

Бюджетное учреждение высшего образования
Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
«Сургутский государственный университет»

На правах рукописи

Таныкова Наталья Геннадьевна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КЕРОГЕНА В ПОРОДЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
И ИК-МИКРОСКОПИИ**

1.4.2 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Петрова Юлия Юрьевна

Сургут, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ИК-МИКРОСКОПИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД	9
1.1 ИК-спектроскопия	10
1.2 ИК-микроскопия	24
1.3 Термические методы анализа	30
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1 Объекты исследований	34
2.2 Экстракция битумоидов	34
2.3 Выделение керогена	34
2.4 Методы исследования	35
2.5 Методики эксперимента	62
ГЛАВА 3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЕРОГЕНА МЕТОДАМИ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ	67
3.1 ИК-спектроскопия керогена и керогенсодержащих пород	67
3.1.1 Структурно-групповой состав образцов керогена и керогенсодержащих пород	67
3.1.2 Полуколичественное определение керогена методом ИК-спектроскопии	72
3.2 Минимизация пробоподготовки при исследовании керогена в породах методом ИК- спектроскопии	76
3.3 Способ количественного определения керогена методом ИК-спектроскопии	84
3.3.1 Исследование монокомпонентных смесей и определение коэффициентов поглощения колебаний С–Н и С=С связей	84
3.3.2 Определение коэффициентов поглощения полос валентных колебаний С–Н- связей	89
3.3.3 Проверка правильности определения алифатических и ароматических фрагментов методом «введено–найдено»	93

3.3.4 Количественная оценка содержания керогена с использованием коэффициентов поглощения алифатических и ароматических фрагментов	95
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КЕРОГЕНА МЕТОДОМ ИК-МИКРОСКОПИИ.....	98
ВЫВОДЫ.....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	140
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Поиск и освоение нетрадиционных запасов углеводородов (УВ) является стратегической задачей нефтегазовой промышленности, направленной на расширение и развитие сырьевой базы РФ. Кероген представляет собой нерастворимое макромолекулярное органическое вещество (ОВ), содержащееся в осадочных породах в рассеянном состоянии, и ключевой источник УВ [1]. Для оценки потенциала и выбора технологии разработки месторождений необходима надежная химическая информация о распределении и структурно-групповом составе керогена. Основная проблема состоит в отсутствии системного подхода при использовании разнообразных, зачастую дублирующих методов и ориентировании исследования только на структурно-групповые характеристики керогена без учета распределения вещества в породе. Существует ряд физико-химических методов, включающий в себя программируемый пиролиз, хромато-масс-спектрометрию, газовую хроматографию, рентгеноструктурный анализ и ЯМР-спектроскопию, которые требуют длительной пробоподготовки и исследуют кероген, отдельно выделенный из содержащей его породы.

Спектральные методы такие, как ИК-спектроскопия и ИК-микроскопия, могут быть применены в рамках единого подхода для экспрессного полуколичественного определения содержания и оценки структуры керогена. ИК-микроскопия зарекомендовала себя как надежный неразрушающий метод исследования органического вещества на поверхности пород с возможностью получения информации о неоднородности распределения как минералов, так и органического вещества. Однако метод требует оптимизации способов пробоподготовки поверхности образцов пород, а также верификации на примере образцов пород с различным минералогическим составом, и различным типом керогена. Кроме того, остаются нерешенными задачи количественного определения керогена, связанные с отсутствием стандартных образцов керогенсодержащих пород, которые необходимы в методах ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии, а также нелинейным характером зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации в спектрах отражения.

Разработка способов совместного использования ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии с другими физико-химическими методами позволит существенно расширить и детализировать информацию о структурно-групповом составе керогенсодержащих пород,

характере и степени распределения керогена в породе, а также определить содержание керогена и количество УВ, которое он способен сгенерировать в процессе своего термического преобразования.

Цель работы – разработка способа исследования распределения, состава и содержания керогена на основе методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии, который включает количественное определение керогена в глинисто-карбонатно-кремнистых породах.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Идентифицировать полосы поглощения инфракрасного диапазона, надежно характеризующие структурно-групповой состав керогена, в том числе находящегося в глинисто-карбонатно-кремнистых породах, для дальнейшего их использования в количественном определении;
2. Обосновать возможность определения керогена непосредственно в породе методом ИК-спектроскопии, тем самым минимизировать пробоподготовку, исключая стадию выделения керогена;
3. Предложить способ количественного определения керогена методом ИК-спектроскопии по нормированным полосам поглощения алифатических и ароматических групп в глинисто-карбонатно-кремнистых породах;
4. Предложить способ определения структурно-группового состава и распределения керогена на поверхности глинисто-карбонатно-кремнистых пород методом ИК-микроскопии;
5. На основе объединения предложенных способов обосновать преимущества их совместного использования для определения керогена и установления характера и степени его распределения в глинисто-карбонатно-кремнистых породах.

Научная новизна. Методом ИК-микроскопии впервые предложен способ полуколичественного определения керогена и установления характера и степени распределения его алифатических и ароматических фрагментов на поверхности керогенсодержащих пород переменного минералогического состава (глинистых, карбонатных, кремнистых и др.).

Методом ИК-спектроскопии впервые предложен способ количественного определения керогена по нормированным ИК-спектрам с использованием коэффициентов поглощения полос функциональных групп его алифатических и ароматических фрагментов непосредственно в образцах глинисто-карбонатно-кремнистых породах.

Показана возможность минимизации пробоподготовки за счет кислотной обработки пород с высоким содержанием карбонатных минералов и исключения стадии выделения керогена.

Практическая значимость. Доказана эффективность применения метода ИК-микроскопии для полуколичественного определения керогена и метода ИК-спектроскопии для его количественного определения непосредственно в породах, что позволяет сократить трудоемкость эксперимента с одновременным повышением информативности.

Разработанный способ исследования распределения, состава и содержания керогена на основе методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии, в глинисто-карбонатно-кремнистых породах позволяет заменить существующий набор рутинных методов, поскольку определяемое соотношение содержания алифатических и ароматических фрагментов закономерно соответствует структурно-групповому составу керогена.

Минимизация стадии пробоподготовки посредством исключения стадии предварительного выделения керогена из пород позволяет сократить время эксперимента и отказаться от токсичных растворителей (хлороформа, гексана, спиртобензольных смесей, плавиковой кислоты и др.).

Практическая значимость исследования подтверждена патентом на изобретение «Оценка содержания органического вещества в нефтематеринских породах, содержащих кероген II типа» (№ 2769531 от 01 апреля 2022 г.). Результаты диссертационного исследования использованы в работе лаборатории Центра добычи углеводородов АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий» (г. Москва), а также внедрены в учебный процесс кафедры химии Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета (г. Сургут).

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы исследования: ИК-спектроскопия и ИК-микроскопия с Фурье преобразованием, программируемый пиролиз по методу Рок-Эвал, дифференциальный термический анализ в

инертных и окислительных условиях, рентгенофлуоресцентный анализ и элементный CHNS-анализ. Обработку спектров и картирование поверхности образцов проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions (v.2.25) и AIMsolution (v.1.24).

Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и переработке литературных данных по теме исследования, в проведении экспериментальных работ, обработке полученных результатов и их обобщении, выработке практических рекомендаций, подготовке научных статей и тезисов конференций по материалам диссертации.

Основные защищаемые положения:

1. Минимизация пробоподготовки за счет исключения стадии выделения керогена и проведения его определения непосредственно в породе методом ИК-спектроскопии;
2. Способ полуколичественного определения содержания и состава керогена методом ИК-спектроскопии по нормированным полосам поглощения функциональных групп, в том числе находящегося в породах;
3. Способ количественного определения алифатических и ароматических фрагментов керогена методом ИК-спектроскопии с использованием их коэффициентов поглощения;
4. Способ одновременного определения соотношения алифатических и ароматических фрагментов и распределения керогена на поверхности пород методом ИК-микроскопии;
5. Результаты апробации совокупности предложенных способов для повышения точности определения керогена и установления характера его распределения в реальных объектах.

Апробация результатов. По материалам диссертации опубликовано 23 работы, из них: 5 статей в российских и международных журналах, в т.ч. индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science; 18 публикаций в российских и международных сборниках трудов и материалов научных конференций.

Основные результаты, полученные при работе над диссертацией, были представлены в виде устных и стендовых докладов на конференциях различного уровня: XX EuroAnalysis (Стамбул, 2019); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XI Международной конференции для молодых ученых по химии «Менделеев 2019» (Санкт-Петербург, 2019); I Северной Международной конференции «Цифровая жизнь и цифровая индустрия» (Сургут, 2019); Международной научно-

практической конференции «Новые идеи в геологии нефти и газа 2019» (Москва, 2019); VI Международной (XIV Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2019); III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» SPRS-2020 (Москва, 2020); VII Всероссийской конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века» (Сургут, 2020); VII Международной (XV Всероссийская) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2020); Совместном семинаре EAGE/SPE 2021 «Наука о сланцах: Новые вызовы» (Москва, 2021); Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования 2021» (Санкт-Петербург, 2021); VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2021); I Международном научно-практическом семинаре «Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения» (Москва, 2021); XXV юбилейной научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала Западной Сибири» (Ханты-Мансийск, 2021); 25-ой конференции по вопросам геологоразведки и разработки месторождений нефти и газа «Геомодель 2023» (Геленджик, 2023); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023); Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии – 2023» (Иркутск, 2023); IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2023).

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от 04.09.2020 № 10-П-1308) в рамках государственного задания 2021-2023 гг., проект «Комплексные геохимические исследования и цифровые технологии, направленные на повышение эффективности бурения при разработке низкопроницаемых и нетрадиционных коллекторов (Цифровой двойник бурового раствора)».

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 151 странице машинописного текста и включает 4 главы, 38 рисунков, 32 таблицы, список литературы, состоящий из 121 источника, и трех приложений.

ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ИК-МИКРОСКОПИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД

Истощение углеводородных запасов сместило фокус интересов в добыче нефти от традиционных коллекторов к нетрадиционным или трудноизвлекаемым ресурсам. В наиболее известных нетрадиционных коллекторах (например, баженовская свита) органическое вещество преимущественно находится в рассеянном состоянии (в порах и микротрещинах) в виде керогена [2]. Кероген является предшественником нефти и газа, а его структурно-групповой состав уникален для каждого месторождения. При термическом созревании керогена образуются легкие углеводороды, а состав керогена меняется в сторону увеличения ароматичности структуры. Чем менее зрелое органическое вещество находится в коллекторе, тем больший углеводородный запас тот имеет.

Для оценки потенциала, выбора технологии разработки месторождений и способов добычи необходима надежная геохимическая информация о распределении керогена в породе и о его химической структуре [3-7]. Стандартные подходы к получению такой информации в нефтедобывающей промышленности – это измерение характеристик гомогенизированных, обычно измельченных, образцов горных пород, так называемые «объемные» методы анализа, проведение которых с полной пробоподготовкой может занимать от нескольких часов до нескольких дней. Для исследования структуры и состава керогена используют разнородные методы, требующие длительной пробоподготовки, обработки и расшифровки результатов опытными специалистами.

Самый распространенный метод изучения структурно-группового состава пород в минералогии на сегодняшний день – рентгеноструктурный анализ (РСА) [8-14]. Данный метод предназначен для идентификации минеральных фаз образца по характеристическим углам рассеивания присутствующих кристаллических структур. Для определения состава глин требуется особая пробоподготовка, а аморфные структуры, такие как кероген, не поддаются идентификации, т.к. не рассеивают рентгеновские лучи.

Содержание ОВ, находящегося в виде свободных, сорбированных УВ, керогена и др., в основном оценивается методами сжигания, такими как программируемый пиролиз или анализ общего органического углерода (ТОС) [15-21]. Методы основаны на нагревании

измельченных образцов до 800-1000°C и детектировании продуктов реакций термического разложения или горения при помощи пламенно-ионизационного детектора (УВ) или инфракрасных ячеек (СО, СО₂). Такие методы требуют предварительной пробоподготовки, например, обработки кислотами для удаления карбонатных минералов из породы, присутствие которых может привести к завышенным значениям углерода [22]. Или, что пиролитические исследования необходимо проводить именно на экстрагированных образцах, а для оценки генерационного потенциала нефтематеринских пород использовать значения с содержанием ТОС выше 0.3% [23]. Хотя метод применяется практически в каждой лаборатории, ученые продолжают обсуждать существующие способы оценки генерационных свойств нефтегазоматеринских отложений методом пиролиза, проверять верификацию пиролитических данных, предлагать новые варианты диаграммы Ван-Кревелена и алгоритмы оценки нефтегазогенерационных свойств осадочных пород нетрадиционных коллекторов [23-25].

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-спектроскопия) является широко распространенным методом для изучения структуры и ее изменений при термическом воздействии на различные компоненты ОВ породы (битумоиды, твердый битум, асфальтены и др.) [26-35]. На сегодняшний день разработаны методические подходы с использованием ИК-спектроскопии для экспрессного получения информации о структуре керогена различного типа и продуктов его термического преобразования, например, углей [36]. Такие подходы позволяют выполнять анализ не только на гомогенизированных образцах, но и на поверхности керновых материалов для получения информации о распределении ОВ в породе.

1.1 ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия – универсальный метод для исследования различных объектов в любом агрегатном состоянии. Широкий выбор способов регистрации ИК-спектров позволяет подобрать методику для конкретных целей и задач, свести пробоподготовку образцов к минимуму и исследовать очень малые количества вещества. Метод ИК-спектроскопии используется для изучения структуры и состава керогена со второй половины XX века [37-41]. Большинство полос поглощения функциональных групп (С–Н, С=C, С=О, СОО⁻, О–Н и т.д.) органических соединений располагаются в средней области

инфракрасного спектра $4000-7000\text{ см}^{-1}$ [42]. Это свойство позволяет проводить структурно-групповой анализ по ИК-спектрам, который дает информацию о строении молекулы. Например, для углей (один из продуктов преобразования керогена) свойственна малочисленность полос поглощения, которые представлены группами $\text{C}=\text{C}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{H}$ и др. Так, удалось установить, отличие между сапропелевым и гуминовым веществом, выраженное различным содержанием ароматических и алифатических фрагментов: для сапропелитов характерно преобладание CH_3 , CH_2 групп, алифатических эфиров, а для гумитов – связи $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец ароматических УВ и их производных.

Для исследования ОВ методом ИК-спектроскопии как правило выделяют кероген из породы, при этом зольность не должна превышать 15% [37]. Связано это с тем, что минеральные компоненты также могут иметь полосы поглощения в исследуемой инфракрасной области и перекрывать или накладываться на полосы поглощения ОВ. При этом само выделение керогена является трудоемким и продолжительным процессом с использованием органических растворителей и неорганических кислот [16, 35, 43].

Исследование твердых веществ во многом определяется их физическими свойствами. В традиционной ИК-спектроскопии в режиме пропускания для разбавления твердых проб применяют метод прессования таблеток с прозрачной в ИК-диапазоне матрицей, например, бромидом калия. Для исследования поверхностей регистрацию ИК-спектров проводят в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Однако спектры, записанные в этом режиме, всегда отличаются низким отношением сигнал/шум и низкой интенсивностью полос поглощения, т.к. по условиям применения метода поверхность образца должна быть идеально гладкой и хорошо отражать излучение. Метод диффузного отражения, наоборот, регистрирует диффузно-отраженное излучение, поэтому образец должен обладать шероховатой поверхностью для получения разрешенных и интенсивных полос поглощений.

Стандартная методика исследования керогена [37] основана на прессовании образца с бромидом калия или на использовании суспензии образца в вазелиновом масле. Концентрация керогена в таблетке составляет около 0.35%, ее толщина 1 мм, а длительность измельчения образца в отсутствие бромида калия не менее часа, в присутствии KBr – 5-10 мин. Наиболее информативные участки ИК-спектров приведены в таблице 1. С их помощью

Таблица 1 – Основные характеристические частоты колебаний различных группировок и связей в ИК-спектрах углеродистой части рассеянного органического вещества, по Г.Ф. Григорьевой и др. [37]

Частота, см ⁻¹	Тип связи или группировки	Возможный тип исходного соединения
720	C–C-цепи	Возможно, парафиновые цепи
760-780 820-840 880-890	Деформационные C–H	Алкилзамещенные ароматического ядра, сопряженные и конденсированные кольца
920, 960	Деформационные C–H	Замещенные ароматического ядра, гетероциклы, циклопарафины
1050-1060	C=N	Гетероциклы
1020-1080	$\begin{array}{c} \text{--S=O} \\ \text{=S=O} \\ \text{R-S} \diagdown \text{C=S} \\ \text{R-S} \diagup \\ \text{R-S} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \\ \text{C=S} \end{array}$	Сернистые соединения (сульфиды, тиокетоны, тиоэфиры, сульфоновые кислоты)
1130-1180 1160-1200 1010-1200 1212-1234	$\begin{array}{c} \text{--O--SO}_2 \\ \text{R-S} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \text{O--R} \end{array} \\ \text{Валентные C--O, =C--O--} \end{array}$	Сернистые соединения (сульфиды, сложные тиоэфиры, дитиоэфиры, сульфоновые кислоты). Циклические и простые эфирные соединения (область в присутствии кислородных соединений более характерна для ароматических и непредельных простых эфиров)
1020-1220	$\begin{array}{c} \text{N--H} \\ \text{Группы CH}_2\text{=NH}_2, \text{=CH--NH}_2, \text{≡C--} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Алифатические амины (первичные, вторичные, третичные)
Сплошная 1020-1380	C–O–C	Кислородсодержащие соединения (кислоты, альдегиды, эфиры простые)
	$\begin{array}{c} \text{N--O} \\ \text{C--N} \end{array}$	Гетероциклические азот- и кислородсодержащие
1020-1380	$\begin{array}{c} \text{--S=O} \\ \text{=S=O} \end{array}$	Различные сернистые (сульфиды, сульфоновые кислоты и др.)

Частота, см ⁻¹	Тип связи или группировки	Возможный тип исходного соединения
1150-1440	(RO)–SO ₂ R ₁ –O–SO ₂ –R ₂	Ковалентные сульфонаты, ковалентные сульфаты
1225-1300 1520-1655	N–O	Гетероорганические соединения (гетероциклы)
1380	C–H, CH ₃ -групп	Все типы соединений (изоалканов, циклопарафинов, алкилзамещенных и т.д.)
1460-1480	C–H, CH ₂ -групп	Все типы соединений (алканов, изоалканов, циклопарафинов, кислот, эфиров и т.д.)
1530-1580	C=O, C=N	Гетероциклические (типа фурана, пиррола и др.). Сопряженное положение колец
1600-1620	Валентные C=C	Ароматические кольца. Интенсивность полосы возрастает при сопряжении колец с карбонильными группировками
1590-1650	N–H	Аминогруппы (первичные, вторичные, третичные)
1650-1680	Валентные C=C	Многоядерные ароматические соединения
1680-1720	C–O	Сопряжение C=O с кольцом
1700-1745	C=O	Кислородосодержащие группировки (кислотные, альдегидные, кетонные эфирные)
2830-2860	C–H, CH ₂ =N–CH ₃ –N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Метиленовые группировки. Ароматические и алифатические амины
2960	CH ₂ , CH ₃	Признаки <i>изо</i> - и <i>н</i> -алканов, циклопарафинов
Сплошная 2500-3500	C–H, CH ₂ , CH ₃ , –OH	Признаки присутствия алифатических структур, спиртовых группировок
3070	=C–H	Ароматические связи
3200	N–H	Первичные амиды
3450	OH	Спиртовая группа, фенольные и карбоксильные гидроксилы

авторы [37] различали тип керогена, представленного в породе, а также оценивали его зрелость при сравнении образцов по интенсивности полос поглощения, характеризующих ароматические фрагменты ОВ.

Баженовской свите посвящены многочисленные исследования, т.к. она является главным источником нефтяных месторождений Западной Сибири, содержащие огромное количество ОВ в виде керогена [44]. Исследованиями высокоуглеродистых отложений баженовской свиты, в т.ч. анализом структурно-группового состава керогена спектроскопическими методами, долгое время занимался коллектив ученых под руководством А.Э. Конторовича [45-51]. Метод ИК-спектроскопии они применяли для анализа соотношения алифатических и ароматических групп в образцах отдельно выделенного керогена, содержащего ОВ различной зрелости. Например, в работе [48] при анализе 139 образцов керогена установлена постепенная карбонизация его состава от верхне- до нижнеюрских отложений. А именно, структурно-групповой состав керогена меняется в сторону увеличения доли ароматических фрагментов ОВ и уменьшения алифатических фрагментов и кислородосодержащих групп.

В исследовании авторы [52] рассчитали спектральные коэффициенты для количественной оценки роли ароматических и кислородосодержащих структур ($K_1 = D_{1600}/D_{1465}$ и $K_2 = D_{1700}/D_{1600}$), отражающие соответственно относительное содержание конденсированных ароматических и алифатических структур и сложных эфиров в керогенах. По данным авторов, кероген нижнеюрских отложений характеризуется повышенным вкладом ароматических групп и низким содержанием алифатических структур, а ОВ достигло высокой степени зрелости (градации MC_2-AC). Среднеюрские керогены характеризуются более высокой, по сравнению с нижнеюрскими отложениями, концентрацией алифатических групп и пониженным относительным содержанием ароматических структур. По структурно-групповому составу кероген верхнеюрских отложений характеризуется повышенным содержанием алифатических групп и пониженным содержанием ароматических структур.

Как правило, исследования керогена представляют собой использование комплекса методов, среди которых наиболее часто встречается программируемый пиролиз, ЯМР-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и другие. Предметом изучения

являются эволюция керогена и порового пространства во время термического воздействия [53-62].

В работе [59] авторы изучали химические и структурные характеристики отдельно выделенного керогена, т.е. в отсутствие минеральной матрицы, при термическом воздействии. При комплексном исследовании обнаружено, что при повышении температуры количество алифатических и карбонильных групп ОВ в образцах керогена уменьшается, а содержание ароматических структур ОВ увеличивалось. На ИК-спектрах при повышении температуры керогена наблюдали уменьшение полос поглощения в области $2920-2850\text{ см}^{-1}$ (валентные С–Н колебания алифатических фрагментов), и увеличение в области 1610 см^{-1} (валентные С=C колебания ароматических колец) и $750-870\text{ см}^{-1}$ (валентные С–Н колебания ароматических фрагментов). Потеря алифатических групп и увеличение степени ароматичности (от 46.9 до 94.7%) влияет на микропористость образцов керогена: размер ароматического кластера варьировался от 10 (при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 38 (при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) атомов. Микропоры, образовавшиеся при 500°C , более доступны для мелкогазового CO_2 , чем для крупноразмерных молекул бензола и фенантрена. Адсорбция CO_2 подтверждает механизм заполнения микропор и, соответственно, эффект молекулярного сита в структуре керогена.

ИК-спектроскопия позволила определить химический состав керогенов до и после термического воздействия: до 300°C ОВ представлено полосами поглощения валентных связей С–Н ($2850, 2920\text{ см}^{-1}$) алифатических фрагментов; выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ химическая структура твердых остатков начинает меняться [56]. Количество гидроксильных и алифатических углеводородов значительно уменьшается, указывая на начало разложения керогена. Интенсивность полосы поглощения колебания связей С=C ароматических колец (1620 см^{-1}) сначала уменьшается, но при более высоких температурах увеличивается, обозначая рост ароматических структур. При нагреве выше 500°C происходят изменения в минеральной матрице: уменьшение интенсивности полос поглощения катиона аммония при 1430 см^{-1} , связанное с высвобождением NH_4^+ ; оптическая плотность полос поглощения при $1460, 873, 717$ и 694 см^{-1} также снижается, что связано с разложением карбонатных минералов. Интенсивность нескольких полос поглощения глинистых минералов, например, при $3700, 3630$ и 526 см^{-1} , постепенно снижается при нагреве образцов до 450°C и их обнаружение становится затруднительным.

В исследовании [60] проводили анализ изменений в ИК-спектрах керогена из позднедевонских доманикитов, происходящих при его созревании в природных условиях и при искусственном повышении зрелости. В качестве показателей зрелости рассчитывали соотношения оптических плотностей полос поглощения функциональных групп, характеризующие алифатические и ароматических фрагменты керогена, и сравнивали с показателем T_{\max} .

В работе [54] с использованием методов ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции выявлена зависимость структуры (графитовая и неграфитовая) углеродных компонентов от состава исходного керогена и степени его преобразованности.

Методом ИК-спектроскопии по наличию полос поглощения в области 3300 и 2800 см^{-1} установили склонность керогена III к образованию газообразных УВ [61].

Смешивание ОВ и минерального вещества в породах происходит даже на субмикроскопическом уровне [55], что оказывает влияние на удержание УВ минеральной матрицей во время пиролиза. Так, анализ методом ИК-спектроскопии показал наличие полос поглощения, характеризующих функциональные группы ОВ, а также каолинита, кварца и карбонатов в исследуемых образцах. Для некоторых образцов пород, имеющих высокие значения параметра ТОС $\sim 22.3\%$, в ИК-спектрах наблюдали слабые полосы поглощения в области 2920–2850 см^{-1} и отсутствие полос поглощения деформационных колебаний С–Н алифатических фрагментов в интервале 1446 и 1375 см^{-1} , что указывает на уменьшение количества алифатических структур ОВ в образцах с высоким ТОС.

Результаты ИК-спектроскопии керогена в работе [62] показывают, что сланцевые породы с преобладанием ламальгинита богаты жирными кислотами с длинными цепочками с большим количеством карбонильных связей (С=О). А вот сланцы с телалгинитом содержат меньше жирных кислот и больше ароматических соединений.

Авторы [63] применили метод ИК-спектроскопии с расчетом ИК-индексов для характеристики образцов керогена II типа различной степени зрелости (T_{\max} 438–541°C) из морских карбонатов. Авторы применили режим диффузного отражения с Фурье преобразованием (DRIFT) и показали потенциал ИК-спектроскопии как вспомогательного метода органической геохимии.

Другие авторы [64, 65] отметили, что большинство исследований керогена сосредоточены на описании его происхождения и эволюции по результатам программируемого пиролиза. Методом ИК-спектроскопии как правило рассчитывают

некоторые индексы, характеризующие структурно-групповой состав ОВ: фактор А и фактор С, а также отношение метиленовых групп (CH_2) к метильным (CH_3). Однако этот подход применяют в основном к анализу пород, богатых углем и глиной, но не к известнякам. Исследователи [64, 65] выделили несколько областей ИК-спектра, в которых можно обнаружить зависимость интенсивности полосы от степени зрелости керогена:

- 1) Область 1700-1900 cm^{-1} – полосы поглощения, относящиеся к кислородсодержащим связям О–Н и О–R, указывающие на окислительные условия формирования керогена в исследуемом регионе. Кроме того, интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1037 cm^{-1} , соответствующая С–О–С связям в эфирах, наблюдается только в образцах высокой зрелости (T_{max} 488-541°C).
- 2) Полосы алифатических фрагментов в областях 3000-2800 и 1500-1350 cm^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей С–Н. Интенсивность полос поглощения уменьшается с увеличением степени зрелости: алифатические полосы более выражены в образцах с $T_{\text{max}} < 450^\circ\text{C}$ и становятся практически незаметными в перезрелых образцах ($T_{\text{max}} > 480^\circ\text{C}$).
- 3) Полосы колебаний связей ароматических фрагментов (3050, 1604, 900-700 и 682-641 cm^{-1}) более выражены в образцах с высокой степенью зрелости ($T_{\text{max}} \sim 500^\circ\text{C}$).
- 4) Область 1315-1122 cm^{-1} , соответствующая алифатическим связям С–С в кетонах и сложных эфирах, которые, безусловно, подвержены термическому крекингу: интенсивные полосы наблюдали в зрелых образцах (T_{max} 438-442°C); в перезрелых образцах (T_{max} 438–541°C) интенсивность полос намного ниже.

В работах [64, 65] также представлены количественные расчеты факторов, предложенные авторами [66] как ИК-аналоги соотношений Н/С и О/С на диаграммах ван Кревелена. В работе [63] их также рассчитывали для исследуемых образцов, но для расчета использовали интегральные интенсивности, а не оптические плотности, как было принято ранее. Фактор А отражает отношение интенсивности полос поглощения алифатических CH_2 и CH_3 групп к интенсивностям полос ароматических С=С колебаний, а фактор С – отношение сигналов карбонильной группы С=О к сигналам ароматических С=С связей: $A = [(S_{2953} + S_{2923} + S_{2856}) / (S_{2953} + S_{2923} + S_{2856} + S_{1604})]$; $C = [S_{1700} / (S_{1700} + S_{1604})]$, где S_x – интегральная интенсивность при определённом волновом числе x. Авторы

наблюдали уменьшение значений этих факторов с увеличением зрелости образцов. Однако для перезрелых образцов они не рассчитаны, т.к. полосы поглощения в интервале 3200-2500 см^{-1} имели низкую интенсивность и разрешение.

Для определения органических фрагментов в керогене в работе [64] предложены индексы: $ACSI_1 = S_{2920}/S_{1460}$; $ACSI_2 = S_{2860}/S_{1380}$; $ACSI_3 = S_{2920}/S_{1380}$. Авторы [64] показали, что несмотря на отсутствие непосредственной связи этих индексов с термической зрелостью образца, они хорошо согласуются со значениями, характеризующими термическую зрелость (в пределах от 0.4 до 1.5% R_o). Авторами [64] в классификацию не включен кероген типа II из морских карбонатов, а также не были проанализированы перезрелые образцы ($T_{\text{max}} > 480^\circ\text{C}$). В работе [63] зрелые образцы показывали самые высокие значения (~ 0.5 , ~ 0.6 и ~ 1.1 индексов ACSI соответственно), что свидетельствует о более длинных алифатических цепях. Более короткие алифатические цепи предположительно характеризуются более низкими индексами ACSI в перезрелых образцах ($ACSI_1 \sim 0.1$, $ACSI_2 \sim 0.2$ и $ACSI_3 \sim 1.3$).

Индексы ароматичности использовали для оценки относительной термической зрелости образцов керогена [65]. Эти индексы (AR2.1, AR2.2 и AR2.3) рассчитывают как отношение площади под кривой для полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ с максимумом при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ (ароматические группы) к площади под кривыми для полос поглощения при 3000-2800, 1453 и 1375 см^{-1} или их сумме (алифатические группы ОВ): $AR2.1 = S_{1600}/(S_{2953} + S_{2923} + S_{2856})$; $AR2.2 = S_{1600}/S_{1453}$; $AR2.3 = S_{1600}/S_{1375}$. Показано, что эти индексы увеличиваются с увеличением термической зрелости керогена.

