрева образца и криоловушкой MicroJet, всё чаще находит применение в рутинной практике в лабораториях органической геохимии как для реализации традиционного алгоритма по методу Rock Evaluation, так и для постановки экспериментов, позволяющих получить информацию об индивидуальном составе объекта исследования, без проведения дополнительных манипуляций с образцом.

Список использованной литературы:

МИ №205-02/RA.RU.311787-2016/2018. Методика измерения массовой доли суммы свободных углеводов, массовой доли суммы углеводов пиролиза нерастворимых органических веществ в пробах нефтеносных горных пород методом пиролитической хроматографии.

Using Py-GC/MS for the comprehensive evaluation of Source Rock. Presented by Frontier Lab. at the Gulf Coast Conference, Galveston, TX, 2014

Romero-Sarmiento M., Pillot, D., Letort, G., Lamoureux-Var, V., Beaumont, V., Huc, A. and Garcia, B. (2016). New Rock-Eval Method for Characterization of Unconventional Shale Resource Systems, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles* 71, 37.

Abrams, M., Gong, C., Garnier, C., Sephton, M. (2017). A new thermal extraction protocol to evaluate liquid rich unconventional oil in place and in-situ fluid chemistry, *Marine and Petroleum Geology* 88, 659-675