Авторы [63] предложили новый индекс АП (для керогена типа II), который характеризует алифатичность, и продемонстрировали ее снижение с увеличением термической зрелости образцов керогена: $АП = (S_{2953} + S_{2923} + S_{2856})/S_{[700,900]}$. Отмечается, что неопределенность рассчитанных индексов алифатичности АП менее 5%. Расчет погрешности, предлагаемый авторами данного исследования [63], позволит согласовать ИК-индексы на международном уровне.

Некоторые работы [67, 68] посвящены исследованию углей – продуктов преобразования керогена III типа или «угольного керогена» [36]. Образцы углей представляют собой зрелое ОВ с высоким содержанием ароматических групп и интенсивными полосами поглощения в областях 3100-3000 см^{-1} и 1600 см^{-1} .

Исследование деминерализованных углей методом ИК-спектроскопии [67], показало, что минеральные компоненты, присутствующие в их составе в виде силикатов, глинистых минералов и карбонатов, ограничивают разрешающую способность метода в диапазоне до 970 см^{-1} , т.к. полосы поглощения их функциональных групп накладываются на линии ОВ угля. Данная область содержит полосы колебаний ряда групп ароматического, алифатического и нафтенового строения. Обработка углей минеральными кислотами, такими как соляная и плавиковая, приводит к снижению зольности в 5-8 раз. Это, в свою очередь, приводит к увеличению содержания условного ОВ в деминерализованных пробах и увеличению оптической плотности полос поглощения во всем диапазоне исследования, что позволяет надежно их идентифицировать.

В работе [68] авторы помимо степени ароматичности ОВ в образцах угля, определяли содержание карбоксильных $-\text{COOH}$ групп методом ИК-спектроскопии. Параллельно проводили химический анализ ионообменным методом с ацетатом кальция, в котором измельченный в порошок уголь, предварительно обработанный соляной кислотой, помещали в колбу с раствором ацетата кальция и встряхивали в течение нескольких суток. После фильтрат титровали стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина и находили содержание $-\text{COOH}$ групп в образце.

При изучении спектров образцов угля авторов интересовали следующие области в инфракрасном диапазоне:

$3750\text{-}3550\text{ см}^{-1}$ – О–Н кристаллизационной воды в глинистых минералах;

$3100\text{-}2750\text{ см}^{-1}$ – С–Н ароматических и алифатических фрагментов;

$1800\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ – С=О ($-\text{COOH}$, сложноэфирные, кетонные группы и т.д.), а также С=C ароматического кольца.

Калибровочная кривая, построенная с использованием площади полосы поглощения, соответствующей колебаниям COOH -группы нескольких кислот и/или нескольких COOH -групп в структуре одной молекулы, показала, что полученные молярные коэффициенты поглощения ощутимо не отличаются, предполагая, что ароматические COOH -группы дают примерно одинаковые коэффициенты молярного поглощения независимо от строения молекулы. Среднее значение этих молярных коэффициентов поглощения составило $9,5 \cdot 10^4\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Содержание COOH -групп, рассчитанное методом ИК-спектроскопии, хорошо коррелировало с результатами,

полученными методом титрования ($R^2 = 0.83$), что демонстрировало возможность использования ИК-спектроскопии для полуколичественной оценки содержания карбоксильных групп в углях. Также авторы [68] показали хорошую корреляцию отношения площадей полос поглощения ароматических C–H ($3100-2990 \text{ см}^{-1}$) и алифатических C–H ($2990-2750 \text{ см}^{-1}$) связей с долей ароматического углерода, которая получена методом твердотельного ^{13}C ЯМР ($R^2 = 0.82$). Содержание золы, по мнению авторов, можно приблизительно оценить с использованием полосы поглощения кристаллизационной воды в ИК-спектре [68]. Площадь полосы поглощения при 3620 см^{-1} хорошо коррелирует с зольностью угля, т.к. вода является компонентом глинистых минералов.

Исследование керогена является сложной и длительной задачей, в основном по причине необходимости его выделения из объектов исследования. ИК-спектроскопия позволяет установить состав пород в геологических объектах (нефтяных сланцев, кернов и т.д.) по наличию функциональных групп минералов и ОВ [9, 11, 14, 69-71]. Поэтому более перспективным подходом является экспрессная оценка содержания ОВ *in situ* (на месте) и без трудоемкой и длительной пробоподготовки.

В работе [72] авторы исследовали состав образцов сланцевых пород палеозоя (силурийского и каменноугольного периода) методами ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT), термическими методами ТГА и ДСК, а также PCA и пиролизом по методу Рок-Эвал.

Исследованные образцы богаты глинистыми минералами, а также содержат небольшое количество ОВ. Среди минералов по характерным полосам поглощения обнаружены: кварц, мусковит, хлорит, каолинит, полевые шпаты, кальцит и доломит (таблица 2). Обнаружение пирита невозможно, так как его полосы Fe–S поглощают около 400 см^{-1} . Количественное определение состава сланцев затруднено перекрытием ИК-полос и почти идентичными спектрами многих компонентов.

Авторы исследования указывают на то, что в режиме DRIFT высокочастотные полосы обычно более информативны в отношении обнаружения ароматических и алифатических полос в исследуемых породах по сравнению с другими методами ИК-спектроскопии (например, НПВО).

Таблица 2 – Полосы поглощения минералов и ОВ [72]

Волновое число, см ⁻¹	Интерпретация
<i>Минералы</i>	
3697 (и сопутствующие 3696, 3652, 3620)	валентным полосам О–Н в каолините
3627	валентным полосам О–Н в мусковите
3650, 3560 и 3420	уширение полос О–Н указывает на наличие хлоритов
3425 или 3370	валентным полосам О–Н, межслойная вода из глинистых минералов или влага в порах
1640	деформационные колебания Н–О–Н комплекса глина-вода
1435 1450	валентные колебания CO ₃ ²⁻ в карбонатных минералах (кальцит и доломит соответственно)
1865 и 1800	полосы обертонов силикатных минералов, в основном каолинита
1030	валентных колебаний Si–O
930	деформационных колебаний Al–Al–OH
800, 780	валентных колебаний Si–O кварца
530	Al–O–Si
480	Si–O–Si
~880	деформационные колебания карбонатов
1190, 1160 и 1105	деформационные колебания пирита
<i>Органическое вещество</i>	
2848	валентные симметричные колебания CH ₂ алифатических УВ
2865	валентные симметричные колебания CH ₃ алифатических УВ
2886	валентные симметричные колебания CH ₃ алифатических УВ
2923	валентные асимметричные колебания CH ₂ алифатических УВ
2950	валентные асимметричные колебания CH ₃ алифатических УВ
3100-3000	валентные С–Н ароматических групп
1640	валентные С=C ароматических и олефиновых УВ (могут перекрываться обертонами каолинитов и комплексными колебаниями глины и воды)
1450	деформационные колебаний С–Н алифатических и ароматических УВ (могут перекрываться колебания карбонатных минералов)

Пример оценки содержания ОВ по алифатическим фрагментам в керогене без его выделения из породы продемонстрирован еще в 80-х годах прошлого века [73]. Карбонатные породы имеют две полосы поглощения в области 3100-2400 см⁻¹: 2500 и 2900 см⁻¹ – карбонатные обертоны, последние вносят вклад в расчет площади полосы С–Н связей. Для определения площади полосы поглощения, относящейся к С–Н колебаниям ОВ в породе, авторы рассчитывали разность площадей полос в области 3000-2700 см⁻¹,

найденных для породы, содержащей кероген, и для образца стандартного минерала, например, кальцита CaCO_3 . Полученные значения концентрации хорошо коррелировали с нефтяным потенциалом пород (параметром S_2 , полученным методом пиролиза Рок-Эвал).

Еще один пример определения УВ для оценки потенциала нефтяных сланцев методом ИК-спектроскопии приведен в работе [74]. Калибровочные смеси готовили из горючего сланца и стандарта вакуумного газойля (VGO), содержащего УВ C_{12} - C_{35} . ИК-спектры регистрировали в двух режимах: на пропускание (в таблетках бромиды калия с содержанием $\sim 2\%$) и диффузного отражения (DRIFT). Калибровочную кривую строили как зависимость площади полосы поглощения в диапазоне от 3000 до 2775 см^{-1} от процентного содержания VGO. При этом коэффициенты корреляции составили более 0.94 . Авторы также отметили, что в ИК-спектрах присутствовали все ранее описанные полосы поглощения [75], характеризующие как кероген, так и минералы, входящие в состав горючего сланца, отмечая, что полоса поглощения при 1865 см^{-1} может соответствовать обертопу или комбинированной полосе силикатного минерала, а полосы с низким разрешением при 1150 и 1110 см^{-1} – пириту.

В 2013 году авторы [76] опубликовали работу, в которой представили результаты исследований горючего сланца комплексом физико-химических методов анализа для разработки прогнозных моделей и оценки важных органических геохимических параметров: ИК-спектроскопии, анализа общего органического углерода (ТОС) методом сжигания и программируемого пиролиза Рок-Эвал. ИК-спектры, ТОС и пиролитические параметры Рок-Эвал (S_1 , S_2 , S_3 и др.) были получены для ряда пород (горючих сланцев) и нескольких образцов горючего сланца, подвергшихся пиролизу. Исследования методом ИК-спектроскопии проводили в режиме НПВО, преимущества которого заключаются в возможности работы с очень небольшими объемами проб и их нетрудоемкой подготовкой (измельчение образцов в шаровой мельнице). Сущность исследования [76] заключается в обучении программы сравнивать и находить закономерности между спектральными данными и пиролитическими параметрами 29 образцов горючего сланца с целью проведения в дальнейшем экспрессной оценки в полевых исследованиях. Использовали интегральную интенсивность полос валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп алифатических фрагментов (3000 - 2750 см^{-1}) для их корреляции с S_1 , S_2 , ТОС и HI, а валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ карбонильных групп (широкая полоса поглощения в области

1700 cm^{-1}) и валентных колебаний O–H карбоксильных кислот (широкая полоса поглощения в области 3000-2500 cm^{-1}) для корреляции с S_3 и OI. Было показано, что прогностическая способность модели менялась для различных пиролитических параметров (S_1 , S_2 , S_3 , TOC). Так ошибка корреляции интенсивности полос с параметрами S_1 и S_2 составляла от 20 до 30% для большинства образцов, с TOC – от 10 до 20%, а с S_3 – от 10 до 50%. Следовательно, авторы [76] показали, что ИК-спектроскопия в сочетании с многомерным хемометрическим анализом является перспективным методом для полуколичественного определения содержания керогена и быстрой оценки геохимических свойств, используемых для оценки нефтяных ресурсов и генерационного потенциала горючих сланцев. При этом авторы отмечают, что этот подход также может быть применим к другим традиционным и нетрадиционным ресурсам УВ.

Исследование [70] показало, что метод ИК-спектроскопии также можно использовать в анализе нефтяных сланцев в сочетании с моделированием PCA (метод главных компонент) и PLSR (метод наименьших квадратов) для оценки параметров, полученных с помощью пиролиза Рок-Эвал.

В работе [77] была представлена методика количественного анализа минералов и керогена горючих сланцах методом ИК-спектроскопии в режиме НПВО. В отличие от других способов регистрации ИК-спектров (диффузного отражения или пропускания), НПВО не требует продолжительной и трудоемкой пробоподготовки, а только измельчения образца. Авторы исследования приготовили 54 образца с различными сочетаниями и содержаниями исследуемых минералов и по интенсивностям полос поглощения функциональных групп основных минералов и керогена построили методом PCA многомерные хемометрические модели, названные в работе калибровочными моделями. Верхний и нижний пределы массового содержания минералов были выбраны так, чтобы отражать средние диапазоны составов, обычно встречающиеся в исследованных образцах горючих сланцев. При этом исследователи отказались от применения шаровой мельницы в пользу ручного измельчения (с использованием ступки и пестика), т.к. интенсивное измельчение может вызывать полиморфные преобразования таких минералов как доусонит, нахколит, кварц, доломит, алабит, иллит и анальцит. Полученные калибровочные модели имели коэффициент детерминации (R^2) 0.9, а среднеквадратическую ошибку калибровки и среднеквадратическую ошибку прогнозирования около 1. Практически для всех минералов наблюдалось хорошее

соответствие измеренных и заданных значений (с отклонениями менее 2%). Добавление керогена в смесь образцов приводило к увеличению количества главных компонентов в моделях, которые все равно демонстрировали хорошие возможности калибровки и прогнозирования содержания керогена. Также отмечается, что добавление керогена по-разному влияет на модели: добавление керогена фактически не изменяет модель доусонита, однако на модели доломита и кварца оказывает значительное влияние. Этот аналитический метод обеспечивает быстрый и недорогой метод анализа сложных образцов, таких как горючий сланец, на месте и в лабораторных условиях.

1.2 ИК-микроскопия

В отличие от ИК-спектроскопии, ИК-микроскопия используется сравнительно недавно (первые публикации в 1980-х годах) и не требует измельчения и разрушения образцов, которые часто ограничены по количеству, поэтому его относят к неразрушающим методам анализа. Кроме того, методом ИК-микроскопии проводят локальные измерения неоднородных по составу объектов, например, глинистых пород, в т.ч. для изучения содержания ОВ. Также ИК-микроскопия позволяет исследовать образцы в малых количествах, небольших размеров и/или неоднородных [78]. Так, ИК-микроскопия нашла себе применение в исследовании древних органических остатков таких как хитинозои [79].

Авторы и разработчики технологии CSIRO HyLogger™ (Австралия) [80-82] одними из первых применили в 2010 году метод ИК-микроскопии в анализе геологических объектов, в т.ч. содержащие кероген, в качестве неразрушающего спектроскопического анализа минералов с высоким разрешением в ближнем инфракрасном диапазоне и видимой области спектра. Группа исследователей [83, 84] использовала ИК-микроскопию для исследования структурно-группового состава углей, битумов и др. в породах, содержащих урановые минералы.

В период 2012-2015 гг. проведена серия работ [85-88] по применению метода ИК-микроскопии в исследовании структурно-группового состава различных типов углей, керогена, нефтяных сланцев, а также разработке методики количественного определения глинистых, карбонатных минералов, кварца и органического вещества (керогена). Для идентификации полос в ИК-спектрах авторы использовали следующие диапазоны колебаний связей функциональных групп, отнесенных к ОВ [85]: 3300 см^{-1} – валентные

колебания О–Н группы; 3100-3000 см^{-1} – валентные колебания СН_x ароматических фрагментов; 3000-2800 см^{-1} – валентные колебания СН_x алифатических фрагментов; 1800–1650 см^{-1} – колебания кислородосодержащих групп (О–Н, С=О, С–О–С и др.); 1650-1550 см^{-1} – валентные колебания связи С=С ароматического кольца; 900-700 см^{-1} – внеплоскостные деформационные колебания С–Н в ароматических фрагментах. По сравнению с ИК-спектрами пропускания, спектры отражения более чувствительны и имеют интенсивные полосы в области 900-700 см^{-1} , в которой присутствуют полосы минеральных компонентов в традиционных спектрах пропускания. Для полуколичественной оценки авторы использовали индексы, характеризующие степень ароматичности, алифатичности и разветвленности химической структуры ОВ (таблица 3).

Таблица 3 – Полуколичественные индексы (соотношения площадей полос поглощения) для оценки структуры ОВ методом ИК-спектроскопии [85]

Полуколичественный индекс	Расчет индекса	Область связей, см^{-1}
Ароматичность 1	валентные СН_{ar} / валентные СН_{al}	(3000-3100)/(2800-3000)
Ароматичность 2	деформационные СН_{ar} / валентные СН_{al}	(700-900)/(2800-3000)
Степень конденсации ароматических колец 1	валентные СН_{ar} / валентные С=С	(3000-3100)/1600
Степень конденсации ароматических колец 2	деформационные СН_{ar} / валентные С=С	(700-900)/1600
Длина цепи	$\text{СН}_2/\text{СН}_3$	(2900-2940)/(2940-3000)
Фактор А	валентные СН_{al} / (валентные СН_{al} + валентные С=С)	(2800-3000)/[(2800-3000)+1600]
Фактор С	С=О / (С=О + С=С)	(1650-1800)/[(1650-1800)+1600]

С увеличением зрелости образцов угля спектры пропускания демонстрируют увеличение индексов ароматичности и степени конденсации ароматических колец, тогда как индексы длины алифатической цепи и фактор С уменьшаются. Однако в высокоранговых углях ($R_o > 1.50\%$) тенденции этих полуколичественных ИК-соотношений трудно проследить, т.к. полосы поглощения менее интенсивны и плохо разрешены и возрастает погрешность расчетов площади полос.

Авторы [85] показали на примере образцов угля преимущества ИК-микроскопии по сравнению с традиционным методом ИК-спектроскопии (в режиме пропускания):

возможности локального анализа поверхности образца с высоким разрешением для исследования неоднородности химического состава и распределения ОВ. При этом важно также обнаружение неоднородности структурно-группового состава ОВ на участках поверхности образца с оптически однородной текстурой и отражательной способностью. Такие исследования помогут объяснить, почему образцы угля одной и той же степени зрелости иногда ведут себя по-разному в процессах переработки угля и образования УВ.

Применение метода ИК-микроскопии может быть распространено и на породы, содержащие кероген, например, нефтяные сланцы. Так, в работе [86] коллектив авторов представил результаты исследования неоднородности структурно-группового состава ОВ и минералов четырех образцов глинистого сланца методом ИК-микроскопии в режиме отражения. Регистрировали ИК-спектры на области с разрешением 50×50 мкм в спектральном диапазоне $4000-650 \text{ см}^{-1}$. Карбонаты определяли, используя интегральную интенсивность полосы поглощения от 1630 до 1370 см^{-1} , тогда как глины (включая полевошпат) – используя высоту полосы поглощения при 1065 см^{-1} , кварц – высота полосы поглощения при 1351 см^{-1} , а кероген – интегральная интенсивность полосы поглощения валентных колебаний связей C–H_x алифатических фрагментов в области $3000-2800 \text{ см}^{-1}$.

Как показали авторы [86], найденное содержание ОВ хорошо согласуется с показателем ТОС, найденным методом сжигания. Полосы колебаний ароматических фрагментов керогена не использовали для анализа и последующего цветного картирования вследствие их низкой интенсивности, а также перекрывания с полосами поглощения минералов. Полученные в работе цветные карты распределения керогена в сланцах методом ИК-микроскопии были обработаны в программном продукте анализа изображений (ImageJ) для полуколичественного определения керогена. Авторами была показана хорошая корреляция между ТОС и содержанием керогена с разной степенью зрелости ОВ. Также было показано, что содержание минералов, найденное методом ИК-микроскопией с использованием цветного картирования поверхности и последующей обработкой изображений, хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного метода анализа измельченных пород. Авторы предложили использовать ИК-микроскопию в качестве надежного метода анализа сланцевых пород для полуколичественного определения минералогического состава и керогена. По сравнению с валовыми методами анализа точность полуколичественного определения керогена

методом ИК-микроскопии с использованием цветного картирования ниже, однако, этот метод дает информацию не только о химическом составе керогена, но и о его распределении на поверхности образца с возможностью визуализации.

В работе [87] этот же коллектив авторов представил способ количественного определения керогена как методом ИК-спектроскопии (на пропускание в таблетках бромида калия), так и методом ИК-микроскопии (в режиме отражения) на модельных смесях минералов и керогена. Изучение ИК-спектров искусственно приготовленных многокомпонентных смесей в работе [87] позволило подтвердить правильность определения минералов и керогена в образцах сланцевых пород методом калибровочных зависимостей. Для регистрации ИК-спектров в режиме пропускания эталонные минералы / кероген / образец сланца сначала измельчали во влажном состоянии, высушивали при 110°C и готовили таблетки из смеси компонента с бромидом калия (300 мг). При этом разбавление образцов до 0.67 масс. % в таблетке KBr гарантировало, что полосы поглощения находятся в линейной области закона Бугера-Ламберта и прессовали под давлением. Авторы [87] идентифицировали полосы поглощения функциональных групп эталонных минералов и керогена. Так, карбонаты характеризуются интенсивными полосами поглощения в области 1500-1400 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей ионов CO_3^{2-} . ИК-спектры силикатных пород характеризуются валентными и деформационными колебаниями Si-O в областях 1200-800 см^{-1} и 600-400 см^{-1} . Полоса поглощения 798-780 см^{-1} обусловлена межтетраэдрическими мостиковыми связями Si-O-Si в кварце. Филлосиликаты (силикаты со слоистой структурой) различали от кварца по присутствию валентных колебаний O-H в области 3750-3400 см^{-1} . Кероген характеризовали полосами в области 1800-1000 см^{-1} (валентные колебания C=O, C=C связей) и 3000-2800 см^{-1} (валентные C-H связи алифатических фрагментов). Были рассчитаны относительные погрешности (менее 4 масс. %) определения отдельных минералов, относящихся к одной группе (например, кальцит/доломит, хлорит/иллит/сметит и т.д.). В целом авторы [87] отмечают, что глинистые минералы, кварц, карбонаты и кероген имеют характерные полосы в ИК-спектрах, которые обычно изолированы и хорошо разрешены, что позволяет не только устанавливать минералогический состав и структурно-групповой состав керогена, но и проводить их определение в сланцах. При этом авторы предложили исключить область 4000-3000 см^{-1} , т.к. в некоторых образцах трудно учесть влияние гидроксильных O-H групп. Результаты

анализа пяти образцов природного сланца, полученные предложенным методом ИК-спектроскопии модельных смесей эталонных минералов и керогена, хорошо согласуются (относительная погрешность 11-16%) с результатами, полученными традиционными методами РСА, элементного анализа и ТОС.

Для разработки количественной методики определения керогена и минералов методом ИК-микроскопии авторы [87] регистрировали ИК-спектры отражения стандартных образцов и керогена в более чем пяти точках с последующим усреднением результатов для построения предсказательной модели. В ИК-спектрах, полученных методом ИК-микроскопии, двойные полосы поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям С–Н алифатических фрагментов керогена. В спектрах отражения наблюдали меньшую интенсивность полос поглощения гидроксильных групп, что позволило использовать весь спектр $4000-650\text{ см}^{-1}$ для количественного анализа. Результаты исследования трех образцов сланца хорошо согласуются (1.3-5.1%) с предсказанными по модели. При этом суммарное содержание минералов и керогена в образцах сланца фактически достигало 80% (в идеале 100%), т.к. в предсказательной модели не учитывали незначительные содержания таких минералов, как пирит или фосфатов. Таким образом, авторы [87] показали возможность применения ИК-микроскопии для количественного определения минералов и керогена с высоким разрешением, что позволяет исключить этап пробоподготовки образца по сравнению с традиционным методом ИК-спектроскопии на пропускание.

Авторы исследования [89] представили подход к определению минералогического состава и общего органического углерода, включающий многомерный анализ и ИК-микроскопию в сравнении с РСА и анализом общего органического углерода (ТОС) методом сжигания. Прогнозируемые значения ТОС рассчитывали с использованием спектральных областей $3000-2800$ и $1600-1100\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям С–Н связей алифатических и С=C ароматических структур соответственно. Для определения минералогического состава использовали весь спектральный диапазон $4000-400\text{ см}^{-1}$. Относительная погрешность определения минералов по сравнению с РСА составила менее 5% по сравнению с результатами РСА. Результаты определения общего органического углерода также хорошо согласуются с ТОС, найденным методом сжигания. Однако авторами были выявлены некоторые проблемы при определении общего органического углерода образцов с высокой степенью зрелости. Интенсивная

полоса, соответствующая колебаниям С–Н алифатических групп в области 3000-2800 см⁻¹, характерная термически незрелому керогену, уменьшается по мере того, как кероген созревает и превращается в битум, нефть и газ. Ароматический углерод, который преобладает в термически зрелых образцах, характеризуют наиболее интенсивные полосы в той области спектра, где присутствует широкая полоса колебаний С=О связей в карбонатах (1600-1100 см⁻¹). В присутствии значительного содержания карбонатов ароматический углерод идентифицировали в ИК-спектрах только как плечо этой широкой полосы. Несмотря на общую согласованность результатов методов ИК-микроскопии, РСА и ТОС, стандартные отклонения для большинства минералов и общего органического углерода были большими, что дает важное представление о степени неоднородности образцов. Это еще раз подчеркивает актуальность ИК-микроскопии как неразрушающего метода распределительного анализа. Например, в работах [86, 87, 90] его использовали для исследования неоднородности нефтяных сланцев, в том числе сланцев разной степени зрелости [91].

Авторы [90] отметили несмотря на то, что усредненные результаты ИК-микроскопии хорошо согласуются с результатами РСА, большинство минералов в слоистых породах распределены крайне неоднородно. В глинистых минералах наиболее отчетливо проявляется слоистое строение, которое связывают с сезонными циклами, что также объясняет неоднородность распределения керогена. Так более светлые слои содержат больше кварца и меньше глинистых минералов по сравнению с более темными. Многие авторы отмечают, что ИК-микроскопия является эффективным методом визуализации распределения компонентов на поверхности породы в масштабе от микрометра до миллиметра, однако у нее есть некоторые недостатки. Например, методом ИК-микроскопии невозможно различать отдельные типы минералов (например, полевые шпаты и кальцит). Поэтому следует использовать другие методы для более детального элементного и минералогического анализа, такие как, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кроме того, необходимо решать вопросы стандартизации, тщательного выбора высоты или площади полос поглощения и их валидацию, а также оптимизацию условий картирования (размер апертуры, разрешение и количество сканов).

Развитие методов ИК-спектроскопии в сочетании с методом атомно-силовой микроскопии (АСМ-ИК) позволяет исследовать структурно-групповой состав, а также

распределение минералов и ОВ на поверхности нефтематеринских пород с пространственным разрешением менее 50 нм [92-96]. Так, например, в работе [96] были получены карты распределения CH_2 ($\sim 1460 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$ ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1708 \text{ см}^{-1}$) групп в инертините и было обнаружено, что в отличие от твердого битума структурно-групповой состав ОВ инертинита однороден, а преобладающее содержание $\text{C}=\text{C}$ групп (в области $1650\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$) характеризует доминирование ароматических фрагментов в его составе. Кроме того, возможность обучения на полученных данных нейросети [93] поможет в дальнейшем обеспечивать высокопроизводительную геохимическую характеристику с большей детализацией нанопор и микрозернистых отложений низкопористых пород, а также позволит выявить совместную локализацию минералов, керогена и легких летучих УВ.

1.3 Термические методы анализа

Термические методы анализа широко используют в анализе реальных объектов для определения как индивидуальных, так суммы веществ путем измерения массы (или изменения массы) образца при его нагревании или охлаждении по заданной температурной программе. Кроме того, их применяют для изучения термостабильности веществ и материалов, а также тепловых эффектов, протекающих под действием температуры физико-химических процессов. В сочетании с методом ИК-спектроскопии термические методы позволяют исследовать изменения структурно-группового состава образца при термическом воздействии.

Термогравиметрический анализ (ТГА) часто используют для обнаружения минералов и ОВ в почвах [97-99]. В работе [100] продемонстрирована возможность использования термического анализа для определения неорганического углерода в почвах (не менее 1%). Авторы отмечают, что основной вклад в потерю массы выше 500°C вносит разложение карбонатов, а добавление в состав образцов глины не вносило существенного влияния на потерю массы в этом интервале. Однако, для определения органического углерода присутствие в образце глины значимо в температурных интервалах $110\text{-}420$ и $200\text{-}370^\circ\text{C}$.

Зачастую сочетают методы ТГА, ИК-спектроскопию отходящих газов и масс-спектрометрии при исследовании нефтяных сланцев, анализируя характеристики и механизм пиролиза, определяя продукты термического разложения керогена [101-104]. А

в последнее время доказано, что частота вращения и колебаний макромолекул в сланце происходит в терагерцовом (ТГц) диапазоне, поэтому оптические параметры сланца в ТГц диапазоне могут отражать физические свойства керогена [105].

В работе [106, 107] образцы пород исследовали методом одновременного термического анализа в следующих условиях: нагрев пробы до 1000°C (скорость нагрева – 10 °C/мин) в окислительной (газ носитель – синтетический воздух) [106] и инертной (гелий) [107] средах. Авторы детально изучили процессы, происходящие с породой во время термического анализа, выделяя три интервала температур:

- 20-200°C – удаление адсорбированной воды и испарение летучих УВ из породы;
- 200-600°C – окислительная деструкция высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена; или 300-550°C – деструкция С–С связей с выделением летучих продуктов и формирования кокса (в инертной среде);
- 600-900°C – термическая деструкция карбонатов.

При этом в работе измеряли потерю массы (масс. %) образцов через каждые 200°C и в интервале от 200 до 600°C определили суммарное содержание ОВ в образце породы до и после гидротермальных опытов и экстракции битумоидов смесью растворителей (хлороформ, бензол, изопропиловый спирт), взятых в равных соотношениях. Для изучения химических процессов деструкции керогена под действием температуры авторы [106] использовали ИК-коэффициенты ароматичности ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$), окисленности ($C_2 = D_{1710}/D_{1465}$), разветвленности ($C_3 = D_{1380}/D_{1465}$), парафинистости ($C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$) и осерненности ($C_5 = D_{1030}/D_{1465}$), где D – оптическая плотность соответствующей полосы.

Было показано, что в экстрактах пород под воздействием гидротермальных факторов при температуре около 350°C в среде углекислого газа возрастает доля насыщенных УВ при снижении содержания ароматических соединений и смол по сравнению с исходными экстрактами. Содержание асфальтенов в продуктах также уменьшается, но деструкция керогена приводит к образованию высокоуглеродистых нерастворимых веществ типа карбенов и карбоидов, которые отсутствуют в исходных экстрактах. В других работах [72, 108-110] авторы применили комбинацию термических методов анализа (ТГА и ДСК) с методами ИК-спектроскопии (KBr и DRIFT), РСА и пиролиза Рок-Эвал не только с целью мониторинга изменений минералогического состава пород и структурно-группового состава керогена под действием температуры [72,

109], но и для оценки его степени преобразования [108], типа керогена [109, 110], определения энтальпии реакции окислительной деструкции керогена [72].

В работе [111] определяли сланцевые газы (продукты пиролиза), используя комбинацию методов пиролиза и ИК-спектроскопии (пиролиз-ИК) на примере различных сланцевых пород. А именно, углекислый газ обнаруживали, используя сильные полосы ~ 2350 и 669 см^{-1} и четыре дополнительные слабые полосы в области $3750\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$; угарный газ – слабую двойную полосу $\sim 2150 \text{ см}^{-1}$; пары воды – полосы в областях $4000\text{-}3500$ и $1900\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$; метан – сильную полосу $\sim 3015 \text{ см}^{-1}$ и слабую полосу $\sim 1305 \text{ см}^{-1}$; УВ – полосы колебаний С–Н связей алифатических метильных ($-\text{CH}_3$) и метиленовых ($-\text{CH}_2-$) групп в области $3000\text{-}2900 \text{ см}^{-1}$.

Авторы [111] предложили два пиролиз-ИК способа: одноступенчатый анализ для образцов, бедных керогеном, и многоступенчатый для высокоуглеродистых образцов, или богатых керогеном. При одноступенчатом пиролиз-ИК способе [111] нагревание образцов происходило до 600°C . Калибровочные графики для *n*-алканов от C_5 до C_{15} использовали для определения УВ и других газов. Было показано, что в газообразных продуктах пиролиза сланцев, содержащих кероген I типа, содержание газов убывает в порядке: вода > метан > углекислый газ, а постзрелый кероген I типа – углекислый газ > вода > метан. Для сланцев, содержащих незрелый кероген III типа, было характерно увеличение содержания паров воды: вода > углекислый газ > метан.

Проведение многостадийного пиролиз-ИК способа при температурах 350 , 600 и 1000°C предоставляет важную химическую информацию об изменениях структурно-группового состава керогена при нагревании породы. Так, при нагревании образцов сланцев до 350°C большинство образцов выделяли некоторое количество CO_2 , а также большую часть адсорбированной воды. На этапе до 600°C выделяются некоторые УВ, такие как метан, что указывает на потенциал сланцевого газа в породе. В случае дальнейшего нагревания до 1000°C выделяется больше углекислого газа при разложении карбонатов в породах и воды при дегидратации глин.

Сланцы, содержащие кероген I и III типов, выделяют небольшое количество алифатических УВ при нагревании до 600°C , а при нагревании до 1000°C их содержание значительно увеличивается. При этом, авторы [111] отметили, что образец незрелого сланца III типа не выделяет метан при пиролизе до 1000°C .

Имеющиеся в литературе многочисленные публикации демонстрируют широкие возможности метода ИК-спектроскопии для изучения структурно-группового состава керогена, углей и керогенсодержащих пород. Геологические объекты очень разнообразны и сложны по составу, а разработка количественных методов анализа, как отмечают авторы, ограничена отсутствием стандартных образцов минеральных пород и керогена. Весьма ограниченное количество публикаций посвящено полуколичественному определению минералов и керогена в модельных смесях, имитирующих керогенсодержащие породы, методом ИК-спектроскопии как в режиме пропускания, так и отражения в большей мере для геохимической оценки генерационного потенциала пород и зрелости керогена.

Часто ИК-спектроскопию применяют в комплексе с другими физико-химическими методами анализа, например, термическими (ТГА/ДСК, пиролиз по методу Рок-Эвал), однако, в основном для изучения физико-химических превращений керогена при термическом воздействии или для геохимической характеристики образцов.

Дополнительные возможности исследования пород нетрадиционных коллекторов появляются с применением ИК-микроскопии, как локального неразрушающего метода для исследования минерального состава и получения информации о неоднородности распределения минералов и керогена на поверхности образца.

Однако для методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии все еще остаются нерешенные вопросы, связанные с выбором способов регистрации спектров (НПВО, пропускание, диффузное отражение) и оптимизации их условий, способов пробоподготовки образцов, особенно для ИК-микроскопии, подбором стандартных образцов минералов и керогена, которые необходимы для полуколичественного и количественного анализа. Методы термического анализа широко применяют в количественном анализе реальных объектов, однако, в случае геологических объектов весьма ограниченно. Поэтому совершенствование этих методов и использование их широких возможностей имеет как научный, так и практический интерес: позволит увеличить арсенал неразрушающих методов распределительного анализа (ИК-микроскопия) и количественных и полуколичественных методов определения керогена и минералов пород (ИК-спектроскопия, термические методы) непосредственно в анализируемом объекте с минимальной пробоподготовкой.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Образцы керогена II типа (зрелый, M1-M4), выделенные из пород баженовской свиты Красноленинского свода Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна с глубины ~2700 м. Образец незрелого керогена II типа (IM) с месторождения Нюрольской впадины с глубины ~2600 м.

Образцы керогенсодержащих пород (нефтяных сланцев, 1-26) нескольких месторождений баженовской и тюменской свит Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна с глубины 2700-3000 м.

2.2 Экстракция битумоидов

Для исследования керогенсодержащих пород проводили экстракцию образцов породы, измельченных до 200 меш, органическими растворителями в аппарате Сокслета для извлечения битумоидов (часть ОВ осадочных пород, растворяющаяся в низкокипящих органических растворителях). Экстракция позволяет определить количество сорбированных УВ в породах, их состав, а также более точно оценить стадию зрелости керогена в осадочном разрезе.

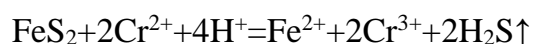
Применяли метод «горячей» экстракции: в условиях многократной смены растворителя (с периодическим сбором порций растворителя с растворенным битумоидом) экстракцию проводили для одного образца не менее 72 ч (для низкообогащенных ОВ пород) с обязательной проверкой раствора под люминесцентной лампой; для пород, чрезвычайно насыщенных битумоидом, время экстракции значительно увеличивается. Эксперименты показали, что на экстракцию образцов баженовской свиты требуется около 300 ч. Использовали растворители с разной полярностью: наименее полярный – *n*-гексан, средней полярности – хлороформ (трихлорметан CHCl_3) и спирто-бензольную смесь (спирт:бензол 1:2).

2.3 Выделение керогена

Кероген является твердой нерастворимой органической компонентой осадочных пород. Процесс выделения керогена заключается в его химическом отделении от минералов породы: карбонатов, кремнезема, глинистых минералов и других силикатов, а также пирита. Образцы керогена получены из некоторых образцов исследуемых пород химическим путем, основанном на обработке образца неорганическими кислотами и

последовательном удалении карбонатов, силикатов, кварца и пирита по следующей схеме [112]:

1. растворение карбонатов в 10% соляной кислоте с нагреванием;
2. промывка дистиллированной водой;
3. растворение силикатов и кварца в концентрированной плавиковой кислоте;
4. трехкратная обработка концентрированной соляной кислотой при нагревании на водной бане для удаления фторидов;
5. обработка 10% раствором хлорида хрома (II) в концентрированной соляной кислоте при нагревании на водяной бане. При этом пирит восстанавливается по реакции:



2.4 Методы исследования

Образцы выделенного керогена, неэкстрагированных и экстрагированных пород исследовали современными физико-химическими методами анализа: инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием; инфракрасная микроскопия с Фурье преобразованием; дифференциальный термический анализ; программируемый пиролиз по методу Рок-Эвал, элементный CHNS-анализ; рентгенофлуоресцентный анализ.

2.4.1. ИК-спектроскопия образцов пород и керогена

Регистрацию ИК-спектров в режиме однократно нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) измельченных образцов пород и керогена проводили с использованием ИК-спектрометра с Фурье преобразованием Spectrum 100 Series (Perkin Elmer, США) с НПВО-приставкой (алмазный кристалл). Спектральный диапазон 4000-400 см^{-1} , разрешение 1 см^{-1} , количество сканирований 25.

Регистрацию ИК-спектров пропускания (в таблетках бромида калия) измельченных образцов пород и керогена проводили с использованием ИК-спектрометра с Фурье преобразованием IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония). Спектральный диапазон 4000-400 см^{-1} , разрешение 1-2 см^{-1} , количество сканирований 25-32. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions (v.2.25).

2.4.2. ИК-микроскопия поверхности образцов пород

Для исследования поверхности породы сколы пород механически пришлифовывали так, чтобы две параллельные стороны были гладкими, а толщина образца не превышала 4 см.

Регистрацию ИК-спектров проводили с использованием ИК-микроскопа AIM-9000 (Shimadzu, Япония) с НПВО-приставкой (германиевый кристалл). Спектральный диапазон $4000-700\text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1} , количество сканирований 64-100. Обработку спектров и картирование поверхности проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions (v.2.25) и AIMsolution (v.1.24).

2.4.3 Пиролитические исследования по методу Рок-Эвал

Пиролитические исследования образцов пород и керогена были проведены по стандартному методу Рок-Эвал, который представляет собой пиролитическое и окислительное разложение проб при программируемом нагреве с последующим детектированием продуктов разложения с использованием пиролизера HAWK (Wildcat Technology, США) в Центре добычи углеводородов Сколковского института науки и технологий.

Основным принципом пиролиза Рок-Эвал является 2-х стадийность процесса. Первым циклом является проведение пиролиза образца в инертной атмосфере (газ-носитель гелий) по программируемому температурному режиму (от 25 до 650°C при скорости нагрева $25^\circ\text{C}/\text{мин}$). Углеводородные соединения нефтяного ряда попадают из печи на пламенно-ионизационный детектор (ПИД), который фиксирует выделение трех пиков органических соединений при разогреве образцов горной породы до 650°C . В интервале температур до 90°C происходит выделение газовой фазы легких УВ ($\text{C}_1\div\text{C}_7$) (пик S_0), до 300°C (пик S_1) происходит десорбция свободных и сорбированных УВ ($\text{C}_8\div\text{C}_{15+}$), входящих в состав нефтей (УВ метанового ряда, ароматические УВ и др.). В интервале $300\div 650^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ (пик S_2), происходит термическое разложение керогена и термическое испарение длинноцепочечных УВ, смол и асфальтенов. Параметр S_3 , измеряемый инфракрасной ячейкой, детектирует количество двуокси углерода. Температура, при которой отмечается наибольшая интенсивность выхода УВ в пределах пика S_2 , обозначается как T_{max} .

По завершении 1-й стадии печь автоматически охлаждается, и в оставшемся после пиролиза образце далее проводится процесс окисления (2-я стадия). В процессе окисления образец подвергается нагреву по программируемому режиму $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 300 до 850°C в присутствии воздуха, соответствующему полному сжиганию углерода в породе. Воздух также используется для переноса продуктов окисления на инфракрасные

детекторы для определения газов CO и CO₂ при разложении ОБ и карбонатных минералов. В процессе окисления измеряют параметры S₄ – количество CO и CO₂ из керогена и S₅ – количество CO₂ из карбонатов.

Общее содержание органического углерода ТОС (Total Organic Carbon) рассчитывают, учитывая, что 85 масс. % в составе детектируемых УВ (пики S₀, S₁, S₂) приходится на углерод, а также количество выделяющихся CO и CO₂, по формуле:

$$\text{ТОС, масс. \%} = (S_0 + S_1 + S_2) \cdot 0.085 + S_3\text{CO}_2 \cdot \frac{12}{440} + S_3\text{CO} \cdot \frac{12}{280} + S_4\text{CO}_2 \cdot \frac{12}{440} + S_4\text{CO} \cdot \frac{12}{280}.$$

В процессе пиролиза по методу Рок-Эвал измеряют следующие параметры (таблица 4): S₀, мг УВ/г породы – количество свободных (газообразных) УВ (температура в печи до 90°C); S₁, мг УВ/г породы – количество УВ – продуктов термического испарения до температуры 300 °С; S₂, мг УВ/г породы – количество УВ, образованных в процессе термодеструкции (крекинга) керогена, также называется остаточным потенциалом — обозначает то количество УВ, которое может выделиться в процессе дальнейшего преобразования исследуемых пород. В ряде случаев в параметр S₂ входят продукты термического испарения тяжелых УВ и гетероатомных элементов нефтяного ряда. Сумма пиков S₀, S₁, S₂ рассматривается как генетический потенциал породы и измеряется в мг УВ/г породы. S₃, мг CO₂/г породы – количество образованного в пиролизе углекислого газа, характеризующее содержание кислорода в ОБ; S_{3'}, мг CO/г породы – количество образованного в пиролизе CO; S₄, мг CO₂/г породы – количество образованного в процессе окисления углекислого газа CO₂; S_{4'}, мг CO/г породы – количество образованного в процессе окисления CO; S₅, мг CO₂/г породы – количество образованного в процессе окисления углекислого газа при высоких температурах в процессе окислительного разложения минералов (например, карбонатов); T_{max}, °С – температура, при которой количество УВ при термодеструкции (крекинге) керогена достигает максимального значения.

Расчетные параметры и коэффициенты: ТОС, масс. % – общее содержание органического углерода в породе; HI, мг УВ/г ТОС – водородный индекс (Hydrogen Index) – $HI=(S_2 \times 100)/\text{ТОС}$; OI, мг CO₂/г ТОС – кислородный индекс (Oxygen Index) – $OI=(S_3 \times 100)/\text{ТОС}$. Водородный индекс HI характеризует генерационный потенциал керогена и вместе с кислородным индексом OI применяются для определения типа керогена (по модифицированной диаграмме Ван Кревелена) [16]. PI – индекс

продуктивности (Production Index) – $PI = S_1/(S_1+S_2)$, который характеризует степень выработанности керогена.

Таблица 4 – Значения пиролитических параметров и их интерпретация [113]

S_2 , мг УВ/г породы	Значение	Потенциал источника УВ
	<2.5	Плохой
	2.5-5.0	Возможный
	5.0-10.0	Хороший
ТОС, масс. %	>10.0	Очень хороший
	Значение	Содержание УВ
	<0.5	Плохое
	0.5-1.0	Достаточное
T_{max} , °С	1.0-2.0	Хорошее
	>2.0	Очень хорошее
	Значение	Зона
	<430	Незрелая
HI, мг УВ/г ТОС	430-455	Нефтяное окно
	455-475	Конденсат/жирный газ
	>475	Сухой газ
	Значение	Тип керогена
PI	>600	I
	600-300	II
	300-200	II/III
	<200	III
	Значение	Продуктивность
	<0.1	Есть потенциал
	0.1-0.4	Главная зона нефтеобразования
	>0.5	Коллектор

Пиролитические параметры исследованных образцов пород и выделенных керогенов представлены в таблице 5. Образец керогена Нюрольской впадины (IM) относится к незрелому керогену, т.к. $T_{max} < 430^\circ\text{C}$. При этом величина S_2 имеет максимальное значение (189 мг УВ/г породы) среди представленных образцов, а также высокий показатель ТОС (35 масс. %) подтверждают, что кероген имеет высокий генерационный потенциал, т.е. способен генерировать большое количество УВ. Образцы керогена Красноленинского свода представлены зрелым ОВ и относятся к зоне нефтяного окна (T_{max} от $439-444^\circ\text{C}$). Процесс термического созревания уже начат, но все еще сохраняется высокий потенциал генерации УВ (S_2 – от 52 до 94 мг УВ/г породы, а ТОС – от 27.6 до 38.5 масс. %).

Таблица 5 – Пиролитические параметры образцов керогена (IМ, M1-M4), неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород

Скви-на	№	Глубина, м	ТОС, масс. %	T _{max} , °C	S ₁ , мг УВ/г породы	S ₂ , мг УВ/г породы	PI
I	1	2799	10.2	438	3.4	33.1	0.09
	1 _{ex}		6.5	439	0.4	11.8	-
	2	2812	13.8	439	4.0	53.2	0.07
	2 _{ex}		11.9	437	0.6	34.4	-
	3	2813	6.4	447	3.3	16.4	0.17
	3 _{ex}		6.5	442	0.1	16.3	-
	4	2814	3.6	442	2.6	6.5	0.29
	4 _{ex}		3.1	445	0.1	4.4	-
	5	2815	3.4	445	4.7	6.1	0.44
	5 _{ex}		2.6	446	0.1	3.2	-
	6	2816	6.5	445	2.4	17.3	0.12
6 _{ex}	5.9		446	0.1	13.3	-	
II	7	2876	4.4	450	3.5	11.0	0.24
	7 _{ex}		3.6	445	0.2	6.1	-
	8	2877	3.3	450	1.7	7.5	0.18
	8 _{ex}		3.1	446	0.2	4.3	-
	9	2886	13.8	443	3.5	56.1	0.06
	9 _{ex}		11.0	442	0.7	36.1	-
	10	2887	2.0	449	7.9	2.1	0.79
	10 _{ex}		1.3	455	0.2	1.5	-
	11	2889	6.9	445	3.8	15.6	0.19
	11 _{ex}		3.3	444	0.3	4.2	-
	12	2889	5.9	450	3.5	11.8	0.23
12 _{ex}	5.4		443	0.4	8.9	-	
III	13	2722	13.4	447	4.3	52.0	0.08
	13 _{ex}		12.4	446	0.1	40.5	-
	14	2725	11.6	443	4.4	38.0	0.10
	14 _{ex}		9.6	445	0.3	27.2	-
	15	2728	12.2	446	2.5	44.7	0.05
	15 _{ex}		8.2	446	0.1	43.6	-
	16	2729	2.9	441	3.1	4.2	0.43
	16 _{ex}		2.0	446	0.1	2.1	-
	17	2730	2.4	446	2.2	3.5	0.39
	17 _{ex}		1.9	452	0.1	2.2	-
	18	2732	6.6	445	1.5	15.4	0.09
18 _{ex}	6.5		442	0.1	15.2	-	

IV	19	3054	11.3	433	7.1	65.0	0.10
	19 _{ex}		8.6	435	0.2	44.5	-
	20		8.9	435	5.6	49.0	0.10
	20 _{ex}		6.0	434	0.1	26.2	-
	21		9.1	436	6.0	53.6	0.10
	21 _{ex}		6.4	433	0.2	32.2	-
	22		9.7	435	6.4	56.1	0.10
	22 _{ex}		6.9	435	0.2	35.0	-
	23		9.0	433	5.6	48.2	0.10
	23 _{ex}		6.6	433	0.2	29.9	-
	24		9.9	432	6.1	54.8	0.10
	24 _{ex}		7.2	435	0.2	35.2	-
V	25	2803	15.7	442	9.8	63.4	0.13
	25 _{ex}		12.8	443	0.1	51.4	-
	26	2789	5.4	439	6.2	17.8	0.26
	26 _{ex}		3.9	443	0.1	9.3	-

Большинство исследованных образцов пород содержат в своем поровом пространстве большое количество УВ (ТОС >2 масс. %), содержат зрелое ОВ ($T_{\max} > 430^{\circ}\text{C}$) и по индексу продуктивности относятся главной зоне нефтеобразования (IP от 0.1 до 0.4). Небольшое количество образцов пород имеют низкий показатель $S_2 < 10$ мг УВ/г породы, а их показатель продуктивности IP составляет более 0.4, что означает практически исчерпавшийся углеводородный запас.

2.4.4 Элементный анализ CHNS

Количество углерода (C), водорода (H), азота (N) и серы (S) в образцах пород и керогена определяли методом сжигания навески измельченного образца (~2 мг) в потоке кислорода с использованием анализатора 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer, США). Анализируемый образец сначала подвергается окислению в атмосфере чистого газообразного кислорода. В числе разнообразных продуктов реакций окисления, протекающих в зоне горения пробы, оказываются CO_2 , H_2O , N_2 и SO_2 . Другие химические элементы, такие как галогены, удаляются из газообразной смеси продуктов в зоне восстановления. Очищенная таким образом смесь целевых газообразных продуктов подвергается гомогенизации и контролируемо приводится к точно заданным условиям по давлению, температуре и объему. Затем гомогенизированная смесь газов расширяется с понижением давления при прохождении через специальную колонку, в которой

происходит ступенчатое разделение в стационарных условиях и количественное определение индивидуальных газообразных продуктов по их теплопроводностям (с помощью термокондуктометрического детектора или катарометра).

Для разделения определяемых газов в системе применяется метод волновой фронтальной газовой хроматографии в стационарном режиме. По мере того как газы элюируются из колонки, индивидуально выделенный из смеси газ детектируется в виде отдельной ступени, выходящей на стационарный уровень, причем каждый последующий газ добавляется к предыдущему и каждая ступень становится базой отсчета для последующего сигнала: 1 ступень – чистый газ носитель; вторая ступень – N_2 ; третья ступень – $N_2 + CO_2$; четвертая ступень – $N_2 + CO_2 + H_2O$; пятая ступень – $N_2 + CO_2 + H_2O + SO_2$ (Рисунок).

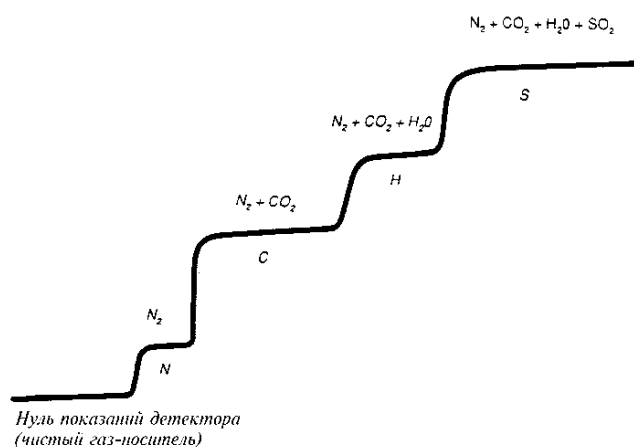


Рисунок 1 – Хроматографическое разделение газов в CHNS-анализе образца (воспроизведено из инструкции к анализатору Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O)

Результаты элементного анализа (содержание C, H, N и S) для некоторых исследованных образцов пород и выделенных керогенов представлены в таблице 6. Углерод и водород являются основными элементами ОВ пород. Суммарно их массовая доля может составлять от 60 до 98% в зависимости от генетического типа и степени катагенетической преобразованности природного ОВ. Соотношение Н/С является показателем, по которому определяют генетический тип углей и керогена [37].

Для сапропелевого ОВ соответствует высокое соотношение Н/С (1.3-1.7), т.к. оно образуется преимущественно из жирового и липидного органического материала, отложенного в условиях ограниченного поступления кислорода (в морских и пресных водоемах) [26, 37, 114]. Гумусовое ОВ образовано преимущественно наземными

растениями в присутствии кислорода, поэтому его соотношение $H/C < 1$. Гумусовое органическое вещество образуется из материала, представленного в основном лигнином и целлюлозой, а также ароматическими таннинами, которые обладают высокой сопротивляемостью гниению [26, 37, 115].

Таблица 6 – Содержание C, H, N, S (масс. %) и атомное соотношение H/C в образцах керогена (IM, M1-M4), неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород

№	Содержание, масс. %				H/C
	C	H	N	S	
M1	19.80	1.99	0.58	24.73	1.21
M2	45.42	3.49	1.20	21.83	0.92
M3	34.88	2.75	0.98	21.65	0.95
M4	36.99	3.19	1.02	19.21	1.03
IM	28.21	3.03	0.94	16.74	1.29
13	17.81	1.37	0.62	3.77	0.92
13 _{ex}	16.29	1.26	-	3.27	0.93
14	13.14	1.30	0.50	8.88	1.18
14 _{ex}	11.95	1.17	-	8.01	1.18
15	13.89	1.36	0.50	4.77	1.18
15 _{ex}	12.78	1.28	-	4.48	1.20
16	4.78	0.34	0.09	1.80	0.85
16 _{ex}	4.47	0.27	-	1.11	0.71
17	2.40	0.32	0.10	0.91	1.58
17 _{ex}	1.83	0.23	-	0.47	1.51
18	7.41	0.82	-	4.80	1.32
18 _{ex}	7.00	0.76	-	4.61	1.30

Соотношение H/C в диаграмме ван Кревелена, связывающей отношения H/C и O/C – основа квалификации керогена по трем типам Б. Тиссо [116]: I тип – H/C 1.7-1.4; II тип – H/C 1.4-1.0; III тип – H/C 1.0-0.45; а также IV тип – H/C 0.45-0.3. Типы керогена I, II и III генерируют нефть и газ, кероген IV типа с низким соотношением H/C не способен производить УВ [26].

Образцы M1, M4 и IM относят к керогену II типа (> 1.0), а образцы M2 и M3 – II преобразованному типу (~ 0.9). Для некоторых образцов пород бажендовской свиты проведен элементный анализ CHNS. При этом соотношение H/C не имеют существенных различий для экстрагированных и неэкстрагированных образцов. В образцах с соотношением $H/C > 1.0$ ОВ представлено керогеном II типа. Для образцов с соотношением $H/C \sim 0.9$ – II преобразованный тип керогена.

2.4.5 Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) измельченных порошков исследуемых пород и образцов керогена выполняли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Метод основан на регистрации спектра флуоресцентного рентгеновского излучения, возникающего в результате воздействия рентгеновскими лучами на образец. Измерение энергии (длины волны) флуоресценции в спектре позволяет идентифицировать элементы, находящиеся в образце, а измерение интенсивности – их количество. Содержания элементов рассчитывали по методу фундаментальных параметров, при этом в расчете не учитывали легкие элементы от Н до О.

В составе образцов керогена по данным РФА (таблица 7) присутствует хлор, который вероятно остался после обработки породы соляной кислотой для удаления карбонатных минералов. Высокое содержание железа и серы указывает, что при выделении керогена содержащийся в породе пирит не был удален полностью. В образце керогена IM присутствует примесь кремния.

Таблица 7 – Содержание (масс. %) некоторых элементов в образцах керогена (IM, M1-M4), неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород, найденное методом РФА

№	Содержание, масс. %									
	Si	Fe	S	Cl	Ca	Al	K	Mg	Zn	V
M1	-	47.3	37.5	1.2	4.7	3.1	0.3	0.86	<0.05	-
M2	-	49.2	43.5	3.2	0.5	0.3	-	-	<0.05	0.3
M3	-	49.0	39.7	2.5	0.8	2.4	0.3	0.6	<0.05	0.4
M4	-	46.3	37.5	4.6	0.7	3.6	2.0	0.8	0.1	0.4
IM	1.1	39.3	26.4	8.0	4.4	8.4	6.3	1.7	<0.05	0.1
7	3.5	2.7	1.2	-	87.8	1.0	0.7	0.8	<0.05	-
7 _{ex}	1.8	2.7	1.4	0.3	90.0	0.5	0.5	0.7	<0.05	-
13	27.1	12.0	7.2	-	37.8	7.0	4.2	0.3	0.9	0.8
13 _{ex}	27.2	12.2	7.2	-	37.5	7.0	4.3	0.3	0.8	0.8
14	42.4	23.1	21.2	-	1.7	5.8	3.1	0.1	0.6	0.3
15	56.2	15.1	13.9	-	0.5	6.5	4.2	0.3	0.6	0.5
16	62.1	8.7	7.7	-	16.0	1.6	0.8	1.3	0.5	0.1
17	82.8	4.8	4.2	-	1.4	2.9	1.9	0.1	0.4	0.1
18	51.3	16.5	14.4	-	1.1	7.3	5.4	0.3	1.2	0.4
18 _{ex}	51.4	16.3	14.9	-	1.1	7.1	5.3	0.3	1.1	0.4

Основной состав исследованных пород представлен глинистыми (каолинит, иллит и др.) и кремнистыми (халцедоновыми, кварцевыми и др.) минералами (Al – от 1.7 до

7.4%; Si – от 27.1 до 82.8%) и пиритом (Fe – от 4.8 до 23.1%; S – от 4.3 до 21.2%). При этом в некоторых образцах присутствует значительное содержание кальция (37.9 и 16.0% соответственно), что указывает на присутствие карбонатных минералов, таких как кальцит, доломит и др. Одиночные образцы представляют собой кремнисто-карбонатную породу с содержанием кальция более 87% и малыми содержаниями кремния (3.5%), алюминия (1.0%), железа (2.7%) и серы (1.2%).

2.4.6 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) является одним из методов для комплексного изучения структуры и содержания керогена как в образцах неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород, так и в деминерализованных образцах (выделенного керогена).

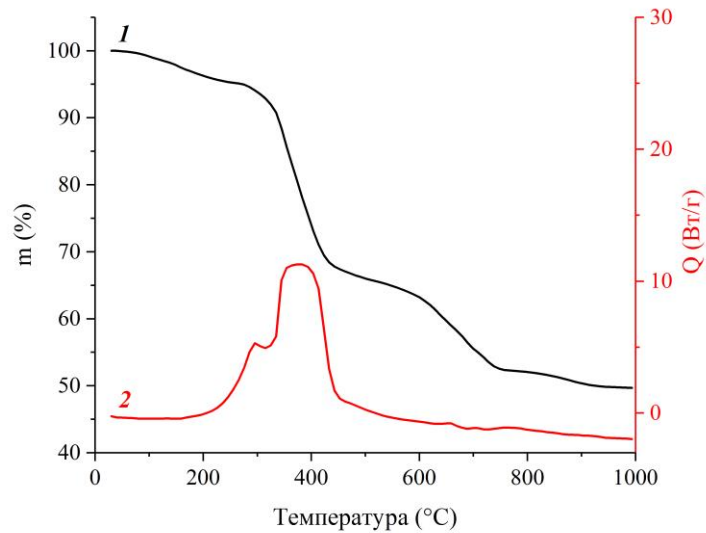
Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов пород и керогена с возможностью измерения теплового потока методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием системы дифференциального термического анализа TGA/DSC 3+Star System (Mettler Toledo, США) в условиях окислительной (газ – воздух), инертной (газ – азот) среды или аналогичных методу Рок-Эвал (на первом этапе проводили нагревание до 650°C в инертной среде; на втором этапе – нагревание от 100 до 850°C в окислительной среде).

Определение керогена в деминерализованных образцах в окислительной среде

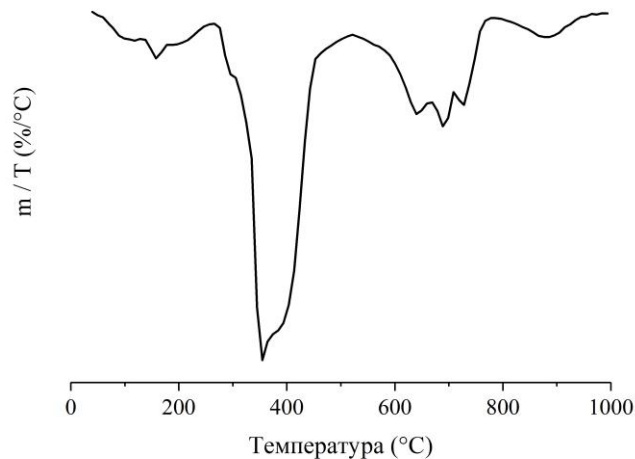
Основные процессы, происходящие в образце под действием температуры в условиях окислительной среды, – окислительная деструкция и сгорание керогена.

Навеску измельченного образца керогена ~20 мг помещали в корундовый тигель (Al_2O_3) и нагревали в диапазоне от 30 до 1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин в условиях окислительной среды (воздух, скорость потока газа 50 мл/мин). Регистрировали кривые изменения массы (термогравиметрические, ТГ), теплового потока (кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК) и дифференциальные кривые изменения массы ($\Delta m/\Delta T$, ДТГ) от температуры (T , °C). По кривым ДСК определяли температуры начала (T_1 , °C) и окончания (T_2 , °C) процессов окислительной деструкции ОВ, а по кривым ТГ определяли потерю массы (Δm , мг) образца в интервале температур ($T_1 - T_2$). Содержание керогена ($\omega_{кер}$, масс. %) рассчитывали по формуле: $\omega_{кер} = (\Delta m / m_{нав}) \cdot 100$, где $m_{нав}$ – масса навески образца, мг.

На рисунке 2а представлены кривые ТГ (1) и ДСК (2) исследуемого образца керогена М1. На кривых ТГ всех образцов наблюдали несколько ступеней изменения массы: до 200°C; от 200 до 300°C; от 200 до 600°C; от 600 до 1000°C. При этом на кривых ДСК наблюдали различные экзотермические процессы (от 200 до 600°C), связанные с термической/окислительной деструкцией/сгоранием керогена.



а



б

Рисунок 2 – Кривые ДТА образца керогена М1 в условиях окислительной среды: а – кривые ТГ (1) и ДСК (2); б – кривая ДТГ

Известно [106], что до 200°C происходит испарение влаги, сорбированной образцом из атмосферы, а также десорбция свободных и до 300°C сорбированных УВ.

Наиболее интенсивный экзотермический максимум наблюдали в широком интервале от 300 до 600°C (потери массы от 33 до 67 масс. %), когда кероген подвергается окислительной деструкции и/или сгорает в потоке воздуха. При температуре более 600°C масса образца продолжает уменьшаться (потери массы от 5 до 14 масс. %), при этом наблюдаемые экзотермические эффекты незначительны, что может быть связано с остаточной окислительной деструкцией керогена (полным сжиганием остатков ОВ). На ДТГ кривых наиболее интенсивные минимумы, которые характеризуют максимальные потери массы образцов зрелого керогена (М1-М4), наблюдали в диапазоне 325-355°C (рисунок 3б), а для менее зрелого (ИМ) – 295°C.

Содержание керогена в образцах выделенного керогена было рассчитано в интервале температур от 200 (Т₁) до 800°C (Т₂) и представлено в таблице 8. Общие потери массы образцов составили от 48 до 73 масс. %, что можно объяснить неполным отделением керогена от минеральной матрицы, возможно, остатками пирита и/или кремнистых минералов.

Таблица 8 – Определение керогена, найденное методом ДТА в условиях окислительной среды

Образец	Масса навески, мг	Изменение массы, мг		Содержание, масс. %		
		до 200°C	200-800°C	H ₂ O и легкие УВ	Кероген	Другие компоненты
ИМ	22.8	1.0	11.6	4.3	50.7	45.0
М1	21.4	0.8	9.5	3.6	44.3	52.1
М2	18.7	0.4	13.3	2.2	70.9	26.9
М3	23.5	0.8	14.0	3.5	59.7	36.8
М4	21.0	0.9	12.9	4.5	61.3	34.1

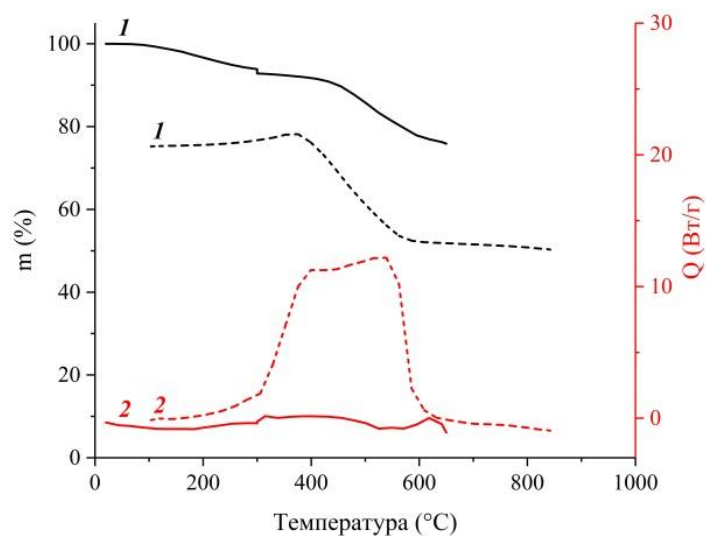
Определение керогена в деминерализованных образцах в условиях аналогичных методу Рок-Эвал

В условиях аналогичных методу Рок-Эвал ДТА образцов выделенного керогена (ИМ, М1-М4) проводили в два этапа: нагревание образца в инертной среде, где происходит термическая деструкция керогена, и затем в окислительной среде, где оставшееся после пиролиза ОВ керогена окончательно сгорает в потоке воздуха.

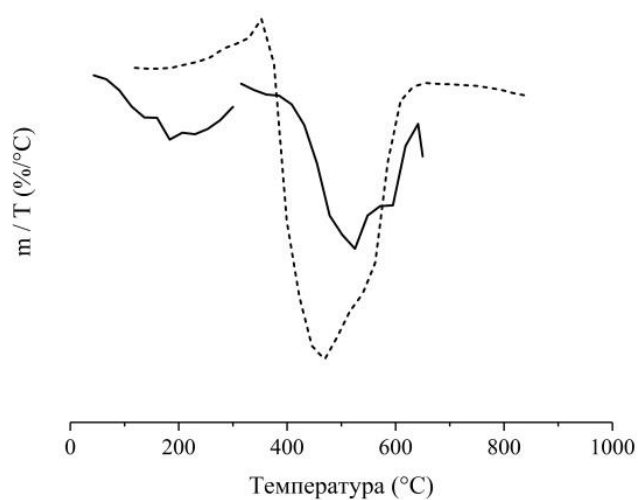
Навеску измельченного образца керогена ~20 мг помещали в корундовый тигель (Al_2O_3) и нагревали в два этапа. Этап I – нагрев в инертной среде (азот, скорость потока газа 50 мл/мин) со скоростью нагрева $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$; выдерживание в течение 5 мин; нагрев образца до температуры $650\text{ }^\circ\text{C}$; выдерживание в течение 5 мин; охлаждение образца до $100\text{ }^\circ\text{C}$. Этап II – нагрев в окислительной среде (воздух, скорость потока газа 50 мл/мин) со скоростью $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $850\text{ }^\circ\text{C}$. Регистрировали кривые изменения массы (термогравиметрические, ТГ), теплового потока (кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК) и дифференциальные кривые изменения массы ($\Delta m/\Delta T$, ДТГ) от температуры (T , $^\circ\text{C}$). По кривым ДСК определяли температуры начала (T_1 , $^\circ\text{C}$) и окончания (T_2 , $^\circ\text{C}$) процессов термического разложения керогена, а также температуры начала (T_3 , $^\circ\text{C}$) и окончания (T_4 , $^\circ\text{C}$) процессов сгорания кокса, образованного в результате пиролиза керогена. По кривым ТГ определяли потери масс (Δm и $\Delta m'$, мг) образца в интервале температур ($T_1 - T_2$) и ($T_3 - T_4$). Содержание керогена ($\omega_{\text{кер}}$, масс. %) рассчитывали по формуле: $\omega_{\text{кер}} = (\Delta m + \Delta m' / m_{\text{нав}}) \cdot 100$, где $m_{\text{нав}}$ – масса навески образца, мг.

На рисунке 3а представлены кривые ТГ (1) и ДСК (2), полученные для образца керогена М1. На кривых ТГ наблюдали несколько ступеней уменьшения массы образцов: до $90\text{ }^\circ\text{C}$; от 100 до $300\text{ }^\circ\text{C}$; от 300 до $650\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной среде и от 300 до $650\text{ }^\circ\text{C}$ в окислительной среде. На кривых ДСК в инертной среде заметны эндотермические процессы испарения воды и сорбированных УВ до $300\text{ }^\circ\text{C}$, а также термическое разложение керогена (до $650\text{ }^\circ\text{C}$), в окислительной среде – интенсивный экзотермический процесс окислительной деструкции и сжигания керогена (от 300 до $650\text{ }^\circ\text{C}$).

На ДТГ кривых (рисунок 3) как в инертной, так и в окислительной средах наблюдали несколько минимумов, которые соответствуют сложным процессам термической деструкции ОВ керогена в условиях аналогичных методу Рок-Эвал. Skala et al. [110] при анализе образцов керогена разного типа (I, I-II, II, III) обнаружили два эндотермических пика (минимума) на кривых ДСК. Первый наблюдали в интервале температур $340\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ для керогена I-II типа, а второй – при температурах чуть выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ для керогена II типа.



а



б

Рисунок 3 – Кривые ДТА образца керогена М1 в условиях аналогичных методу Рок-Эвал: а – кривые ТГ (1) и ДСК (2); б – кривая ДТГ (инертная среда – сплошная линия; окислительная среда – пунктирная линия)

На ДТГ кривых исследованных образцов керогена (М1-М4, ИМ) первый минимум не обнаружили, а второй не был выражен на кривых ДСК, но его наблюдали на кривых ДТГ (480-550°C) как температурный интервал с максимальной потерей массы образца. В инертной среде на ДТГ кривых наиболее интенсивные минимумы наблюдали при температурах 525°C для М1, 548°C для М2 и 478°C для образцов керогена М3, М4 и ИМ, что соответствует керогену II типа [110]. В отличие от инертной среды в окислительной

среде этот минимум смещен в сторону меньших температур: 469°C – для образцов М1 и М2; 446°C – для М3, М4 и ИМ.

Содержание керогена в образцах выделенного керогена рассчитывали как отношение суммы потери массы образца в следующих интервалах температур: для инертной среды – от 90 (Т₁) до 650°C (Т₂); для окислительной среды – от 300 (Т₃) до 650°C (Т₄) – к массе исходной навески (таблица 9).

Таблица 9 – Определение керогена, найденное методом ДТА в условиях аналогичных методу Рок-Эвал

Образец	Масса навески, мг	Изменение массы, мг			Содержание, масс. %		
		Инертная среда		Окислительная среда	Н ₂ О и легкие УВ	Кероген	Другие компоненты
		до 90°C	90-650°C	300-650°C			
ИМ	23.5	0.1	7.8	4.9	0.6	54.3	45.1
М1	23.6	0.1	5.8	5.8	0.3	49.1	50.6
М2	20.7	0.1	6.1	9.0	0.1	72.9	27.0
М3	22.6	0.1	6.2	8.5	0.4	65.0	34.6
М4	21.0	0.1	5.8	7.8	0.4	65.1	34.5

Содержание керогена, найденное методом ДТА в условиях аналогичных методу Рок-Эвал, составило от 49 до 73 масс. %. Содержание других компонентов (от 35 до 51 масс. %), предположительно остатков минеральной породы, можно объяснить недостатками методики выделения керогена.

Было показано (таблица 10), что содержание керогена в исследуемых образцах, найденное в условиях окислительной среды (от 44 до 71 масс. %), ниже (не более чем на 5.3 масс. %) по сравнению с содержанием, найденным в условиях аналогичных методу Рок-Эвал (от 49 до 73 масс. %). Такое различие можно объяснить использованными для анализа и расчета интервалами температур: при условиях аналогичных методу Рок-Эвал интервал шире – от 90 до 650°C, а интервал от 300 до 650°C учитывается дважды (сначала в инертной, затем в окислительной среде), в то время как в условиях только окислительной среды – от 200 до 800°C. Если расчет содержания керогена проводить с 90 до 800°C в окислительной среде, то разница между значениями не составит более чем 2.4%.

Таблица 10 – Сравнение содержания керогена, найденного методом ДТА в условиях окислительной среды и аналогичных методу Рок-Эвал

Образец	Содержание керогена, масс. %		
	Окислительная среда		По методу Рок-Эвал
	200-800°C	90-800°C	90-650°C 300-650°C
IM	50.7	54.3	54.3
M1	44.3	47.4	49.1
M2	70.9	72.6	72.9
M3	59.7	62.6	65.0
M4	61.3	65.0	65.1

Было показано также, что ни в окислительных условиях, ни в условиях, аналогичных методу Рок-Эвал, образец керогена не сгорает полностью (остаток от 27 до 53 масс. %). Можно предположить, что остаток образца представляет собой продукты окислительной деструкции минеральной породы, которая не полностью отделилась при выделении керогена. Разница в содержании минерального остатка между результатами ДТА в двух режимах составляет не более 3 масс. %.

Следовательно, был предложен рекомендуемый интервал для определения в условиях окислительной среды – от 90 до 800°C. По времени анализ ДТА в условиях окислительной среды занимает ~100 мин со скоростью нагрева 10°C/мин и ~40 мин со скоростью нагрева 25°C/мин, а в условиях аналогичных методу Рок-Эвал ~90 мин со скоростью нагрева 25 °C/мин.

Определение керогена и карбонатов в образцах породы в окислительной среде

ДТА в условиях окислительной среды проводили для некоторых образцов пород до (13-18) и после (13_{ex}-18_{ex}) экстракции битумоидов.

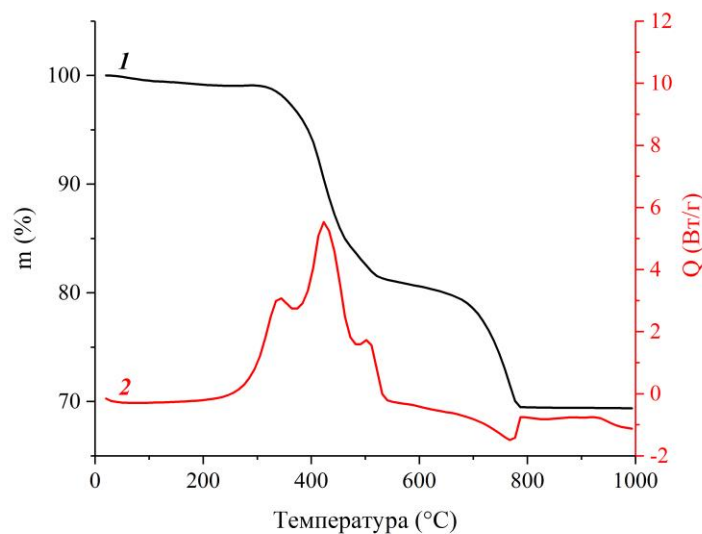
Навеску измельченного образца породы 30-40 мг помещали в корундовый тигель (Al₂O₃) и нагревали в диапазоне от 30 до 1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин в условиях окислительной среды (воздух, скорость потока газа 50 мл/мин). Регистрировали кривые изменения массы (термогравиметрические, ТГ), теплового потока (кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК) и дифференциальные кривые изменения массы ($\Delta m/\Delta T$, ДТГ) от температуры (T, °C). По кривым ДСК определяли температуры начала (T₁, °C) и окончания (T₂, °C) процессов окислительной деструкции ОВ, а по кривым ТГ определяли потерю массы (Δm , мг) образца в интервале температур

($T_1 - T_2$). Содержание керогена ($\omega_{\text{кер}}$, масс. %) рассчитывали по формуле: $\omega_{\text{кер}} = \Delta m \cdot 100 / m_{\text{нав}}$, где $m_{\text{нав}}$ – масса навески образца, мг.

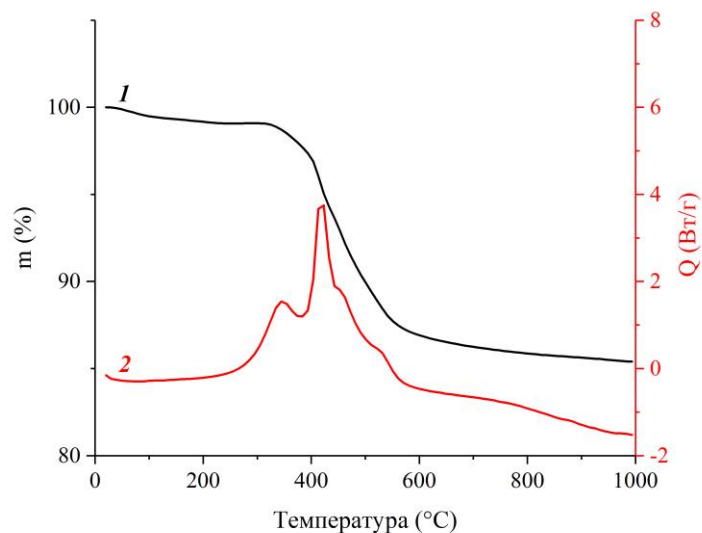
В карбонатных породах метод ДТА позволяет оценить содержание карбонатных минералов. Для этого по кривым ДСК определяли температуры начала (T_3 , °С) и окончания (T_4 , °С) процесса термического разложения карбонатных пород, а по кривым ТГ определяли потерю массы ($\Delta m'$, мг) образца в интервале температур ($T_3 - T_4$). Содержание CaCO_3 ($\omega_{\text{карб}}$, масс. %) рассчитывали по формуле: $\omega_{\text{карб}} = (100 \cdot \Delta m' / 44 \cdot m_{\text{нав}}) \cdot 100$, где $m_{\text{нав}}$ – масса навески образца, мг; 44 – молярная масса CO_2 , г/моль; 100 – молярная масса CaCO_3 , г/моль.

Образцы представляют собой в основном кремнисто-глинистые породы переменного состава и содержат кероген II типа. По результатам РФА в образцах 13 и 16 содержание Ca составляет 38 и 16 масс. % соответственно, что предполагает наличие карбонатных минералов (кальцита, доломита и др.) в составе породы. Вследствие этого на кривых ТГ (1) и ДСК (2) образцов 13 (рисунок 4а) и 16 наблюдали несколько ступеней потери массы и различные термические эффекты. До 200°С происходит удаление адсорбированной воды и испарение летучих УВ из породы. В интервале температур от 200 до 650°С масса образцов уменьшается вследствие окислительной деструкции и сгорания керогена, содержащегося в породе (экзотермический эффект на кривой ДСК). Потери массы при температуре выше 650°С связаны с разложением карбонатных минералов, сопровождающимся выделением CO_2 (эндотермический эффект на кривой ДСК). На ТГ кривых других образцов породы интенсивной потери массы после 650°С и эндотермического эффекта на кривых ДСК (рисунок 4б) не наблюдали.

По кривым ДТГ (рисунок 5) для образцов 13 и 16 наблюдали несколько минимумов потери массы: широкий до 200°С; от одного до трех минимумов в интервале 200-650°С; один интенсивный минимум после 650°С. Для других исследуемых образцов пород минимум после 650°С отсутствовал. Для пород 13 и 18 наиболее интенсивный минимум, соответствующий термической деструкции и полному сгоранию керогена, соответствует 423°С, а для остальных пород – в интервале температур от 452 до 472°С. Минимумы, соответствующие разложению карбонатов, для образцов 13 и 16 наблюдали в температуре 767-777°С. По образцам пород, содержащим карбонатные минералы, были выбраны интервалы температур для определения керогена и карбонатов (в пересчете на CaCO_3): для керогена – от 200 до 650°С; для карбонатов – от 650 до 1000°С.



а



б

Рисунок 4 – Кривые ТГ (1) и ДСК (2) неэкстрагированных пород бажендовской свиты в условиях окислительной среды: а – образец 13; б – образец 18

Для расчета содержания карбонатных минералов (таблица 11) сделали допущение, что карбонатные породы представлены в основном кальцитом и/или арагонитом (по химическому составу соответствуют карбонату кальция CaCO_3), т.к. данные РФА указывают на высокое содержание кальция в этих образцах (16-38 масс. %). Содержание керогена в образцах породы до экстракции битумоидов несколько больше (на ~1.5 масс. %) по сравнению с образцами после экстракции по причине присутствия в микропорах неэкстрагированной породы УВ.

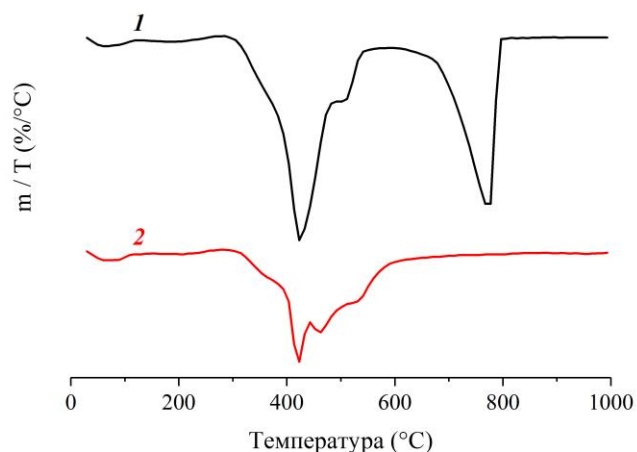


Рисунок 5 – Кривые ДТГ неэкстрагированных пород в окислительной среде: 1 – образец 13; 2 – образец 18

Таблица 11 – Содержание керогена и карбонатных минералов (в пересчете на CaCO_3) в образцах неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород, найденное методом ДТА в условиях окислительной среды

Образец	Масса навески, мг	Изменение масс, мг			Содержание, масс. %			
		до 200°C	200-650°C	650-1000°C	H_2O и легкие УВ	Кероген	CaCO_3	Другие компоненты
13	36.8	0.3	7.1	3.9	0.8	19.2	24.1	55.9
13 _{ex}	34.8	0.3	6.4	3.8	0.7	18.5	24.8	56.0
14	34.2	0.2	6.9	0.4	0.7	20.1	2.5	76.7
14 _{ex}	34.9	0.2	6.5	0.4	0.6	18.6	2.5	78.2
15	36.7	0.3	7.0	0.3	0.9	19.1	1.8	78.2
15 _{ex}	33.9	0.2	6.3	0.3	0.7	18.6	1.8	78.9
16	35.2	0.2	1.7	2.6	0.7	4.9	16.6	77.8
16 _{ex}	38.2	0.2	1.3	3.7	0.5	3.4	22.0	74.1
17	34.6	0.1	1.3	0.1	0.3	3.8	0.7	95.2
17 _{ex}	36.2	0.1	1.1	0.1	0.2	3.0	0.6	96.1
18	36.3	0.3	4.6	0.4	0.8	12.7	2.6	84.0
18 _{ex}	34.3	0.2	4.2	0.4	0.5	12.2	2.5	84.7

Для образцов 13-15 и 18 содержание керогена варьирует от 13 до 20 масс. %, что позволяет отнести данные образцы к керогеновым типам пород [117]. В образцах 16 и 17 содержание керогена составило менее 5 масс. %, а содержание карбонатов 17 и 1 масс. %

соответственно. Таким образом, образец 16 является карбонатно-кремнистой породой, а образец 17 – глинисто-кремнистой.

Определение керогена и карбонатов в образцах породы в инертной среде

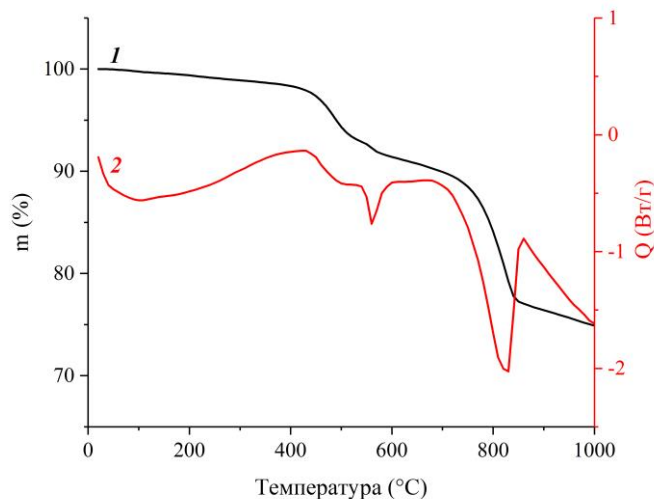
В условиях инертной среды проводили ДТА для некоторых образцов пород до (7, 13-18) и после (7_{ex} , 13_{ex} - 18_{ex}) экстракции битумоидов.

Навеску измельченного образца породы 30-40 мг помещали в корундовый тигель (Al_2O_3) и нагревали в диапазоне от 30 до 1000°C со скоростью нагрева $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ в условиях инертной среды (азот (осч), скорость потока газа 50 мл/мин). Регистрировали кривые изменения массы (термогравиметрические, ТГ), теплового потока (кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК) и дифференциальные кривые изменения массы ($\Delta m/\Delta T$, ДТГ) от температуры (T , $^\circ\text{C}$). По кривым ДСК определяли температуры начала (T_1 , $^\circ\text{C}$) и окончания (T_2 , $^\circ\text{C}$) процессов термической деструкции ОВ, а по кривым ТГ определяли потерю массы (Δm , мг) образца в интервале температур ($T_1 - T_2$). Содержание керогена ($\omega_{\text{кер}}$, масс. %) рассчитывали по формуле: $\omega_{\text{кер}} = \Delta m \cdot 100 / m_{\text{нав}}$, где $m_{\text{нав}}$ – масса навески образца, мг.

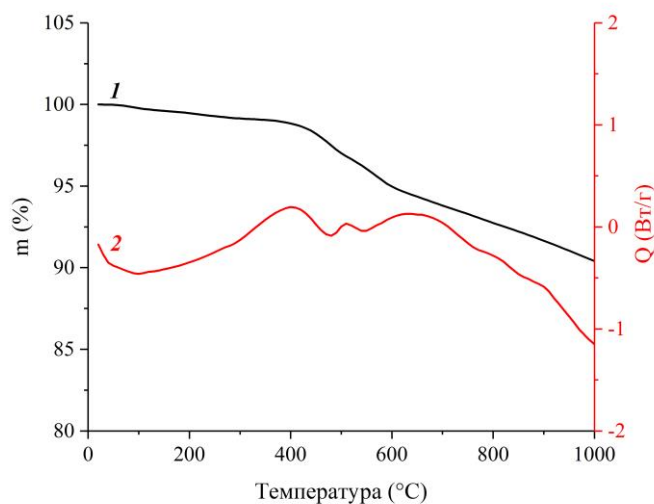
В карбонатных породах метод ДТА позволяет оценить содержание карбонатных минералов. По кривым ДСК определяли температуры начала (T_3 , $^\circ\text{C}$) и окончания (T_4 , $^\circ\text{C}$) процесса термического разложения карбонатных пород, а по кривым ТГ определяли потерю массы ($\Delta m'$, мг) образца в интервале температур ($T_3 - T_4$). Содержание CaCO_3 ($\omega_{\text{карб}}$, масс. %) рассчитывали по формуле: $\omega_{\text{карб}} = (100 \cdot \Delta m' / 44 \cdot m_{\text{нав}}) \cdot 100$, где $m_{\text{нав}}$ – масса навески образца, мг; 44 – молярная масса CO_2 , г/моль; 100 – молярная масса CaCO_3 , г/моль.

Образцы 13-18 были описаны выше (см. в условиях окислительной среды). Образец 7 представляет собой преимущественно кремнисто-карбонатную породу, т.к. по результатам РФА содержание Са составило ~ 88 масс.%. На кривых ТГ (1) и ДСК (2) наблюдали несколько ступеней потери массы и эндотермических эффектов соответственно (рисунок 6). Так для образцов 13 (рисунок 6а) и 16 до 200°C происходит удаление адсорбированной воды и испарение летучих УВ из породы. В интервале температур $200-650^\circ\text{C}$ масса образцов уменьшается вследствие термической деструкции керогена в породе (эндотермический эффект на кривой ДСК). Резкая потеря массы при температуре выше 650°C связана с деструкцией карбонатных минералов в результате

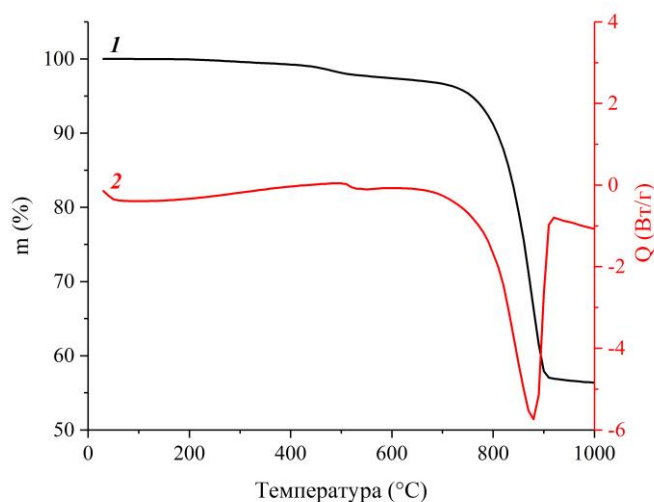
выделения CO_2 из породы (эндотермический эффект на кривой ДСК). Для образца 7 (рисунок бв) наблюдается интенсивная потеря массы после 650°C и малый эндотермический эффект в интервале от 200 до 650°C , что свидетельствует о небольшом содержании керогена в образце. На кривых ТГ остальных образцов пород не наблюдали интенсивной потери массы после 650°C и эндотермического эффекта на кривых ДСК (рисунок бб).



а



б



В

Рисунок 6 – Кривые ТГ (1) и ДСК (2) неэкстрагированных пород в условиях инертной среды: а – образец 13; б – образец 18; в – образец 7

По кривым ДТГ (рисунок 7) в интервале температур от 400 до 650°C для всех образцов наблюдали два минимума. Для пород 13-15 и 18 первый (наиболее интенсивный) минимум находился в интервале температур 470-490°C, а второй – при 560-580°C. Для образца 16 первый минимум соответствовал температуре 470°C, а наиболее интенсивный второй минимум – 530°C, а для образца 17 – два минимума одинаковой интенсивности при 530°C и 630 °C.

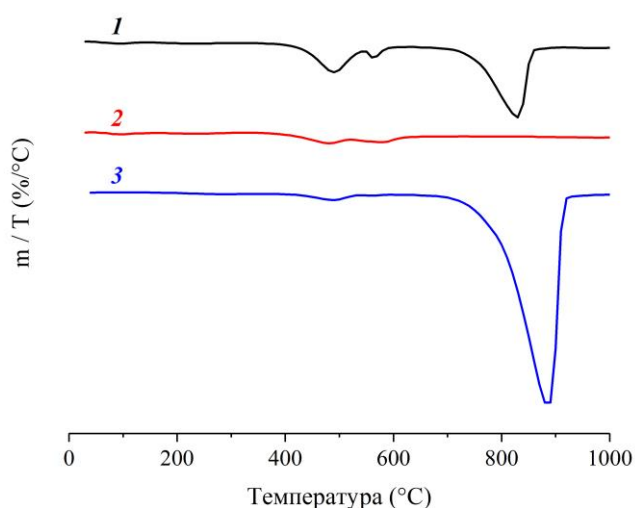


Рисунок 7 – Кривые ДТГ неэкстрагированных пород в инертной среде: 1 – образец 13; 2 – образец 18; 3 – образец 7

Согласно литературным данным [58] и полученным результатам было показано, что кероген, содержащийся в исследуемых породах, относится ко II типу. Для карбонатных минимумов температура варьировала от 800 (образец породы 16) до 830°C (образец породы 13). В соответствии с кривыми ДТГ были выбраны следующие температурные интервалы для расчета содержания керогена и карбонатов (в виде CaCO₃) в породе (рисунок 7): для керогена – от 200 до 650°C; для карбонатов – от 650 до 1000°C. В соответствии с данными таблицы 12 образец 7 представляет собой кремнисто-карбонатную породу с содержанием керогена ~3 масс. % и карбонатных минералов ~93 масс. %.

Таблица 12 – Содержание керогена и карбонатных минералов (в виде CaCO₃) в образцах неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород, найденное методом ДТА в условиях инертной среды

Образец	m _{нав} , мг	Δm, мг			Содержание, масс. %			
		до 200°C	200-650°C	650-1000°C	H ₂ O и легкие УВ	Кероген	CaCO ₃	Остаток Si и др.
7	40.4	0.1	1.1	16.5	0.1	2.8	92.6	4.5
7 _{ex}	39.8	0.1	1.1	16.6	0.1	2.7	94.7	2.5
13	35.4	0.2	3.1	5.6	0.6	8.7	36.0	54.7
13 _{ex}	36.4	0.2	2.9	5.7	0.5	8.1	35.8	55.6
14	34.4	0.2	3.1	1.0	0.5	9.1	6.8	83.6
14 _{ex}	37.4	0.2	3.3	1.0	0.4	8.7	6.0	84.9
15	37.5	0.2	3.5	0.7	0.6	9.4	4.0	86.1
15 _{ex}	35.1	0.2	3.0	0.7	0.5	8.7	4.4	86.5
16	37.0	0.2	1.1	3.2	0.58	2.9	19.9	76.7
16 _{ex}	37.5	0.2	0.7	4.0	0.4	2.0	24.0	73.6
17	37.5	0.1	0.9	0.6	0.1	2.4	3.7	93.8
17 _{ex}	37.1	0.1	0.6	0.4	0.1	1.5	2.5	95.8
18	39.1	0.2	2.0	1.5	0.5	5.1	9.0	85.4
18 _{ex}	35.8	0.2	1.9	1.0	0.4	5.3	6.3	88.0

Содержание керогена для остальных образцов пород составляет менее 10 масс. %, что относит их уже к низкоуглеродистым типам пород. Содержание карбонатных минералов в образцах 13 и 16 составляет 36 и 20 масс. % соответственно, что также характерно для глинисто-карбонатно-кремнистых пород переменного состава [117]. Остальные породы можно отнести к кремнисто-глинистым/глинисто-кремнистым типам пород.

В таблице 13 представлено сравнение содержания керогена и карбонатных минералов (в пересчете на CaCO_3) по результатам ДТА в условиях окислительной и инертной среды. Важно отметить, что содержание керогена, рассчитанное в условиях окислительной среды, практически в 2 раза превышает таковое в условиях инертной среды, а содержание карбонатных минералов – в 2.5 раза. Можно предположить, что в условиях инертной среды большая часть макромолекулы керогена, состоящая из поликонденсированных карбоциклических ядер, продолжает разлагаться при температуре выше 650°C , но даже при температуре 1000°C не достигает его до конца, либо требуется больше времени термического воздействия. Также не исключено, что в условиях окислительной среды происходят дополнительные химические превращения с минеральной матрицей, например, окисление пирита и выделение SO_2 .

Таблица 13 – Сравнение содержания керогена и карбонатных минералов (в пересчете на CaCO_3) в образцах неэкстрагированных и экстрагированных (ex) пород, найденного методом ДТА в условиях окислительной и инертной среды

Образец	Содержание, масс. %			
	Окислительная среда		Инертная среда	
	Кероген	CaCO_3	Кероген	CaCO_3
7	-	-	2.8	92.6
7 _{ex}	-	-	2.7	94.7
13	19.2	24.1	8.7	36.0
13 _{ex}	18.5	24.8	8.1	35.8
14	20.1	2.5	9.1	6.8
14 _{ex}	18.6	2.5	8.7	6.0
15	19.1	1.8	9.4	4.0
15 _{ex}	18.6	1.8	8.7	4.4
16	4.9	16.6	2.9	19.9
16 _{ex}	3.4	22.0	2.0	24.0
17	3.8	0.7	2.4	3.7
17 _{ex}	3.0	0.6	1.5	2.5
18	12.7	2.6	5.1	9.0
18 _{ex}	12.2	2.5	5.3	6.3

На кривых ДТА исследуемых пород (рисунок 8) отчетливо видно, что минимумы кривых, полученных в условиях окислительной среды, смещены в область более низких температур по сравнению с минимумами для условий инертной среды. Так, температура деструкции и/или сгорания керогена соответствует интервалу $423-472^\circ\text{C}$ для

окислительных условий и 470-530°C для инертных условий. Разложение карбонатных минералов в окислительной среде проходило при 767-777°C и в инертной среде – при 800-830°C.

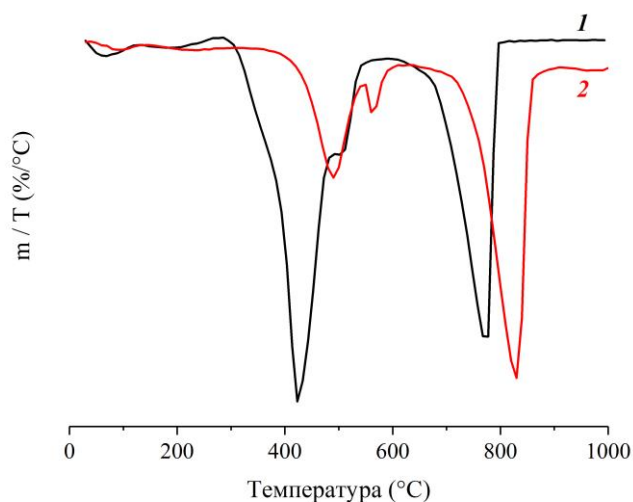


Рисунок 8 – Сравнение кривых ДТГ образца 13 породы в условиях окислительной (1) и инертной (2) среды

Представленные результаты демонстрируют возможность использования метода ДТА в комплексных исследованиях керогена как непосредственно в породах, так и в деминерализованных образцах.

Метод ДТА предоставляет информацию об изменении массы образца при воздействии температуры в разных условиях (инертной и окислительной среды) и о тепловых эффектах процессов, происходящих с керогеном при его термической деструкции и/или окислении. По ДТГ возможно определение генетического типа керогена, содержащегося в породе.

ДТА позволяет оценить содержание керогена и карбонатных минералов по потерям массы в заданных температурных интервалах. Рассчитывая содержание керогена в условиях окислительной среды в интервале от 90 до 800°C, а в условиях аналогичных методу Рок-Эвал – от 90°C (в инертном этапе) до 650°C (в окислительном этапе), результаты отличаются не более чем на 3%.

Для пород расчеты содержания керогена в условиях окислительной среды почти в 2 раза превышают значения, полученные в условиях инертной среды, что может быть связано с высоким содержанием пирита в образцах (содержание серы до 21%; железа –

до 23% по результатам РФА), который окисляется в присутствии кислорода с выделением сернистого газа и вносит погрешность при расчетах изменения массы в температурном диапазоне от 200 до 650°C. А также возможна неполная деструкция самого керогена в условиях инертной среды: большая часть макромолекулы керогена остается в породе даже при высоких температурах, что отражается на результатах расчета. Вероятно, для полного разложения керогена требуется более длительное термическое воздействие в условиях инертной среды.

Сравнение результатов термического анализа с пиролизом по методу Рок-Эвал

Содержание керогена в деминерализованных образцах и образцах пород, найденное методом дифференциального термического анализа при различных условиях, пересчитали на общее содержание органического углерода (ТОС_{ДТА}) и сравнили с пиролитическим параметром ТОС по методу Рок-Эвал (таблица 14 и 15). Для расчета ТОС_{ДТА} использовали поправочные коэффициенты, найденные эмпирическим путем: для деминерализованных образцов найденное содержание керогена умножали на 0.6; для образцов пород в условиях окислительной среды – на 0.6; для образцов пород в условиях инертной среды – на 1.2.

Таблица 14 – Сравнение значений ТОС_{ДТА} и ТОС для деминерализованных образцов в условиях окислительной среды и аналогичным методом Рок-Эвал

№	Окислительная среда			По методу Рок-Эвал		
	ТОС _{ДТА} , масс. %	ТОС, масс. %	δ, %	ТОС _{ДТА} , масс. %	ТОС, масс. %	δ, %
ИМ	32.6	35.2	7	32.6	35.2	7
М1	28.4	34.5	18	29.5	34.5	15
М2	43.6	38.5	13	43.7	38.5	14
М3	37.6	35.2	7	39.0	35.2	11
М4	39.0	27.6	41	39.1	27.6	42

Относительная погрешность определения ТОС_{ДТА} для образцов керогена ИМ, М1-М3 варьирует от 7 до 18% как для окислительных, так и для условий аналогичных методу Рок-Эвал (таблица 14). Однако для образца М4 значение имеет погрешность более 40%, что возможно связано с сильной неоднородностью образца.

Для исследованных образцов пород относительная ошибка определения ТОС_{ДТА} (таблица 15) составляет до 16% в условиях окислительной среды и до 24% – в условиях инертной среды (за исключением экстрагированных образцов 15_{эк}).

Таблица 15 – Сравнение значений ТОС_{ДТА} и ТОС для образцов пород в условиях окислительной и инертной среды

№	Окислительная среда			Инертная среда		
	ТОС _{ДТА} , масс. %	ТОС, масс. %	δ, %	ТОС _{ДТА} , масс. %	ТОС, масс. %	δ, %
7	-	4.4	-	3.4	4.4	24
7 _{ex}	-	3.6	-	3.2	3.6	10
13	11.5	13.4	14	10.4	13.4	22
13 _{ex}	11.1	12.4	10	9.7	12.4	22
14	12.1	11.6	4	10.9	11.6	6
14 _{ex}	11.2	9.6	16	10.4	9.6	9
15	11.5	12.2	6	11.3	12.2	8
15 _{ex}	11.2	8.2	36	10.4	8.2	27
16	2.9	2.9	1	3.5	2.9	20
16 _{ex}	2.0	2	2	2.4	2	20
17	2.3	2.4	5	2.9	2.4	20
17 _{ex}	1.8	1.9	5	1.8	1.9	5
18	7.6	6.6	15	6.1	6.6	7
18 _{ex}	7.3	6.5	13	6.4	6.5	2

Таким образом, дифференциальный термический анализ является перспективным методом количественного определения керогена как в деминерализованных образцах, так и в образцах керогенсодержащих пород, а также позволяет определить содержание легких УВ, карбонатных минералов и минеральный остаток. Также этот метод может быть применен в комплексном исследовании пород нетрадиционных коллекторов для оценки их генерационного потенциала, типа керогена и степени преобразования ОВ.

2.5 Методики эксперимента

Методика (1) кислотной обработки пород

Для удаления карбонатных минералов измельченные образцы породы обрабатывали соляной кислотой (HCl, 36%, хч, АО Реахими, Россия), нагревали на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа, затем промывали дистиллированной водой и высушивали при 95°C в сушильном шкафу до полного высыхания.

Методики исследования методом ИК-спектроскопии

Методика (2) регистрации ИК-спектров пропускания образцов керогена и пород

Готовили таблетки бромида калия, содержащих 0.1-0.8 масс. % измельченной породы или керогена. Предварительно бромид калия (KBr, для ИК-спектроскопии, AppliChem, Германия) растирали в агатовой ступке и прокачивали в муфельной печи при 650°C в течение 6-8 ч для удаления воды и других потенциальных примесей. Навеску образца смешивали с навеской KBr и тщательно растирали в чистой и сухой агатовой ступке. Затем прессовали с использованием ручного пресса LabTools (Россия) под давлением 5 т в течение 5 мин с откачкой воздуха. Регистрацию ИК-спектров таблеток проводили в режиме пропускания в средней инфракрасной области спектра 4000-400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ и количеством сканирований 25.

Методика (3) полуколичественного определения керогена

Содержание (ω_i , масс. %) основных компонентов породы рассчитывали как отношение оптической плотности (A_i) соответствующих полос к сумме оптических плотностей полос поглощения функциональных групп минералов и керогена: валентные колебания SiO₂ кварца (797 см⁻¹); валентные колебания Si–O–Si кремнистых и глинистых минералов (1100-1000 см⁻¹); валентные колебания CO₃²⁻ карбонатных минералов (1450-1400 см⁻¹); валентные колебания C=C ароматических фрагментов керогена (AR, 1630 см⁻¹); валентные колебания C–H алифатических фрагментов керогена (AL, 2923 см⁻¹):

$$\omega_i = \frac{A_i}{A_{797} + A_{1100-1000} + A_{1450-1400} + A_{1630} + A_{2923}} \cdot 100$$

где A_i – оптическая плотность полосы поглощения при выбранном волновом числе.

Содержание керогена определяли как сумму содержаний алифатических (AL) и ароматических (AR) фрагментов.

Методика (4) определения коэффициента поглощения алифатических фрагментов керогена (на примере D-глюкозы)

Отдельно взвешивали навески бромида калия (~1-2 г) и D-глюкозы ($C_6H_{12}O_6$, чда, Химреактивснаб, Россия) так, чтобы содержание D-глюкозы в таблетке соответствовало 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 и 2.5 мг/таб. Измельчение, перемешивание и гомогенизацию смеси проводили в шаровой мельнице МЛ-1 (Россия) в течение 10 мин. После взвешивали навеску смеси ~200 мг и помещали в пресс-форму диаметром 13 мм. Смесь прессовали под давлением 5 т в течение 5 мин с откачкой воздуха. Регистрацию ИК-спектра пропускания полученной таблетки проводили в средней инфракрасной области 4000-400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} и числом сканирований 32. После измерения таблетку взвешивали на аналитических весах ОНАУС (США) и измеряли ее толщину при помощи штангенциркуля. Готовили по три таблетки для каждой концентрации. Определяли оптическую плотность (A) полос поглощения при волновых числах 2845, 2877, 2891, 2914 и 2944 cm^{-1} , значения трех параллельных измерений усредняли и строили градуировочную зависимость в координатах A – m, мг/таб. Коэффициент поглощения рассчитывали по формуле Бугера-Ламберта $A = k \cdot l \cdot m$, где A – оптическая; k – коэффициент поглощения при выбранном волновом числе, $mm^{-1} \cdot mg^{-1}$; l – толщина таблетки, мм; m – содержание D-глюкозы в таблетке, мг/таб.

Методика (5) определения коэффициента поглощения ароматических фрагментов керогена (на примере нафталина)

Отдельно взвешивали навески бромида калия (~1-2 г) и нафталина ($C_{10}H_8$, 99%, Химреактивснаб, Россия) так, чтобы содержание нафталина в таблетке соответствовало 0.5; 1.0; 1.5; 1.8; 2.9 и 3.9 мг/таб. Измельчение, перемешивание и гомогенизацию смеси проводили в шаровой мельнице МЛ-1 (Россия) в течение 10 мин. После взвешивали навеску смеси ~200 мг и помещали в пресс-форму диаметром 13 мм. Смесь прессовали под давлением 5 т в течение 5 мин с откачкой воздуха. Регистрацию ИК-спектра пропускания полученной таблетки проводили в средней инфракрасной области 4000-400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} и числом сканирований 32. После измерения таблетку взвешивали на аналитических весах ОНАУС (США) и измеряли толщину при помощи штангенциркуля. Готовили по три таблетки для каждой концентрации. Определяли оптическую плотность (A) полос поглощения при волновых числах 1505 и 1593 cm^{-1} ,

значения трех параллельных измерений усредняли и строили графическую зависимость в координатах $A - m$, мг/таб. Коэффициент поглощения рассчитывали по формуле Бугера-Ламберта $A = k \cdot l \cdot m$, где A – оптическая; k – коэффициент поглощения при выбранном волновом числе, $\text{мм}^{-1} \cdot \text{мг}^{-1}$; l – толщина таблетки, мм; m – содержание нафталина в таблетке, мг/таб.

Методика (6) определения D-глюкозы и нафталина при совместном присутствии

Готовили две серии двухкомпонентных смесей D-глюкоза-нафталин: в первой серии фиксировали концентрацию D-глюкозы в смеси и варьировали концентрацию нафталина; во второй серии – наоборот, фиксировали концентрацию нафталина в смеси и варьировали концентрацию D-глюкозы.

Отдельно взвешивали навески бромида калия (~1-2 г), D-глюкозы и нафталина так, чтобы содержание постоянного компонента составляло 0.5 мг/таб, а содержание другого компонента менялась от 0.5 до 2.0 мг/таб. Измельчение, перемешивание и гомогенизацию смеси проводили в шаровой мельнице в течение 10 мин. После взвешивали навеску смеси ~200 мг и помещали в пресс-форму диаметром 13 мм. Смесь прессовали под давлением 5 т в течение 5 мин с откачкой воздуха при помощи насоса. Регистрацию ИК-спектра пропускания полученной таблетки проводили в средней инфракрасной области 4000-400 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} и числом сканирований 32. После измерения таблетку взвешивали на аналитических весах и измеряли ее толщину при помощи штангенциркуля. Готовили по три таблетки для каждой концентрации. Определяли оптическую плотность (A) полос поглощения при волновых числах 2845, 2877, 2891, 2914, 2944, 1505 и 1593 см^{-1} и рассчитывали для каждого измерения содержание D-глюкозы и нафталина в таблетке по формуле Бугера-Ламберта с применением найденных коэффициентов поглощения алифатических и ароматических фрагментов.

Методика (7) количественного определения керогена

Содержание алифатических (ω_{AL} , масс. %) и ароматических (ω_{AR} , масс. %) фрагментов керогена определяли как отношение оптической плотности (A_{2923} и A_{1630} соответственно) к сумме оптических плотностей полос поглощения функциональных групп минералов и керогена: валентные колебания SiO_2 кварца (797 см^{-1}); валентные колебания Si-O-Si кремнистых и глинистых минералов (1100-1000 см^{-1}); валентные колебания C=C ароматических фрагментов керогена (AR , 1630 см^{-1}); валентные

колебания C–H алифатических фрагментов керогена (AL, 2923 см⁻¹) – с учетом поправочных коэффициентов K_{AL} и K_{AR}:

$$\omega_{AL} = \frac{K_{AL} \cdot A_{2923}}{A_{797} + A_{1100-1000} + K_{AR} \cdot A_{1630} + K_{AL} \cdot A_{2923}} \cdot m_{ост}$$

;

$$\omega_{AR} = \frac{K_{AR} \cdot A_{1630}}{A_{797} + A_{1100-1000} + K_{AR} \cdot A_{1630} + K_{AL} \cdot A_{2923}} \cdot m_{ост}$$

где A_i – оптическая плотность полосы поглощения при выбранном волновом числе; m_{ост} – доля в % массы образца после кислотной обработки от исходной массы.

Содержание керогена определяли как сумму содержаний алифатических (AL) и ароматических (AR) фрагментов.

Методики исследования методом ИК-микроскопии

Методика (8) локального анализа поверхности слоистого образца породы

ИК-спектры отражения регистрировали в точках пришлифованной поверхности образца по выбранному вертикальному ряду с шагом в 100 мкм в режиме НПВО (Ge-призма) в инфракрасном диапазоне 4000-700 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканирований 100. Спектры обрабатывали с учетом атмосферной коррекции и выравнивания базовой линии. Картирование поверхности проводили по высоте полос поглощения при заданных волновых числах в программном приложении AIMsolution.

Методика (9) локального анализа поверхности образцов пород

Поверхность образца породы анализировали по выбранным горизонтальным рядам на участках размером 400×300 мкм в шахматном порядке (рисунок 9а). На каждом участке регистрировали ИК-спектры отражения в 12 точках с шагом 100 мкм (рисунок 9б) в режиме НПВО (Ge-призма) в инфракрасном диапазоне 4000-700 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканирований 64. Спектры обрабатывали с учетом атмосферной коррекции и выравнивания базовой линии. Картирование поверхности проводили по высоте полос поглощения при заданных волновых числах в программном приложении AIMsolution.

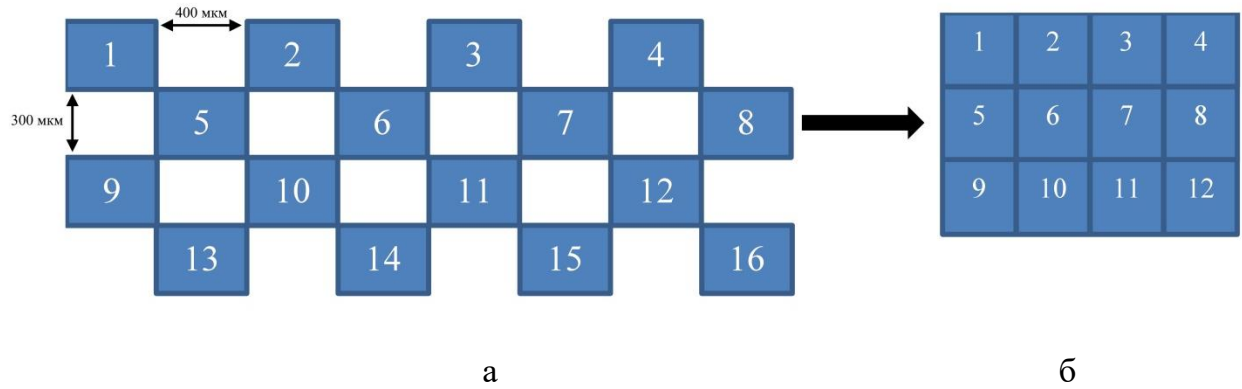


Рисунок 9 – Схема регистрации ИК-спектров отражения на поверхности породы: а – расположение участков размером 400×300 мкм по поверхности; б – деление участка на 12 секторов размером 100×100 мкм

ГЛАВА 3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЕРОГЕНА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

3.1 ИК-спектроскопия керогена и керогенсодержащих пород

3.1.1 Структурно-групповой состав образцов керогена и керогенсодержащих пород

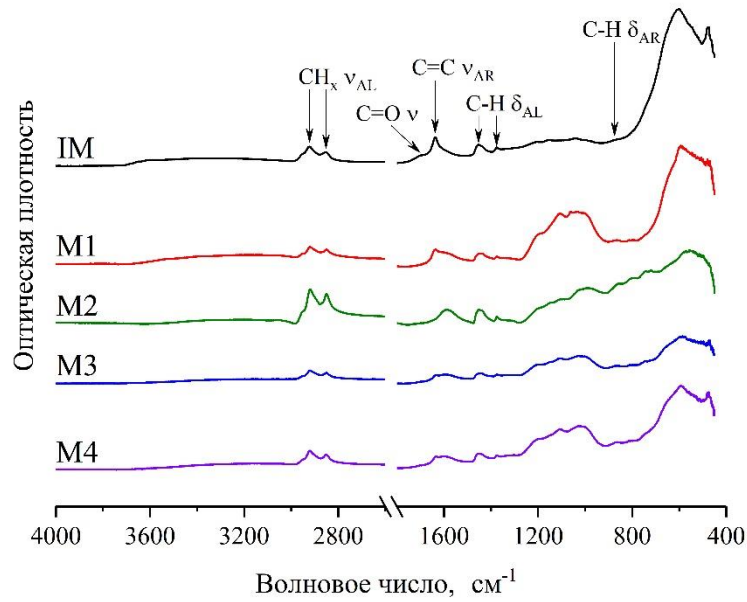
Структурно-групповой состав образцов выделенного керогена из пород бажендовской свиты изучили методом ИК-спектроскопии в режиме отражения (НПВО) и пропускания в таблетках бромида калия (рисунок 10).

В ИК-спектрах исследованных образцов керогена идентифицировали следующие полосы поглощения различных функциональных групп ОВ [37, 38, 70, 108]: полосы в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ относят к полосам валентных колебаний С–Н связей алифатических фрагментов керогена: 2956 см^{-1} – асимметричные CH_3 ; 2925 см^{-1} – асимметричные CH_2 ; 2852 см^{-1} – симметричные CH_2 ; плечо при 1700 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей С=О кислородосодержащих групп (карбокисильных, альдегидных, кетонных); полоса поглощения в области $1650-1600\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные связи С=C ароматических колец; полосы при 1457 и 1376 см^{-1} относят к полосам деформационных колебаний С–Н алифатических групп; полоса поглощения в области $900-800\text{ см}^{-1}$ связана с деформационными колебаниями С–Н ароматических фрагментов керогена.

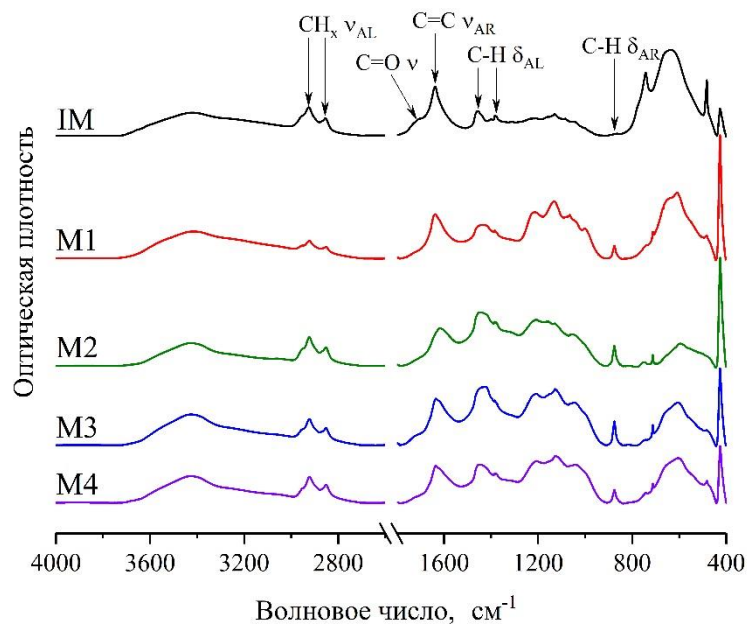
Полосы поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний метиленовых групп (2925 и 2852 см^{-1}), деформационных колебаний С–Н (1457 см^{-1}) и валентных колебаний С=C ароматического кольца (1630 см^{-1}) наблюдали как в ИК-НПВО-спектрах, так и в ИК-спектрах пропускания образцов керогена. Однако, интенсивность полос в спектрах отражения заметно ниже, что связано с сильным поглощением темных образцов выделенного керогена и невозможностью варьировать толщину светового пути в виду особенности режима регистрации спектра. При регистрации ИК-спектров пропускания имеется возможность регулировать толщину таблетки бромида калия и содержание образца в ней, что позволяет подобрать наиболее оптимальные условия регистрации для получения наиболее разрешенных полос поглощения.

При сравнении зрелых образцов (М1-М4) с образцом незрелого керогена (М) обнаружили отсутствие у последнего полосы поглощения в области $900-800\text{ см}^{-1}$.

Интенсивность этих полос в ИК-НПВО-спектрах образцов М1-М4 очень низкая, в отличие от спектров пропускания, где полоса имеет узкий и более интенсивный сигнал.



а



б

Рисунок 10 – ИК-спектры выделенного керогена из пород баженской свиты: а – НПВО; б – пропускание (содержание ~0.1%)

Структурно-групповой состав образцов керогенсодержащих пород баженовской свиты изучили методом ИК-спектроскопии в режиме отражения (НПВО) и пропускания в таблетках бромида калия. На рисунках представлены ИК-спектры отражения (рисунок 11) и пропускания (рисунок 12) некоторых исследованных образцов пород до и после (ex) экстракции битумоидов.

Керогенсодержащие сланцевые породы неоднородны и имеют сложный многокомпонентный состав. Большинство полос, которые наблюдают в средней инфракрасной области, относят к минеральным (неорганическим) компонентам породы [9, 14, 69, 118]:

- широкая полоса в области 1400 см^{-1} , а также узкие полосы при 876 и 712 см^{-1} соответствуют валентным асимметричным и деформационным внеплоскостным и плоскостным колебаниям карбонат-аниона CO_3^{2-} карбонатных минералов, таких как кальцит, доломит, арагонит и др. соответственно;
- широкая полоса в области $1200\text{--}800\text{ см}^{-1}$ с несколькими максимумами характеризует валентные колебания Si-O-Si и Al-O-Si глинистых и кремнистых минералов, таких как каолинит, монтмориллонит, иллит и др.
- полосы поглощения в области $800\text{--}650\text{ см}^{-1}$, в частности дублетная полоса с максимумами при 797 и 777 см^{-1} , относят к валентным колебаниям SiO_2 кварца;
- полосы поглощения в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям Si-O глинистых и кремнистых минералов, а также валентным и деформационным колебаниям Me-O (например, Fe-O , Al-O и др.).

В ИК-спектрах керогенсодержащих пород полосы, характеризующие ОВ керогена, можно идентифицировать в двух областях: $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C-H алифатических фрагментов и $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C=C ароматических фрагментов керогена.

В ИК-спектрах отражения керогенсодержащих пород присутствуют все перечисленные ранее полосы поглощения, соответствующие функциональным группам минералов и керогена, но их интенсивность значительно ниже по сравнению со спектрами пропускания. Если же образец породы характеризуется низким содержанием ОВ (ТОС не более 3 масс. %), то в ИК-спектрах полосы поглощения, относящиеся к керогену практически отсутствуют.

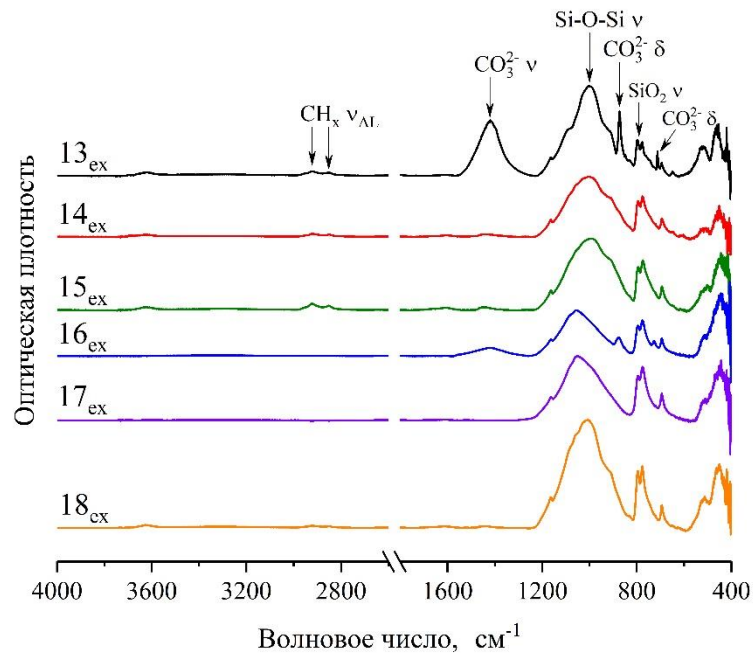
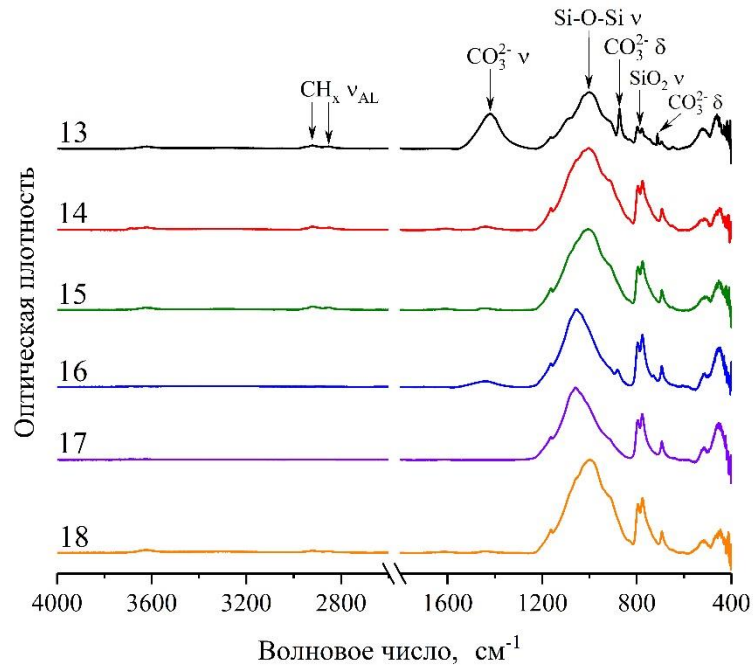
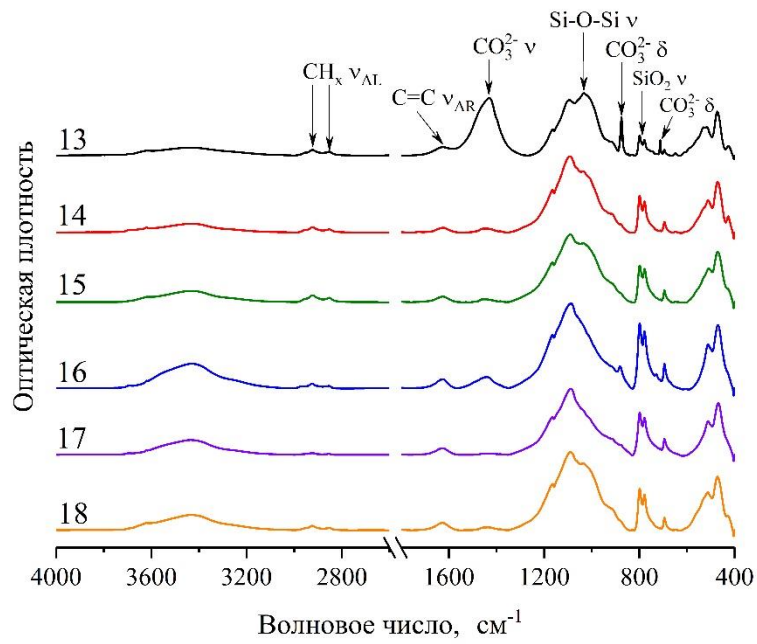
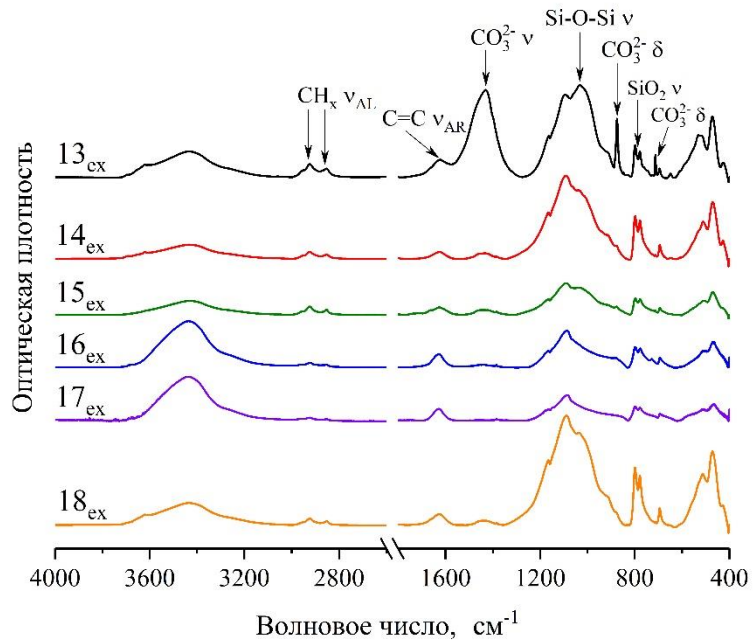


Рисунок 11 – ИК-НПВО-спектры керогенсодержащих пород баженовской свиты:
 а – неэкстрагированные породы; б – экстрагированные породы



а



б

Рисунок 12 – ИК-спектры пропускания керогенсодержащих пород баженовской свиты (содержание $\sim 0.25\%$): а – неэкстрагированные породы; б – экстрагированные породы

Таким образом, метод ИК-НПВО-спектроскопии удобен для экспрессного исследования структурно-группового состава выделенного керогена и керогенсодержащих пород по сравнению с методом ИК-спектроскопии на пропускание. Такая методика не требует длительной и трудоемкой пробоподготовки образцов, однако разрешение получаемых спектров и интенсивность полос поглощений значительно ниже, по сравнению с ИК-спектрами пропускания, следовательно, ниже чувствительность для обнаружения исследуемых компонентов (например, керогена). В то же время следует отметить присутствие полос поглощения О–Н групп воды, сорбированной бромидом калия при приготовлении таблеток из атмосферы: широкая полоса поглощения валентных колебаний в области 3400 см^{-1} и полоса деформационных колебаний в области 1640 см^{-1} . Для уменьшения интенсивности данных полос следует проводить предварительную сушку бромида калия и проводить прессование таблеток с откачкой воздуха.

3.1.2 Полуколичественное определение керогена методом ИК-спектроскопии

Содержание компонентов рассчитывали как отношение оптической плотности соответствующих полос к сумме оптических плотностей полос минералов и керогена, при этом содержание керогена рассчитывали как сумму содержаний алифатических (AL) и ароматических (AR) фрагментов (приложение А, таблица А.1). При нормировании использовали значения интенсивности полос поглощения, относящиеся к кварцу (797 см^{-1}), глинистым ($1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$), карбонатным ($1450\text{-}1400\text{ см}^{-1}$) минералам, а также ароматическим (1630 см^{-1}) и алифатическим (2925 см^{-1}) связям С=С и С–Н во фрагментах керогена соответственно.

Оценку содержания керогена и минералов проводили для образцов пород как до, так и после экстракции битумоидов хлороформом. Важно отметить, что в процессе экстракции из породы в основном извлекаются алифатические УВ, которые образуются в результате термического разложения керогена, мигрируют по трещинам породы и накапливаются в порах. Вследствие этого в большинстве анализируемых образцов содержание керогена в экстрагированных породах несколько меньше, чем до экстракции. Примеры интервалов содержания керогена и минералов в исследуемых образцах керогенсодержащих пород с переменным составом представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Примеры интервалов содержания керогена и минералов в образцах глинисто-карбонатно-кремнистых пород (n=3-5, P=0.95)

Скв-на	№	Интервал содержания компонента, масс. %			
		Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген
I	1	16-28	35-72	9-17	8-15
	1 _{ex}	16-26	27-50	23-43	6-9
	2	21-37	37-64	4-7	12-18
	2 _{ex}	27-50	29-52	5-9	11-17
	3	30-49	38-64	0-2	6-11
	3 _{ex}	28-49	39-65	0-2	7-12
	4	30-50	35-72	0-1	4-9
	4 _{ex}	18-31	52-90	0-1	3-6
	5	30-56	29-61	6-10	3-6
	5 _{ex}	21-42	40-75	5-9	2-7
	6	29-51	38-63	0-2	7-10
	6 _{ex}	27-55	33-65	0-1	5-13
II	7	3-6	10-18	46-78	13-27
	7 _{ex}	3-5	9-16	47-91	10-20
	8	2-4	7-13	50-86	12-27
	8 _{ex}	1-2	5-10	70-95	6-13
	9	22-38	37-70	2-3	10-20
	9 _{ex}	22-37	40-70	2-3	10-20
	10	12-19	16-28	36-61	10-18
	10 _{ex}	12-24	18-33	35-63	4-11
	11	25-43	40-74	0-2	5-13
	11 _{ex}	31-60	33-65	0-1	4-8
	12	28-49	36-70	0-2	5-12
	12 _{ex}	21-42	46-82	0-1	2-7

По содержанию основных минералов можно выделить несколько типов пород исследованных образцов [117]. В скважине I преобладают кремнисто-глинистые (образцы 3-6), присутствуют глинисто-карбонатно-кремнистые с переменным содержанием компонентов (образцы 1) и керогеново-глинистые-кремнистые (образцы 2). В скважине II породы представлены самыми разнообразными типами: керогеново-глинисто-карбонатные (образцы 7 и 8), керогеново-кремнисто-глинистые (образцы 9), керогеново-глинисто-карбонатные-кремнистые с переменным содержанием компонентов (образцы 10) и кремнисто-глинистые (образцы 11 и 12). Керогеново-глинисто-карбонатные-кремнистые (образцы 13), керогеново-кремнисто-глинистые (образцы 14 и 15) и кремнисто-глинистые/глинисто-кремнистые с переменным содержанием компонентов (образцы 16-18) слагают породы скважины III. Все породы скважины IV

относятся к глинисто-карбонатно-кремнистым с содержанием кварца до 27 масс. %, глинистых минералов до 68 масс. %, карбонатов до 38 масс. % и керогена до 12 масс. %.

В настоящее время основным методом определения содержания керогена в породе и ее нефтегенерационного потенциала является программируемый пиролиз по методу Рок-Эвал с последующим газохроматографическим определением отходящих газов [16]. Принципом пиролиза по методу Рок-Эвал является 2-х стадийность эксперимента. На первом этапе проводят пиролиз образца в инертной среде до 650°C и определяют УВ с использованием ПИД-детектора, на втором этапе – процесс сжигания оставшегося углерода в присутствии воздуха от 300 до 850°C до СО и СО₂. Основным пиролитическим параметром является общее содержание органического углерода (ТОС, масс. %). В программируемом пиролизе при расчете ТОС есть допущение, что углерод составляет 85% от массы генерируемых углеводородов при термической деструкции и окислении керогена. Применяя это же допущение к сумме алифатических и ароматических фрагментов керогена, можно вычислить сопоставимое значение общего содержания органического углерода по методу ИК-спектроскопии (ТОС_{ИК}) с относительной погрешностью до 50% по сравнению с пиролитическим параметром ТОС (таблица 17).

Показано, что средние значения пиролитического ТОС, применяемые как истинные, для образцов I, III и IV скважин попадают в интервалы значений ТОС_{ИК}, рассчитанные нормированием ИК-спектров измельченных образцов пород. Но для образцов II скважины (7, 8 и 10) как неэкстрагированных, так и после экстракции, значения ТОС_{ИК} завышены в 4-6 раз и погрешность полуколичественного определения ТОС_{ИК} резко возрастает (более 50%). Главное отличие этих пород от других образцов этой же и других скважин – повышенное содержание карбонатных минералов, т.к. эти образцы относят к карбонатным прослоям. В таблице 16 показано, что по результатам ИК-спектроскопии содержание карбонатных минералов в этих образцах может варьировать от 30 до 100 масс. %.

Следовательно, карбонатные минералы оказывают мешающее влияние на полуколичественное определение керогена в образцах керогенсодержащих пород. Поэтому, для таких типов пород (кремнисто-карбонатных) необходимо либо учитывать их количество в расчетах, либо проводить дополнительную пробоподготовку с целью удаления карбонатов из матрицы породы.

Таблица 17 – Сравнение значений полуколичественного определения ТОС_{ИК} с данными пиролиза Рок-Эвал для пород до и после (ex) экстракции битумоидов (n=3-5, P=0.95)

Скв-на	№	ИК-спектроскопия		Пиролиз Рок-Эвал	
		ТОС _{ИК} , масс. %	S _r , %	ТОС, масс. %	S _r , %
I	1	10±3	13.2	10.2±0.6	2.4
	1 _{ex}	6±1	7.7	6.5±0.4	
	2	13±2	7.4	13.8±0.8	
	2 _{ex}	12±2	8.4	11.9±0.7	
	3	7±2	13.0	6.4±0.4	
	3 _{ex}	8±2	10.9	6.5±0.4	
	4	5±2	15.8	3.6±0.2	
	4 _{ex}	4±1	11.4	3.1±0.2	
	5	4±1	13.4	3.4±0.2	
	5 _{ex}	4±2	18.9	2.6±0.2	
	6	7±1	8.1	6.5±0.4	
	6 _{ex}	8±3	17.6	5.9±0.4	
II	7	17±6	14.8	4.4±0.3	2.4
	7 _{ex}	13±4	13.1	3.6±0.2	
	8	17±6	15.0	3.3±0.2	
	8 _{ex}	8±3	16.1	3.1±0.2	
	9	13±4	13.6	13.8±0.8	
	9 _{ex}	12±4	13.9	11.0±0.7	
	10	12±3	10.6	2.0±0.1	
	10 _{ex}	7±3	18.5	1.3±0.1	
	11	8±2	16.6	6.9±0.4	
	11 _{ex}	5±2	15.6	3.3±0.2	
	12	7±3	17.8	5.9±0.4	
	12 _{ex}	4±2	20.7	5.4±0.3	
III	13	12±4	13.3	13.4±0.8	2.4
	13 _{ex}	11±4	14.0	12.4±0.7	
	14	9±3	14.5	11.6±0.7	
	14 _{ex}	9±3	15.0	9.6±0.6	
	15	13±4	12.4	12.2±0.7	
	15 _{ex}	12±5	16.5	8.2±0.5	
	16	5±2	17.8	2.9±0.2	
	16 _{ex}	3±2	17.9	2.0±0.1	
	17	4±2	17.8	2.4±0.1	
	17 _{ex}	3±1	18.0	1.9±0.1	
	18	8±3	17.8	6.6±0.4	
	18 _{ex}	7±3	19.3	6.5±0.4	
IV	19	9±4	15.3	11.3±0.7	2.4
	19 _{ex}	8±2	12.0	8.6±0.5	
	20	7±3	15.5	8.9±0.5	
	20 _{ex}	4±2	16.8	6.0±0.4	
	21	7±3	15.9	9.1±0.5	
	21 _{ex}	5±2	19.7	6.4±0.4	

22	7±3	18.1	9.7±0.6
22 _{ex}	5±2	15.0	6.9±0.4
23	6±3	16.4	9.0±0.5
23 _{ex}	5±2	18.0	6.6±0.4
24	8±3	14.0	9.9±0.6
24 _{ex}	6±2	12.2	7.2±0.4

Таким образом, метод ИК-спектроскопии удобен не только для экспрессного определения структурно-группового состава керогеносодержащих пород, но и позволяет оценить тип породы и полуколичественно определить содержание керогена в исследуемом образце. Определение общего содержания органического углерода спектральным методом (ТОС_{ИК}) согласуется с результатами пиролитических исследований по методу Рок-Эвал, что дает основание для разработки способа полуколичественного определения керогена непосредственно в образцах различного типа пород без трудоемкой пробоподготовки и выделения керогена, с использованием минимального количества образца для регистрации спектра пропускания в таблетке бромида калия.

3.2 Минимизация пробоподготовки при исследовании керогена в породах методом ИК-спектроскопии

Для получения информации о структуре и составе ОВ, в т.ч. керогена, применяют множество различных методов исследования таких как как программируемый пиролиз, газовая хроматография, хроматография с масс-детектированием и др. В современной технологии исследования керогена основополагающим является комплекс пиролиз – экстракция битумоидов – пиролиз и выделение керогена из нефтематеринской породы с использованием различных органических растворителей (хлороформ, спиртобензол и др.) и минеральных кислот (соляная, плавиковая и др.). Каждая стадия экстракции занимает продолжительное время, что связано с особенностями минерального состава и строения пород. В частности, для пород баженовской свиты экстракция продолжается месяцами, т.к. постоянно происходит процесс высвобождения новых порций УВ из «керогеновых» пор [16]. Общая схема выделения и исследования керогена представлена на рисунке 13.

Методы ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии предоставляют возможность получить информацию о распределении, структуре и составе ОВ керогена за более короткий период времени, т.к. исключают стадии экстракции пород и выделения керогена (рисунок 14).



Рисунок 13 – Общая схема геохимических исследований ОВ пород баженовской свиты [16]

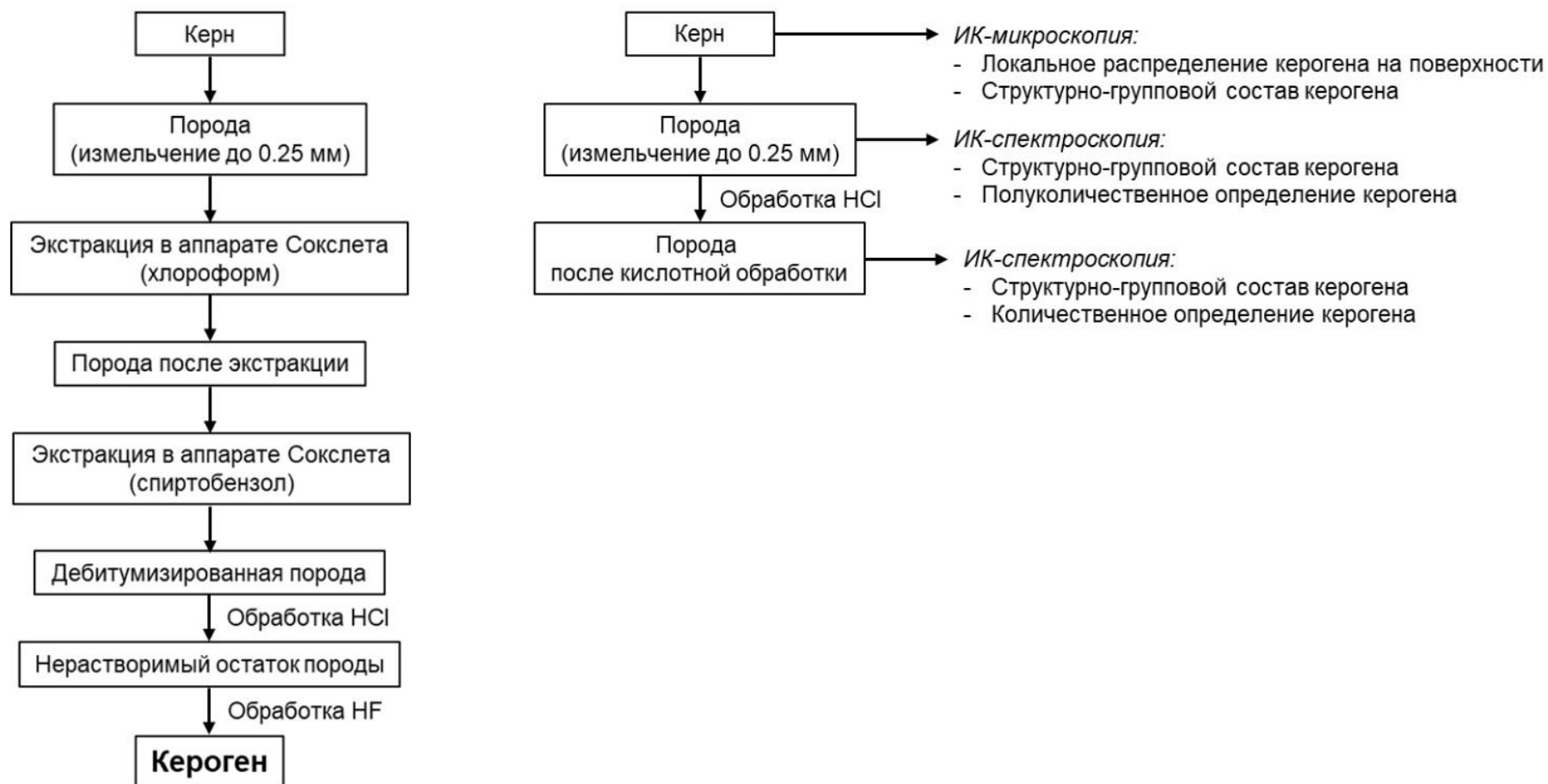


Рисунок 14 – Схема исследования распределения, структуры и состава ОВ (в т.ч. керогена) в породах методами ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии в сравнении с общей схемой исследования, предложенной [16]

Для исследования локального распределения ОВ, в т.ч. керогена, на поверхности породы методом ИК-микроскопии (в режиме НПВО) достаточно провести пришлифовку скола образца исследуемой породы (рисунок 15).

Кремнисто-карбонатная порода



Кремнисто-глинистая порода

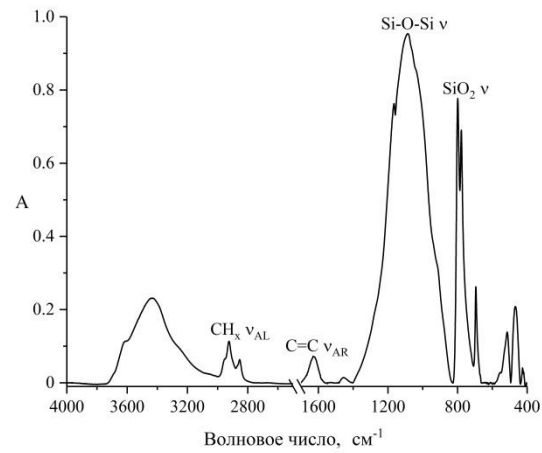


а

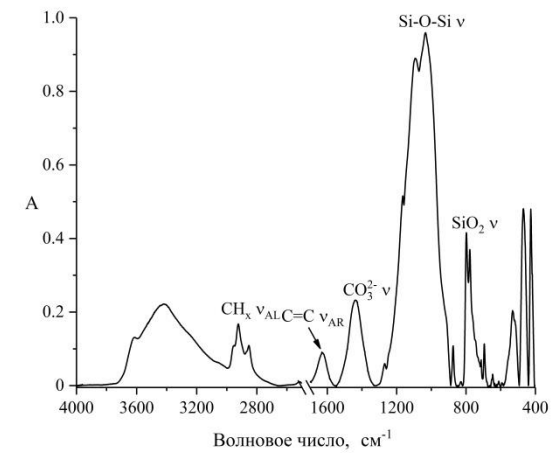
б

Рисунок 15 – Образцы породы до (а) и после (б) пришлифовки

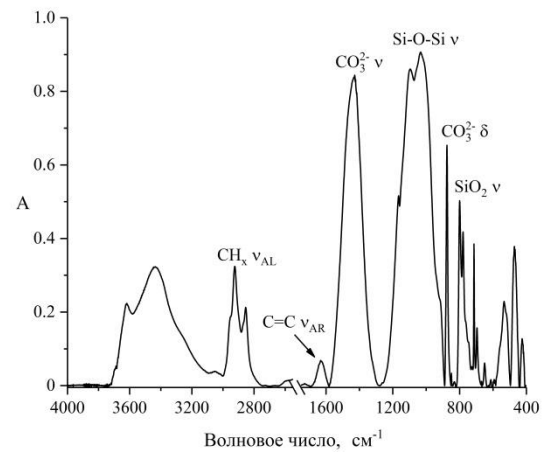
От минералогического состава породы зависит вид ИК-спектра (рисунок 16): полосы поглощения функциональных групп кремнистых, глинистых, а также карбонатных минералов (до 30 масс. %) минералов не перекрываются с полосами поглощения алифатических и ароматических структур керогена в выбранных для их определения спектральных диапазонах $3000-2800$ и $1700-1600$ см^{-1} (рисунок 16а и 16б). Однако, при высоком содержании карбонатных пород (более 30 масс. %) полоса поглощения валентных колебаний карбонат-иона CO_3^{2-} может частично перекрывать полосу поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец (рисунок 16в). При содержании карбонатов более 60 масс. % также появляются обертоны полосы при 1400 см^{-1} в области $3000-2800$ см^{-1} , интенсивность которых накладывается на интенсивность полос валентных колебаний C-H связей алифатических фрагментов керогена, что приводит к искажению содержания керогена в породах в сторону увеличения при нормировании ИК-спектров (рисунок 16г). Кислотная обработка (конц. HCl) измельченных пород позволяет уменьшить интенсивность обертонов и увеличить величину полезного сигнала, а, следовательно, уменьшить погрешность определения (рисунок 17).



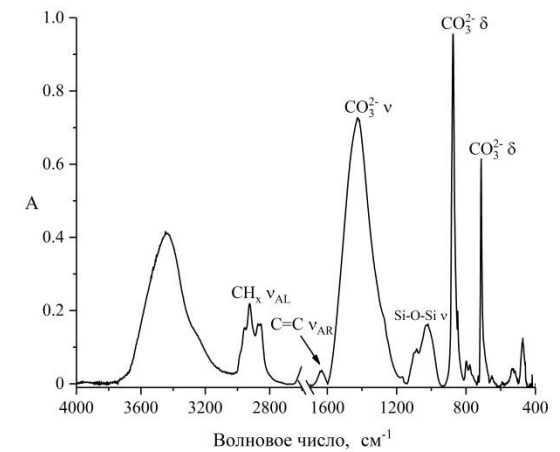
а



б



в



г

Рисунок 16 – ИК-спектры пород различного минералогического состава: а – кремнисто-глинистая порода; б и в – глинисто-карбонатно-кремнистые породы; г – кремнисто-карбонатная порода

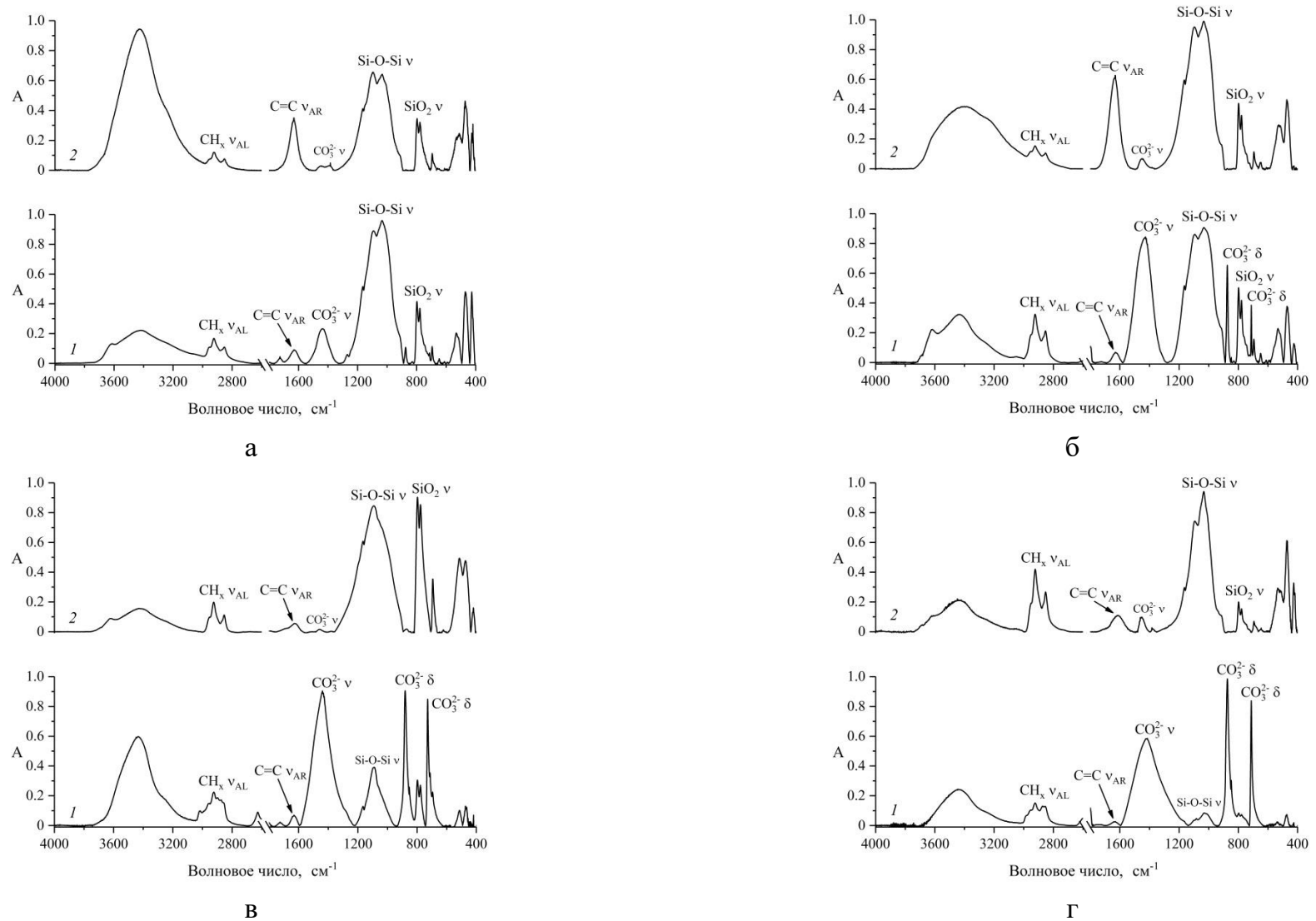


Рисунок 17 – ИК-спектры пород с различным содержанием карбонатных минералов до (1) и после (2) кислотной обработки: а и б – глинисто-карбонатно-кремнистые породы; в и г – кремнисто-карбонатные породы

Вид ИК-спектров до и после кислотной обработки кремнисто-глинистых пород не изменяется, а для пород, содержащих карбонаты, может сильно отличаться в зависимости от их содержания в исходной породе. Так, для глинисто-карбонатно-кремнистых пород характерно (рисунок 17а и б): уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний карбонат-иона CO_3^{2-} ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$); увеличение интенсивности полос поглощения валентных C-H и C=C связей ОВ (3000-2800 и 1700-1600 см^{-1} соответственно), а также увеличение интенсивности полос поглощения функциональных групп глинистых и кремнистых минералов (Si-O-Si 1200-900 см^{-1} ; SiO_2 800-700 см^{-1}). Для кремнисто-карбонатных пород изменения в спектрах более значимые (рисунок 17в и г): сильно уменьшаются полосы поглощения для валентных ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$) и деформационных (876 и 712 см^{-1}) колебаний карбонат-ионов CO_3^{2-} ; сильно увеличиваются интенсивности полос поглощения связей Si-O-Si ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) и SiO_2 (799 и 777 см^{-1}) для глинистых и кремнистых минералов; увеличиваются полосы поглощения валентных C=C связей ароматических колец в области 1700-1600 см^{-1} ; в области 3000-2800 см^{-1} меняется форма полос поглощения вследствие значительного уменьшения интенсивности обертонов карбонат-ионов, при этом в целом интенсивность полос поглощения, характеризующих алифатические фрагменты ОВ, может как уменьшаться, так и увеличиваться.

Нормированием ИК-спектров, используя основные полосы поглощения минералов (глинистых $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ и кварца $\sim 800 \text{ см}^{-1}$) и керогена (AL $\sim 2923 \text{ см}^{-1}$ и AR $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ фрагментов), определили содержание $\text{ТОС}_{\text{ИК}}$ до и после кислотной обработки пород (приложение А, таблица А.2). В расчетах учитывали количество выделившегося CO_2 для учета содержания карбонатов в исходной породе, используя допущение, что основным минералом является кальцит с формулой CaCO_3 . В таблице 18 представлены результаты $\text{ТОС}_{\text{ИК}}$ различных пород до и после кислотной обработки: керогеново-глинисто-карбонатных (содержание карбонатов от 46 до 95 масс. %) и керогеново-глинисто-карбонатно-кремнистых (содержание карбонатов от 14 до 63 масс. %).

В породах с содержанием карбонатов менее 10 масс. % (согласно методу ИК-спектроскопии; приложение А, таблица А.1), $\text{ТОС}_{\text{ИК}}$ до и после кислотной обработки практически не меняется, что можно объяснить низкой интенсивностью полосы в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с интенсивностью полос поглощения функциональных групп всех минералов и керогена.

Таблица 18 – Значения ТОС_{ИК} пород с различным содержанием карбонатов до и после кислотной обработки (HCl, 36% р-р)

№	До кислотной обработки		После кислотной обработки		$F_{\text{экс}}$
	ТОС _{ИК} , масс. %	s_r , %	ТОС _{ИК} , масс. %	s_r , %	
1	10±3	13.2	10±2	9.3	1.9
1 _{ex}	6±1	7.7	7±1	9.0	0.7
7	17±6	14.8	5±1	11.1	24.7
7 _{ex}	13±4	13.1	5±2	14.4	5.5
8	17±6	15.0	5±2	19.0	6.7
8 _{ex}	8±3	16.1	4±2	17.5	3.1
10	12±3	10.6	4±1	14.0	6.5
10 _{ex}	7±3	18.5	2±1	15.0	26.0
19	9±4	15.3	9±2	10.9	2.1
19 _{ex}	8±2	12.0	8±2	10.8	1.2
20	7±3	15.5	7±3	17.6	0.7
20 _{ex}	4±2	16.8	5±2	14.8	1.1
21	7±3	15.9	8±2	10.9	1.5
21 _{ex}	5±2	19.7	5±2	15.2	1.6
22	7±3	18.1	8±2	11.6	1.9
22 _{ex}	5±2	15.0	5±2	16.4	0.8
23	6±3	16.4	8±2	11.8	1.2
23 _{ex}	5±2	18.0	5±2	15.4	1.2
24	8±3	14.0	8±2	9.6	1.7
24 _{ex}	6±2	12.2	7±1	7.9	1.6

*значение критерия Фишера $F_{\text{экс}}$ ($n = 3-5$; $P = 0.95$; $F_{\text{крит}} = 19.2$)

В образцах пород, для которых содержание карбонатов, найденное методом ИК-спектроскопии, составило от 14 до 40 масс. % (образцы 1 и 19-24), значения ТОС_{ИК} и их доверительные интервалы до и после обработки соляной кислотой практически не меняются. По критерию Фишера рассчитанный $F_{\text{экс}}$ (от 0.7 до 2.1) не превышает критического значения 19.2, следовательно выборки до и после кислотной обработки для этих образцов можно считать однородными.

Для образцов пород с содержанием карбонатов более 40 масс. % (образцы 7, 8 и 10) значения ТОС_{ИК} уменьшается в 2-4 раза, что подтверждает гипотезу о том, что интенсивность обертонов карбонат-анионов CO_3^{2-} в области 3000-2800 cm^{-1} складывается с интенсивностью полос колебаний связей С–Н алифатических фрагментов. Некоторые рассчитанные $F_{\text{экс}}$ (от 3.1 до 26.0) превышает критическое значение, следовательно, результаты до и после обработки пород соляной кислотой имеют значимое расхождение по воспроизводимости.

ИК-спектроскопия является экспрессным и недорогим методом анализа, не требующим трудоемкой пробоподготовки образцов. Для изучения структурно-группового состава и определения типа керогенсодержащей породы достаточно измельчить образец, смешать с бромидом калия и спрессовать таблетку для регистрации спектра пропускания. Если, по предварительной оценке, содержание карбонатных минералов в породе превышает 40 масс. %, то требуется дополнительная кислотная обработка соляной кислотой породы для их удаления. Уменьшение интенсивности полосы поглощения в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$, а также исчезновение сигнала в области $3000\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$ позволяет точнее определить содержание (полуколичественное определение) керогена в породе и общее содержание органического углерода (ТОС_{ИК}) методом ИК-спектроскопии.

ИК-микроскопия – метод локального анализа поверхности образцов пород с целью изучения распределения керогена. Для проведения анализа достаточно шлифовать скол породы в направлении, интересном для изучения распределения керогена.

Таким образом, в отличие от общих схем исследования ОВ, в т.ч. керогена, в породах, методы ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии позволяют сократить продолжительность всего пути исследования и получить информацию о распределении и содержании керогена и минералов в нефтематеринских породах. Применение данного способа позволяет исключить использование токсичных органических и некоторых неорганических (например, плавиковой кислоты) растворителей. Полученная информация может быть полезной при оценке рентабельности разработки месторождения и уточнении геологических моделей коллектора. Однако, предложенный способ не исключает и не заменяет дальнейшие исследования породы и керогена общепринятыми методами, требующими более длительных материальных и временных затрат.

3.3 Способ количественного определения керогена методом ИК-спектроскопии

3.3.1 Исследование монокомпонентных смесей и определение коэффициентов поглощения колебаний C–H и C=C связей

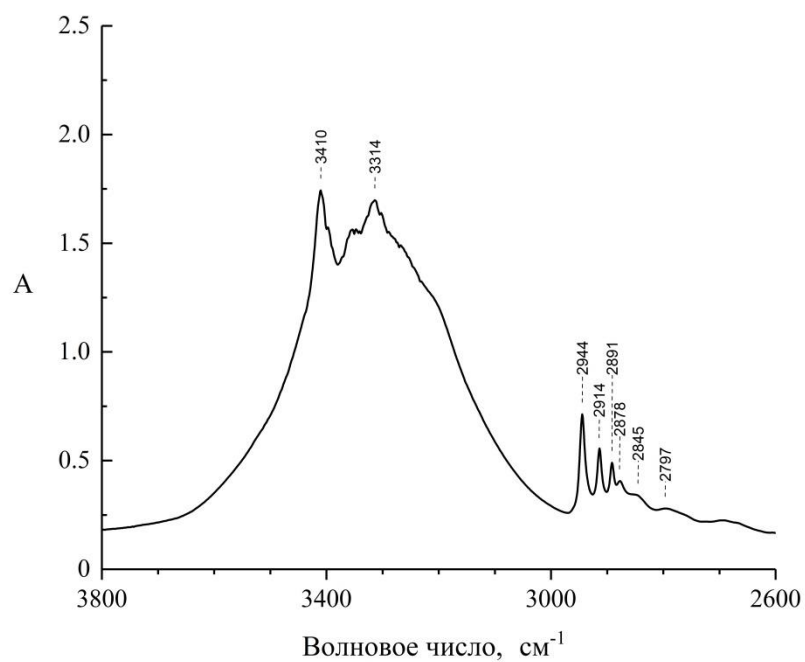
В ИК-спектрах пород большинство полос поглощения, характеризующих органическое вещество керогена, в области $1200\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ (область «отпечатков пальцев») перекрываются более интенсивными полосами минеральных компонентов матрицы,

например, Si–O. Наиболее информативными являются области после 1500 см^{-1} , где практически не наблюдаются полосы поглощения слагающих матрицу минералов (глинистые, карбонатные, кремнистые и т.д.) и лишь присутствуют полосы поглощения кристаллической и связанной воды (1640 см^{-1} , $3700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). Кероген характеризуется несколькими полосами поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C–H алифатических фрагментов), $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C=C ароматического кольца и C=O) и $1500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания C–H алифатических фрагментов).

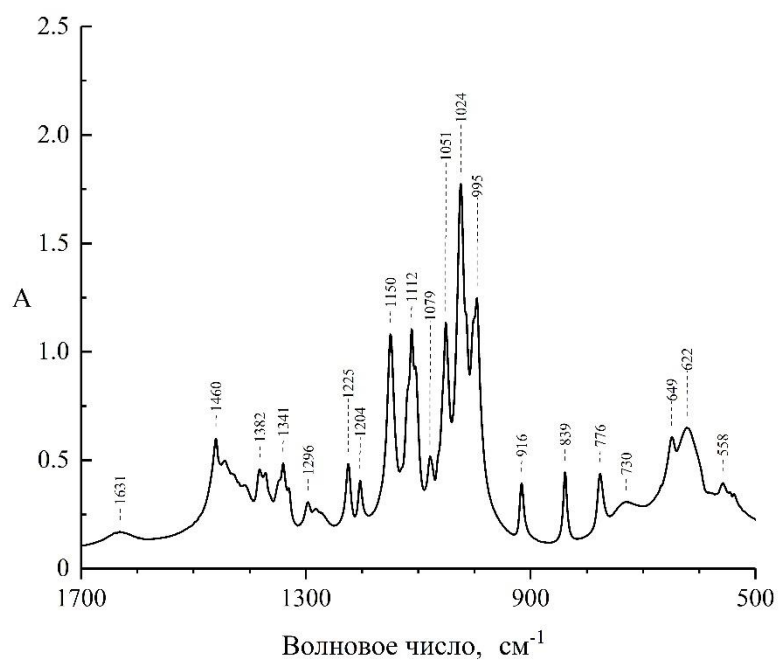
Состав керогена для каждого месторождения уникален. Поэтому не представляется возможным точно идентифицировать строение и структуру керогена. Но для геохимических исследований нефтяных месторождений ценную информацию представляет соотношение алифатических и ароматических фрагментов, что в свою очередь может указывать на тип керогена, находящегося в породе нетрадиционного коллектора, и на степень его катагенической зрелости.

Для определения содержания алифатических и ароматических фрагментов в породе методом ИК-спектроскопии, применяя закон светопоглощения Бугера-Ламберта, необходимо использовать коэффициенты поглощения полос колебаний их функциональных групп в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ соответственно. Для определения коэффициентов поглощения C–H и C=C связей использовали метод градуировочного графика в монокомпонентных смесях модельных соединений, имеющих в своей структуре связи C–H в алифатических группах и C=C в ароматических группах. В качестве таких модельных соединений были выбраны D-глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), содержащая связи C–H в CH_2 - и CH -группах, и нафталин (C_{10}H_8) – связи C=C в конденсированной ароматической структуре.

Полосы поглощения для количественного анализа выбраны по ИК-спектрам пропускания D-глюкозы (рисунок 18) и нафталина (рисунок 19) в таблетках бромида калия. Идентификация полос поглощения исследуемых модельных веществ (D-глюкозы и нафталина) приведена в таблице 19.

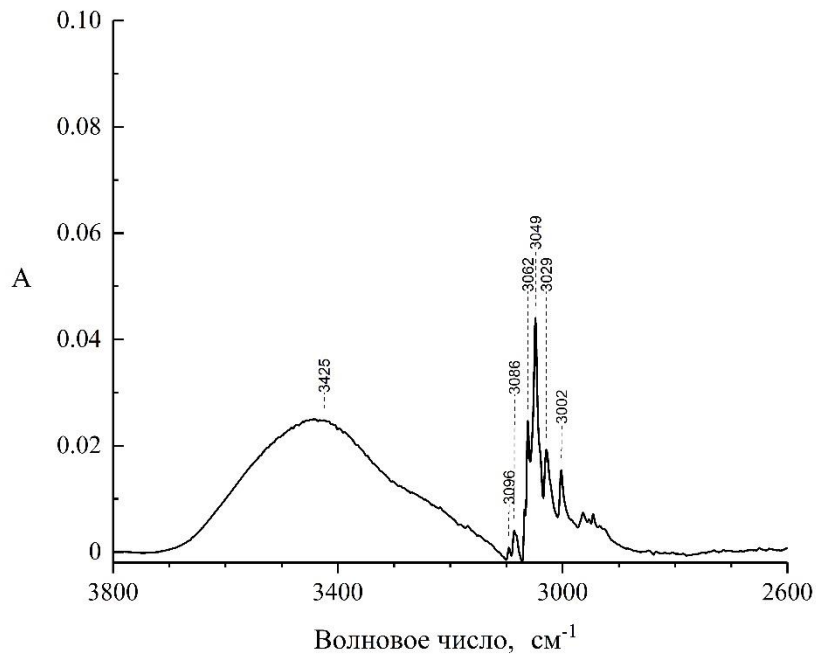


а

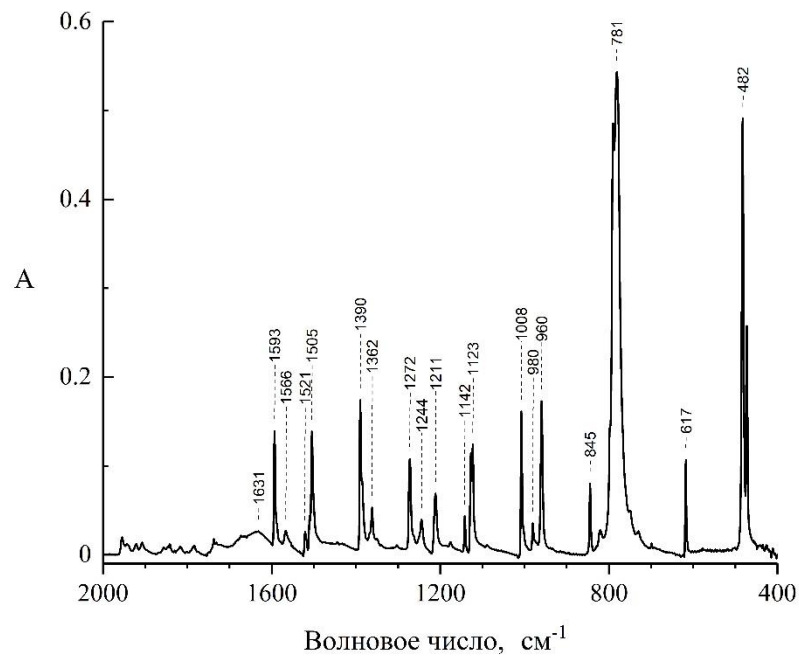


б

Рисунок 18 – ИК-спектр пропускания D-глюкозы (содержание ~0.5% в таблетке): а – область 3800-2600 см⁻¹; б – область 1700-500 см⁻¹



а



б

Рисунок 19 – ИК-спектр пропускания нафталина (содержание $\sim 0.5\%$ в таблетке): а – область $3800\text{-}2600\text{ см}^{-1}$; б – область $2000\text{-}400\text{ см}^{-1}$

Таблица 19 – Идентификация полос поглощения спектров D-глюкозы и нафталина

№	Волновое число, см ⁻¹	Колебания	Примечание	Ссылка
D-глюкоза				
1	558, 622, 649	O-H δ oop	<700 Средней интенсивности, практического значения не имеет	[119]
2	730	C-H δ	960-730	[120]
3	776	колебания кольца	785-755	[120]
4	839	C-H δ (α -пираноза)	855-835	[120,121]
5	916	as колебания кольца	935-905	[120,121]
6	995, 1024, 1051, 1079, 1112, 1150	C-O ν	1160-1000	[120,121]
7	1204, 1225, 1296, 1341, 1371, 1382, 1460	CH и OH δ	1460-1200	[120,121]
8	2797, 2845, 2877, 2891,	C-H comb	2900-2800 Слабая полоса, резонанс Ферми с C-H δ при 1390	[119]
9	2914	CH ν as	~2900	[120,121]
10	2944	CH ν sy	~2900	[120,121]
11	3314, 3410	O-H ν , br	3650-3200 Полоса переменной интенсивности	[120,121]
Нафталин				
1	473 482	oop vib	485-465	[120]
2	617	ip колебания кольца	645-620	[120]
3	781, 790, 845	arC-H δ oop	900-650 Сильная полоса 1 или более	[119]
4	960, 980, 1008, 1123, 1127, 1142, 1211, 1244	arC-H δ ip	1250-950 Много полос переменной интенсивности; практического применения не имеют	[119]
5	1362, 1390	-	Сильная полоса для моно- и ди-замещенных 1400-1370	[120]
6	1505, 1521	arC=C ν	1550-1505 Средняя, часто две полосы	[119, 120]

7	1566, 1593	arC=C v	Средняя, часто две полосы 1620-1580	[119, 120]
8	1673, 1737, 1783, 1816, 1842, 1856, 1908, 1921, 1955	comb	2000-1650 Очень слабая	[119]
9	3002, 3029, 3049, 3062, 3068, 3086, 3096	arC-H v	3105-3000 Часто много полос	[119, 120]

Для определения коэффициентов поглощения валентных C–H колебаний алифатических фрагментов керогена нами были выбраны пять полос поглощения (2845, 2877, 2891, 2914 и 2944 см⁻¹) в области 3000-2800 см⁻¹, а для валентных C=C колебаний ароматических фрагментов – две (1505 и 1593 см⁻¹) в области 1500-1600 см⁻¹. Выбранные полосы поглощения C–H и C=C-связей наблюдали в ИК-спектрах исследуемых пород, керогенов и других объектов, они не перекрываются с полосами колебаний функциональных групп минеральных компонентов породы и могут быть использованы для определения соотношения алифатических и ароматических фрагментов (AL/AR).

3.3.2 Определение коэффициентов поглощения полос валентных колебаний C–H-связей

Для определения коэффициентов поглощения выбранных ранее полос, характеризующих валентные C–H колебания, получены ИК-спектры на пропускание в таблетках KBr с содержанием D-глюкозы 0.1-2.5 мг. Зависимости оптической плотности от содержания глюкозы в таблетке (приложение Б, таблица Б.1) в исследуемом диапазоне содержания имеют линейный характер ($R^2 > 0.99$) и могут быть использованы в качестве градуировочных зависимостей в соответствии с законом светопоглощения (рисунок 20).

В таблице 20 представлены параметры градуировочных зависимостей: R – коэффициент корреляции (детерминации); a – свободный коэффициент уравнения прямой; b – чувствительность, рассчитанная как тангенс угла наклона прямой; $s_0(a)$ и $s_0(b)$ – стандартные отклонения для параметров a и b ; s_0 – стандартное отклонение для холостого значения; $ПО = 3s_0/b$ – предел обнаружения, мг/таб; ДОС – диапазон определяемых содержаний, мг/таб. Для ДОС определяли нижнюю границу определяемых значений как $10s_0/b$, а за верхнюю границу принимали значение наибольшего содержания в градуировке. Для всех приготовленных таблеток бромида калия с содержанием D-глюкозы (m , мг/таб) от 0.1 до 2.5 мг измерена толщина (l , мм) и рассчитан коэффициент поглощения (k) с использованием закона светопоглощения Бугера-Ламберта ($A = klm$).

Средние значения коэффициентов поглощения для каждого волнового числа, а также их доверительные интервалы представлены в таблице 21.

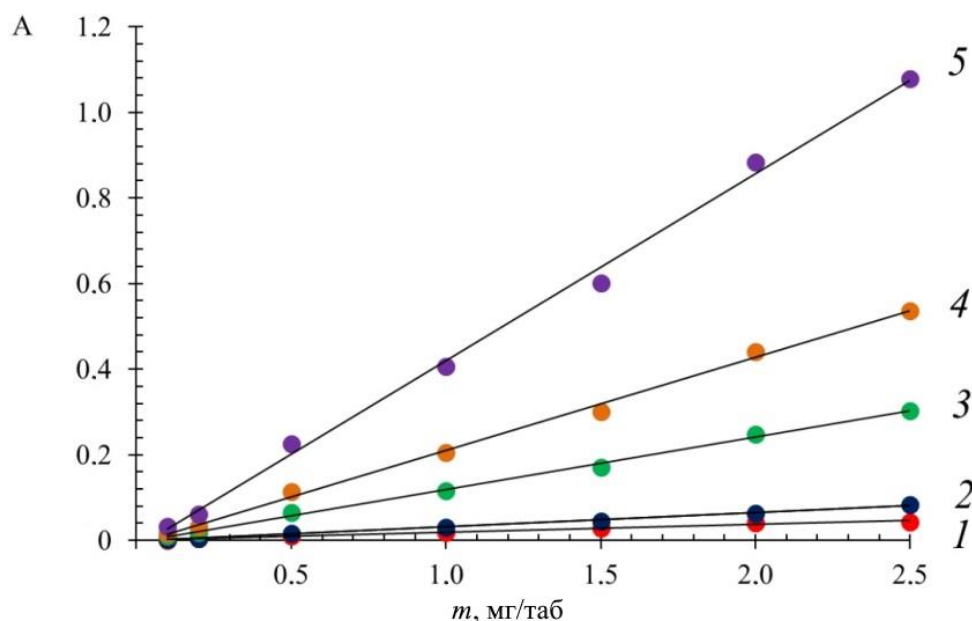


Рисунок 20 – Зависимость оптической плотности (A) от содержания D-глюкозы в таблетке (m , мг/таб) при волновых числах: 1 – 2845; 2 – 2877; 3 – 2891; 4 – 2914 и 5 – 2944 см^{-1}

Таблица 20 – Параметры градуировочных зависимостей ($y=bx+a$) оптической плотности (A) в волновом диапазоне 3000-2800 см^{-1} от содержания D-глюкозы в таблетке (m , мг/таб)

Волновое число, см^{-1}	2944 см^{-1}	2914 см^{-1}	2891 см^{-1}	2877 см^{-1}	2845 см^{-1}
R	0.998	0.998	0.999	0.997	0.994
a	-0.018	-0.007	-0.003	-0.002	-0.001
b	0.437	0.218	0.122	0.033	0.018
$s_0(a)$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
$s_0(b)$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
s_0	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
ПО, мг/таб	0.002	0.01	0.01	0.05	0.08
ДОС, мг/таб	0.01 – 2.5	0.02 – 2.5	0.04 – 2.5	0.16 – 2.5	0.27 – 2.5

Таблица 21 – Коэффициенты поглощения валентных колебаний связей С–Н D-глюкозы в волновом диапазоне 3000-2800 см⁻¹, рассчитанные по значениям оптической плотности (А)

Волновое число, см ⁻¹	2944	2914	2891	2877	2845
$k \pm \Delta^*$, мм ⁻¹ ·мг ⁻¹	0.677±0.03	0.341±0.01	0.194±0.01	0.050±0.00	0.032±0.00
	9	9	0	3	1

*n=15-18, P=0.95

Для определения коэффициентов поглощения выбранных ранее полос, характеризующих валентные С=C колебания, были получены ИК-спектры на пропускание в таблетках КВг с содержанием нафталина 0.5-3.9 мг. Зависимости оптической плотности от содержания нафталина в таблетке (приложение Б, таблица Б.2) в диапазоне 0.5-2.9 мг имеют линейный характер ($R^2 > 0.98$) и могут быть использованы в качестве градуировочных в соответствии с законом светопоглощения (рисунок 21).

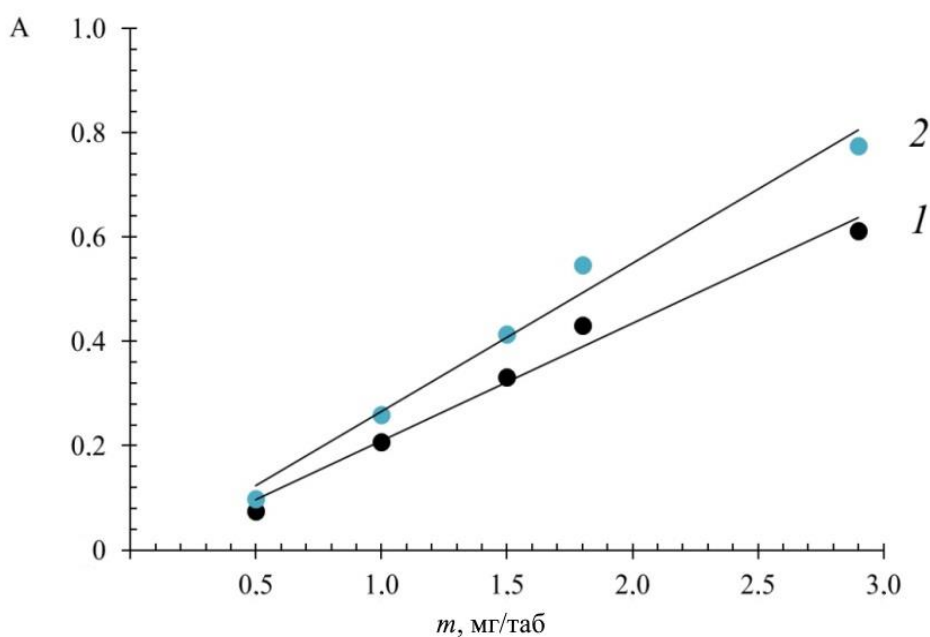


Рисунок 21 – Зависимость оптической плотности (А) от содержания нафталина в таблетке (m, мг/таб) при волновых числах: 1 – 1505; 2 – 1593 см⁻¹

В градуировочных зависимостях не учитывали значения оптической плотности для содержания нафталина 3.9 мг в таблетке, т.к. в этом случае коэффициент корреляции R для обеих полос поглощения при 1505 и 1593 см⁻¹ равен 0.97, а зависимость перестает быть линейной.

В таблице 22 представлены параметры градуировочных зависимостей, в ДОС определяли нижнюю границу определяемых значений как $10s_0/b$, а за верхнюю границу принимали значение наибольшего содержания в линейной части градуировочной зависимости.

Таблица 22 – Параметры градуировочных зависимостей ($y=bx+a$) оптической плотности (А) в волновом диапазоне 1600-1500 см^{-1} от содержания нафталина в таблетке (m , мг/таб)

Волновое число, см^{-1}	1593	1505
R	0.991	0.991
a	-0.020	-0.015
b	0.284	0.225
$s_0(a)$	0.33	0.26
$s_0(b)$	0.19	0.15
s_0	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
ПО, мг/таб	0.01	0.01
ДОС, мг/таб	0.03 – 2.9	0.04 – 2.9

Для всех приготовленных таблеток бромида калия с содержанием нафталина (m , мг/таб) от 0.5 до 3.9 мг измерена толщина (l , мм) и рассчитан коэффициент поглощения (k) по формуле Бугера-Ламберта ($A=klm$). Полученные значения коэффициентов поглощения, а также их доверительный интервал ($n=15$, $P=0.95$) представлены в таблице 23. Коэффициенты поглощения при содержании нафталина 3.9 мг в таблетке не учитывали, т.к. данные значения оптической плотности не входят в линейный участок градуировочной зависимости.

Таблица 23 – Коэффициенты поглощения валентных колебаний связей C=C нафталина в волновом диапазоне 1600-1500 см^{-1} , рассчитанные по значениям оптической плотности (А)

Волновое число, см^{-1}	1593	1505
$k \pm \Delta^*$, $\text{мм}^{-1} \cdot \text{мг}^{-1}$	0.428 ± 0.044	0.337 ± 0.035

* $n=15$, $P=0.95$

Таким образом, были рассчитаны коэффициенты поглощения полос связей C–H и C=C ароматического кольца для алифатических и ароматических фрагментов керогена (таблица 24) на примере D-глюкозы и нафталина, а также диапазоны линейности оптической плотности для выбранных полос поглощения – от 0.1 до 2.5 мг для C–H колебаний и от 0.5 до 2.9 мг для C=C колебаний, которые могут быть использованы для

определения модельных соединений в таблетке бромида калия в многокомпонентных смесях.

Таблица 24 – Сравнение коэффициентов поглощения полос валентных колебаний С–Н (D-глюкозы) и С=C связей ароматического кольца (нафталина)

Волновое число, см ⁻¹	2845	2877	2891	2914	2944	1505	1593
$k \pm \Delta$, мм ⁻¹ ·мг ⁻¹	0.032 ±0.001	0.050 ±0.003	0.194 ±0.010	0.341 ±0.019	0.677 ±0.039	0.337 ±0.035	0.428 ±0.044
ϵ^* , %	4	6	5	6	6	10	10

* ϵ , % – относительная ошибка среднего результата, найденная как отношение доверительного интервала ($\pm\Delta$) к среднему значению

3.3.3 Проверка правильности определения алифатических и ароматических фрагментов методом «введено–найдено»

Определение содержания D-глюкозы и нафталина при совместном присутствии.

В первой серии (смеси 1-4) D-глюкоза была компонентом с постоянной концентрацией ~0.5 мг в таблетке, а содержание нафталина варьировали от 0.5 до 2.0 мг в таблетке. Во второй серии (смеси 5-8) концентрация нафталина составляла ~0.5 мг в таблетке, а содержание D-глюкозы варьировали от 0.5 до 2.0 мг.

По найденному коэффициенту поглощения k (мм⁻¹·мг⁻¹) для каждого волнового числа из таблицы 24 и измеренной толщины таблетки l (мм) рассчитали содержание D-глюкозы и нафталина в исследуемых смесях (таблица 25, подробно в приложение Б, таблица Б.3). Ошибка определения содержания D-глюкозы по волновым числам 2876, 2891, 2914 и 2944 см⁻¹ не превышает 10%. Коэффициент поглощения при волновом числе 2847 см⁻¹ имеет слишком маленькое значение (0.032 мм⁻¹·мг⁻¹), вследствие чего ошибка определения в отдельных случаях достигала 35%. Поэтому использовать данную полосу поглощения для дальнейшего определения керогена не рекомендуется. Минимальную ошибку определения (не более 7%) получили при использовании коэффициента поглощения при волновом числе 2944 см⁻¹.

Погрешность определения содержания нафталина в смесях 5-8 для полосы поглощения при 1504 см⁻¹ составила до 15%, а для полосы поглощения при 1593 см⁻¹ – от 7 до 11%. Однако в смесях 1-4, где концентрация нафталина была минимальной (~0.5 мг/таб) относительная ошибка определения достигала 29%.

Таблица 25 – Определение содержания D-глюкозы и нафталина в двухкомпонентных смесях и оценка правильности их определения методом «введено-найдено» ($P = 0.95$; $n = 3-4$)

Смесь	Введено	Найдено		
	m, мг/таб	m, мг/таб	s_r , %	$\delta_{отн}$, %
<i>D-глюкоза 2847 см⁻¹</i>				
1	0.51	0.69±0.20	11.5	35
2	0.99	1.04±0.13	5.0	5
3	1.52	1.58±0.15	3.8	4
4	1.99	2.08±0.13	2.5	5
<i>D-глюкоза 2876 см⁻¹</i>				
1	0.51	0.51±0.10	7.5	1
2	0.99	1.02±0.05	1.9	3
3	1.52	1.58±0.10	2.4	4
4	1.99	2.10±0.22	4.2	6
<i>D-глюкоза 2891 см⁻¹</i>				
1	0.51	0.53±0.03	2.5	4
2	0.99	1.06±0.09	3.3	7
3	1.52	1.49±0.11	2.9	2
4	1.99	2.15±0.18	3.4	8
<i>D-глюкоза 2914 см⁻¹</i>				
1	0.51	0.54±0.05	3.4	6
2	0.99	1.05±0.07	2.6	6
3	1.52	1.59±0.10	2.5	5
4	1.99	2.18±0.21	4.0	10
<i>D-глюкоза 2944 см⁻¹</i>				
1	0.51	0.53±0.02	1.9	4
2	0.99	1.05±0.06	2.3	6
3	1.52	1.50±0.03	0.7	1
4	1.99	2.13±0.14	2.6	7
<i>Нафталин 1504 см⁻¹</i>				
5	0.52	0.44±0.08	7.2	15
6	1.01	0.90±0.12	5.4	11
7	1.48	1.68±0.28	6.8	14
8	1.98	2.25±0.27	4.9	14
<i>Нафталин 1593 см⁻¹</i>				
5	0.52	0.47±0.05	4.5	10
6	1.01	0.94±0.08	3.5	7
7	1.48	1.63±0.28	7.0	10
8	1.98	2.19±0.22	4.0	11

Полоса поглощения при 1504 см⁻¹ оказалась менее надежной для количественного определения нафталина вследствие аддитивного эффекта: полосы поглощения D-глюкозы в области 1300-1500 см⁻¹ накладываются по узкую полосу поглощения

нафталина при 1504 см^{-1} . Также отметили, что сложность определения нафталина связана с его легколетучестью. На потери нафталина в смеси может влиять несколько факторов: температура в помещении, его содержание в смеси, гомогенизация в шаровой мельнице.

Следовательно, для количественного определения алифатических фрагментов керогена были выбраны коэффициенты поглощения при волновых числах 2876, 2891, 2914 и 2944 см^{-1} , а для ароматических при 1593 см^{-1} .

3.3.4 Количественная оценка содержания керогена с использованием коэффициентов поглощения алифатических и ароматических фрагментов

Полученные коэффициенты поглощения полос алифатических и ароматических фрагментов керогена использовали в расчете поправочных коэффициентов для дальнейшего их применения в формуле расчета общего содержания органического углерода ($\text{ТОС}_{\text{ИК}}$, масс. %) нормированием ИК-спектров (таблица 26).

Как было показано ранее, интенсивность полос поглощения ароматических фрагментов в области $1700\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем для алифатических фрагментов керогена в области $3000\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$. Поправочные коэффициенты K_{AL} и K_{AR} также меняются в зависимости от типа пород, слагающих скважину. Так, коэффициент K_{AL} варьирует от 0.6 до 1.0 (для кремнисто-глинистых/глинисто-кремнистых пород – 0.6; для остальных типов после кислотной обработки – 1.0), а коэффициент K_{AR} – от 1.0 до 4.2 (для кремнисто-глинистых/глинисто-кремнистых пород – 1.0; для керогено-кремнисто-глинистых – 1.5; для остальных типов после кислотной обработки – 4.2)

Таблица 26 – Дисперсии (s^2) для двух выборок ($\text{ТОС}_{\text{ИК}}$ и ТОС) и рассчитанное значение критерия Фишера ($F_{\text{эксп}}$)

Скв-на	№	ИК-спектроскопия			Пиролиз Рок-Эвал			$F_{\text{эксп}}$
		$\text{ТОС}_{\text{ИК}}$, масс. %	s_r , %	s^2	ТОС , масс. %	s_r , %	s^2	
I	1	10.4 ± 0.8	2.9	0.09	10.2 ± 0.6	2.4	0.06	1.6
	1 _{ex}	6.2 ± 0.5	3.4	0.04	6.5 ± 0.4		0.02	1.8
	2	13.4 ± 0.9	2.8	0.14	13.8 ± 0.8		0.11	1.2
	2 _{ex}	12.1 ± 0.8	2.8	0.11	11.9 ± 0.7		0.08	1.3
	3	6.7 ± 0.5	3.1	0.04	6.4 ± 0.4		0.02	1.8
	3 _{ex}	6.3 ± 0.5	3.5	0.05	6.5 ± 0.4		0.02	2.0
	4	4.0 ± 0.4	4.4	0.03	3.6 ± 0.2		0.01	4.3
	4 _{ex}	3.2 ± 0.3	3.7	0.01	3.1 ± 0.2		0.01	2.5
	5	3.2 ± 0.3	4.1	0.02	3.4 ± 0.2	0.01	2.6	

	5 _{ex}	3.1±1.0	13.4	0.17	2.6±0.2		0.04	4.4
	6	6.3±0.5	3.1	0.04	6.5±0.4		0.02	1.5
	6 _{ex}	5.6±0.5	3.4	0.04	5.9±0.4		0.02	1.8
II	7	4.3±0.3	2.5	0.01	4.4±0.3	2.4	0.01	1.0
	7 _{ex}	3.9±0.3	3.2	0.02	3.6±0.2		0.01	2.1
	8	3.6±0.4	4.4	0.02	3.3±0.2		0.01	3.8
	8 _{ex}	3.0±0.3	4.5	0.02	3.1±0.2		0.01	3.4
	9	12.7±1.3	4.2	0.29	13.8±0.8		0.11	2.6
	9 _{ex}	12.5±1.5	4.8	0.36	11.0±0.7		0.07	5.1
	10	2.2±0.2	4.2	0.01	2.0±0.1		0.002	3.5
	10 _{ex}	1.3±0.1	3.3	0.01	1.3±0.1		0.001	1.8
	11	6.0±0.9	6.2	0.14	6.9±0.4		0.03	4.9
	11 _{ex}	3.7±0.5	5.9	0.05	3.3±0.2		0.01	7.6
	12	5.5±0.6	4.6	0.06	5.9±0.4		0.02	3.2
	12 _{ex}	4.7±0.7	5.6	0.07	5.4±0.3		0.02	4.1
III	13	13.9±1.4	4.0	0.31	13.4±0.8	2.4	0.10	3.0
	13 _{ex}	12.6±1.3	4.3	0.30	12.4±0.7		0.09	3.3
	14	10.9±0.9	3.3	0.13	11.6±0.7		0.08	1.7
	14 _{ex}	10.3±0.7	2.8	0.08	9.6±0.6		0.05	1.6
	15	12.9±1.5	4.6	0.35	12.2±0.7		0.09	4.1
	15 _{ex}	8.9±1.1	4.9	0.19	8.2±0.5		0.04	5.0
	16	3.1±0.3	4.4	0.02	2.9±0.2		0.005	3.6
	16 _{ex}	2.2±0.2	4.3	0.01	2.0±0.1		0.002	4.0
	17	2.7±0.3	4.1	0.01	2.4±0.1		0.003	3.6
	17 _{ex}	1.8±0.2	4.6	0.01	1.9±0.1		0.002	3.1
	18	5.9±0.7	4.8	0.08	6.6±0.4		0.02	3.1
	18 _{ex}	5.9±0.6	4.1	0.06	6.5±0.4		0.02	2.4
IV	19	10.1±1.2	4.8	0.23	11.3±0.7	2.4	0.08	3.1
	19 _{ex}	9.8±1.3	5.5	0.29	8.6±0.5		0.04	6.8
	20	9.2±0.9	4.2	0.15	8.9±0.5		0.05	3.1
	20 _{ex}	6.1±0.8	5.5	0.11	6.0±0.4		0.02	5.3
	21	9.1±0.3	1.2	0.01	9.1±0.5		0.05	0.3
	21 _{ex}	6.8±0.5	3.0	0.04	6.4±0.4		0.02	1.7
	22	8.8±0.9	3.9	0.12	9.7±0.6		0.06	2.1
	22 _{ex}	7.3±0.6	3.5	0.07	6.9±0.4		0.03	2.4
	23	10.0±1.5	6.2	0.39	9.0±0.5		0.05	8.1
	23 _{ex}	6.6±0.6	3.8	0.06	6.6±0.4		0.03	2.5
	24	9.6±1.1	4.5	0.19	9.9±0.6		0.06	3.4
	24 _{ex}	8.1±0.9	4.7	0.15	7.2±0.4		0.03	4.8

Выборки результатов определений ТОС_{ИК} и ТОС, полученные методами ИК-спектроскопии и программируемого пиролиза, сравнили по критерию Фишера. В таблице 26 показано, что рассчитанные значения F-критерия не превышают критическое значение ($F_{\text{крит}} = 19.2$) при доверительной вероятности 0.95 для трех параллельных измерений. Следовательно, расхождение результатов, полученных методами ИК-спектроскопии и пиролиза, не значимо.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КЕРОГЕНА МЕТОДОМ ИК-МИКРОСКОПИИ

Методом ИК-микроскопии с Фурье преобразованием в режиме НПВО изучили структурно-групповой состав и локальное распределение керогена на поверхности нескольких образцов пород различного минерального состава, используя цветное картирование по интенсивности полосы при определенном волновом числе (в приложении AIMsolution). Красным цветом обозначили зоны с высокой интенсивностью выбранной полосы, далее по убыванию интенсивности – желтым, зеленым и голубым цветами, а сине-фиолетовый цвет зоны указывает на отсутствие полосы в ИК-спектре.

Слоистый образец представляет собой скол породы размером 0.9×1.3 см с чередующимися темными и светлыми слоями, толщиной 1.0-3.5 мм, которые можно увидеть невооруженным глазом (рисунок 22). ИК-спектры регистрировали в 25 точках по длине в темных (11 измерений) и светлых (14 измерений) слоях (рисунок 23).

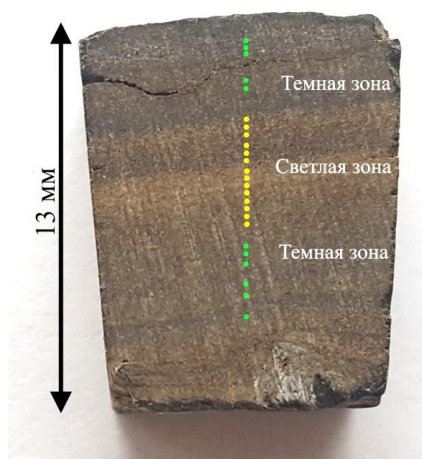


Рисунок 22 – Фотография поверхности слоистого образца

В ИК-спектрах слоистого образца (рисунок 23) наблюдали сильное отличие интенсивностей полос поглощения основных функциональных групп керогена и минералов в светлых и темных слоях породы.

Так, в светлых слоях идентифицированы следующие полосы поглощения: широкая полоса высокой интенсивности в области $1100-1000\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям Si–O и Al–O–Si кремнистых и глинистых минералов; широкая полоса переменной интенсивности с вершиной в области 1400 см^{-1} – валентным колебаниям карбонат-анионов CO_3^{2-} карбонатов; дублетная полоса поглощения с максимумами при $796, 777\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания SiO_2 кварца; интенсивные полосы

поглощения при 1650 см^{-1} – валентные колебания C=C ароматических фрагментов керогена; интенсивные полосы поглощения в области $3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–H алифатических фрагментов керогена.

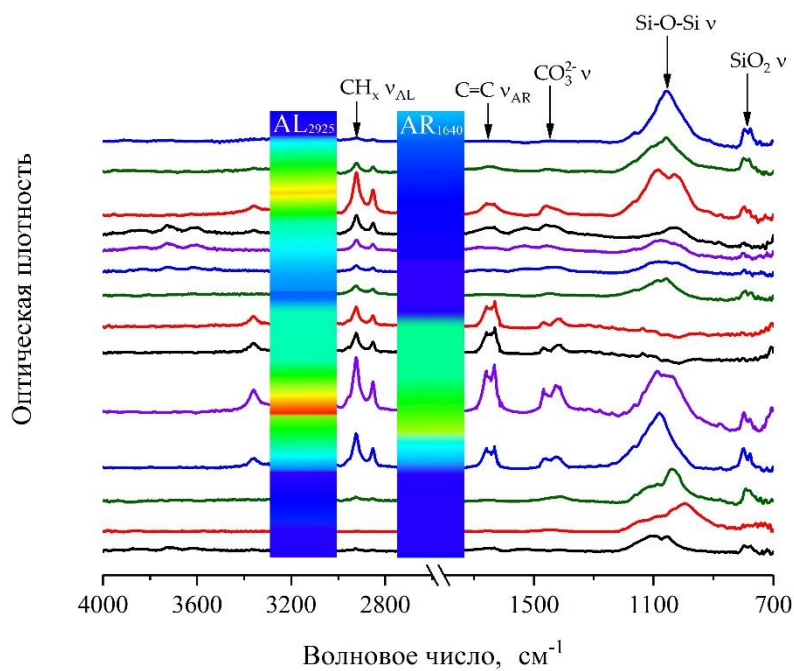
В темных слоях интенсивность полос поглощения алифатических фрагментов в области $3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ намного ниже, чем в светлых, а интенсивность полос ароматических фрагментов (область 1600 см^{-1}) стремится к нулю. Для полос поглощения функциональных групп глинистых и кремнистых минералов ($1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$), а также кварца ($800\text{-}700\text{ см}^{-1}$) наоборот наблюдается увеличение интенсивности.

Цветное картирование по интенсивности полос алифатических и ароматических фрагментов керогена показало больше красно-зеленых областей в светлых слоях по сравнению с темными, где преобладают синие зоны (рисунок 23).

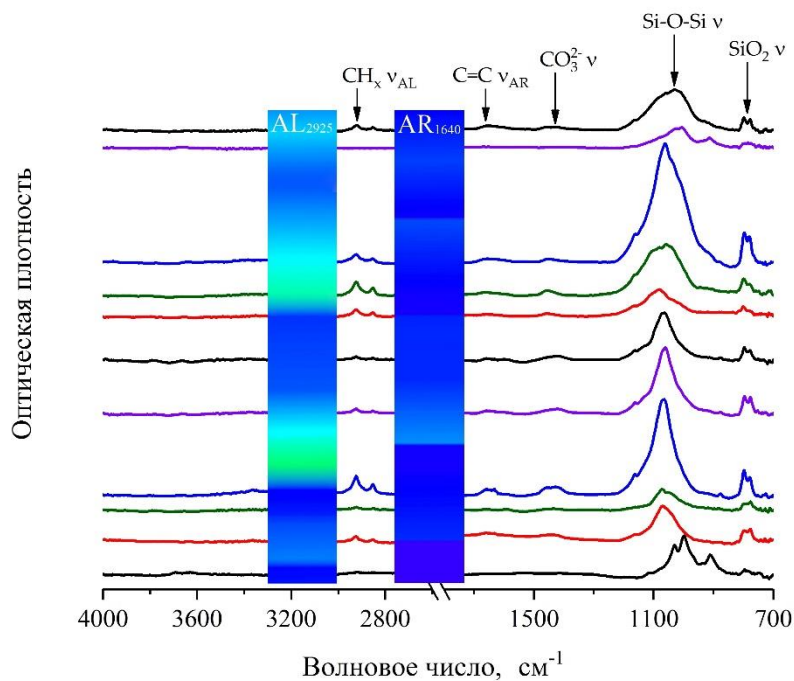
Таким образом, можно судить о переменном характере распределения керогена в образце: светлые слои представлены породой с высоким содержанием алифатических и ароматических фрагментов керогена, а темные в основном глинистыми и кремнистыми минералами породы.

Результаты полуколичественного определения алифатических (AL) и ароматических (AR) структур керогена и минералов породы слоистого образца, полученные путем нормирования ИК-спектров, представлены в таблице 27. Полуколичественная оценка содержания керогена и минералов подтверждает данные локального распределения и картирования поверхности образца: в светлых слоях содержание алифатических (AL) фрагментов может достигать до 44 масс. %, а ароматических (AR) – до 50 масс. %, в то время как в темных слоях значения не превышают 18 и 5 масс. % соответственно. Содержание кварца варьирует до 26 масс. % в светлых слоях и до 22 масс. % в темных. Глинистые и кремнистые минералы распределены неоднородно в светлых слоях – их содержание варьирует до 72 масс. % и более однородно в темных – от 59 до 86 масс. %. Содержание карбонатных минералов в два раза больше в светлых слоях (до 16 масс. %), чем в темных (до 7 масс. %).

Образец 18 представляет собой скол породы размером $3.5\times 0.5\text{ см}$ с двумя параллельными и шлифованными сторонами (рисунок 24). Картирование поверхности проводили на одной стороне площадью $8.0\times 2.1\text{ мм}$. Всего было исследовано 70 участков с общим числом спектров 740.



а



б

Рисунок 23 – ИК-спектры и картирование поверхности слоистого образца по алифатическим (C–H, 2925 cm^{-1}) и ароматическим (C=C, 1640 cm^{-1}) фрагментам керогена: а – светлые слои; б – темные слои

Таблица 27 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов слоистого образца

Слой	№	Содержание, масс. %				
		Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	AL	AR
Светлый	1	26	53	5	5	10
	2	22	66	2	8	2
	3	25	58	8	6	3
	4	15	39	8	23	15
	5	10	26	13	26	26
	6	-	-	15	36	48
	7	-	-	15	35	50
	8	24	52	-	20	4
	9	21	37	16	21	5
	10	19	43	-	33	5
	11	11	30	-	44	15
	12	13	42	-	35	10
	13	22	57	-	16	5
	14	24	72	-	-	-
	Интервал содержания	менее 26	менее 72	менее 16	менее 44	менее 50
Темный	1	9	86	-	5	-
	2	20	59	5	11	5
	3	20	63	7	7	3
	4	18	62	6	11	4
	5	19	68	4	4	3
	6	19	67	6	5	3
	7	18	60	-	16	5
	8	16	62	-	18	4
	9	20	73	-	5	2
	10	18	82	-	-	-
	11	22	62	3	8	5
	Интервал содержания	от 9 до 22	от 59 до 86	менее 7	менее 18	менее 5

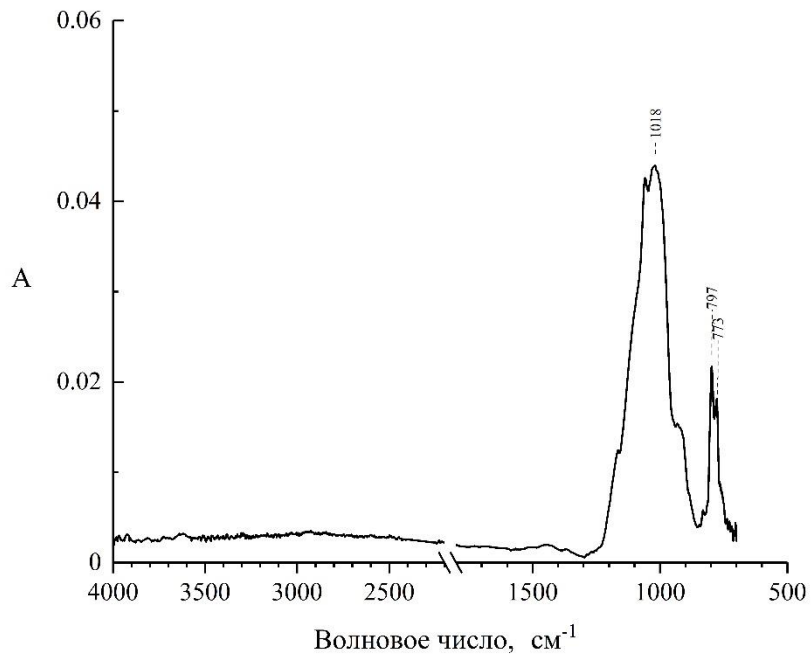


Рисунок 24 – Фотография поверхности образца 18

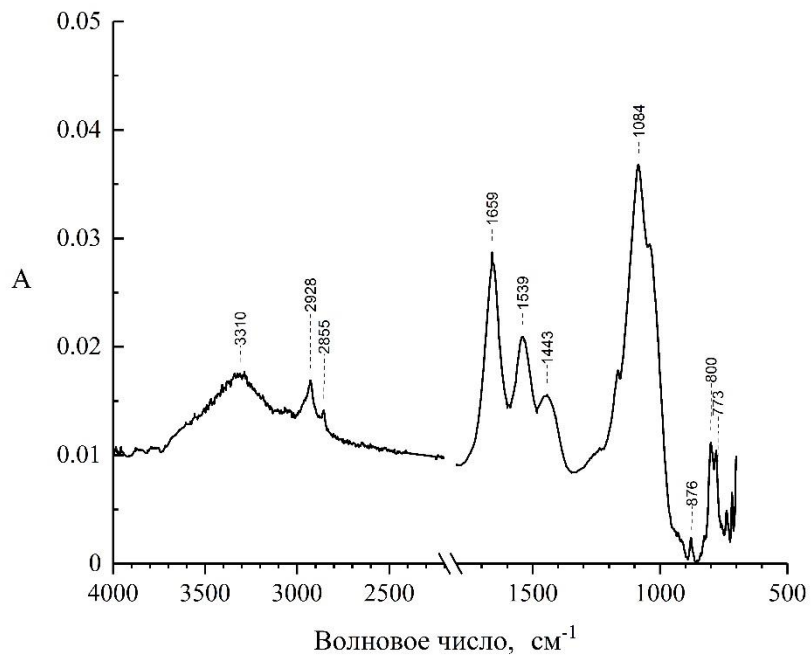
В основном по всей поверхности образца 18 ИК-спектры имеют схожий вид (рисунок 25а), и по ним можно идентифицировать следующие полосы: широкая интенсивная полоса с одним или несколькими максимумами в области $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний Si–O–Si и Al–O–Si кремнистых и глинистых минералов; дублетная полоса поглощения $797, 773\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний SiO₂ кварца; слабые полосы поглощения в области 1400 см^{-1} валентных колебаний CO₃²⁻ карбонатов; слабые полосы поглощения в области $3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний C–H алифатических фрагментов керогена.

Редко встречаются спектры (рисунок 25б), где полосы поглощения керогена более интенсивны: колебания C–H алифатических фрагментов ($3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$); колебания C=C ароматических фрагментов ($1700\text{-}1500\text{ см}^{-1}$); встречается полоса поглощения O–H групп ($\sim 3300\text{ см}^{-1}$). Также идентифицированы полосы поглощения функциональных групп минералов породы: область $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ колебаний Si–O–Si глинистых и кремнистых минералов; область 1400 и 875 см^{-1} колебаний CO₃²⁻ иона в карбонатных минералах; область $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$ колебаний SiO₂ кварца. Следовательно, образец представляет собой кремнисто-глинистую породу с малым содержанием керогена, т.к. полосы поглощения его алифатических и ароматических структур встречаются крайне редко и их интенсивность мала по сравнению с полосами поглощения минералов.

Картирование поверхности образца 18 проводили по глинистым минералам (рисунок 26а), кварцу (рисунок 26б), алифатическим (рисунок 26в) и ароматическим (рисунок 26г) фрагментам керогена. Красные зоны – участки с самыми интенсивными полосами поглощения; синие и фиолетовые – участки с очень низкой интенсивностью полос, которая стремится к нулю. На рисунках прослеживается общая закономерность: крайне неоднородное распределение. При этом минералы, преимущественно глинистые и кварц, присутствуют практически на всех исследованных участках (за исключением абсолютно синих, а интенсивные полосы поглощения, характеризующие кероген, встречаются крайне редко).

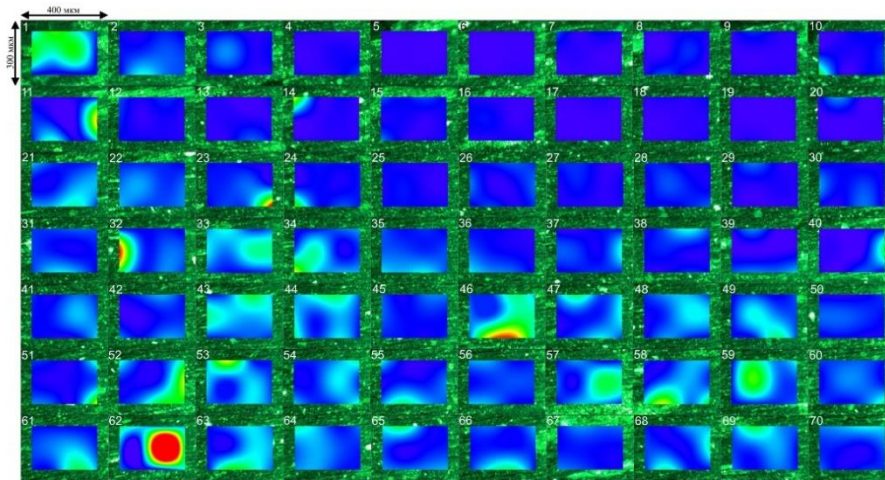


а

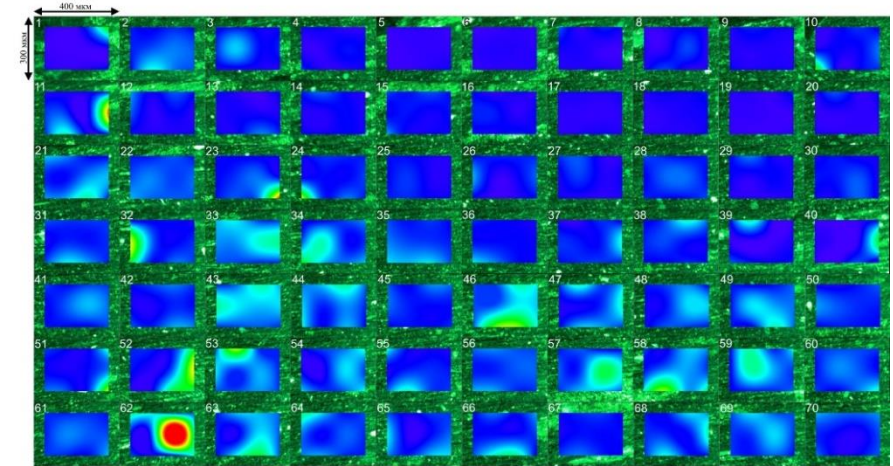


б

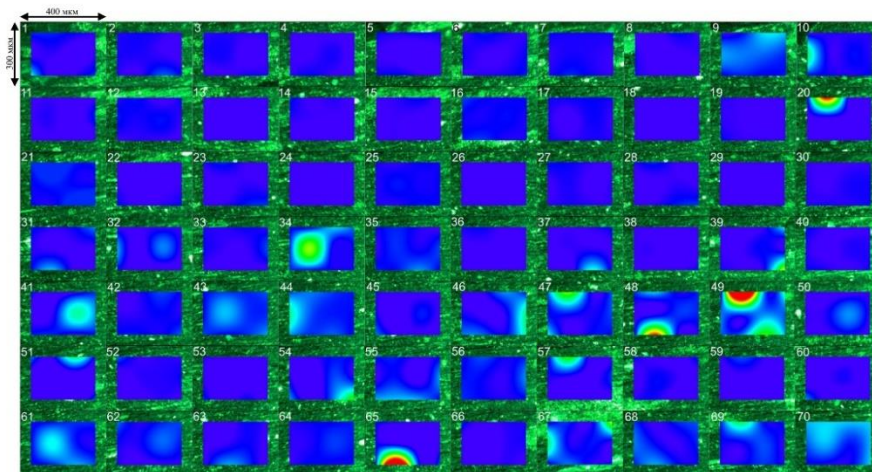
Рисунок 25 – ИК-спектры поверхности образца 18 породы баженской свиты: а – в отсутствие керогена (участок 1); б – в присутствии керогена (участок 20)



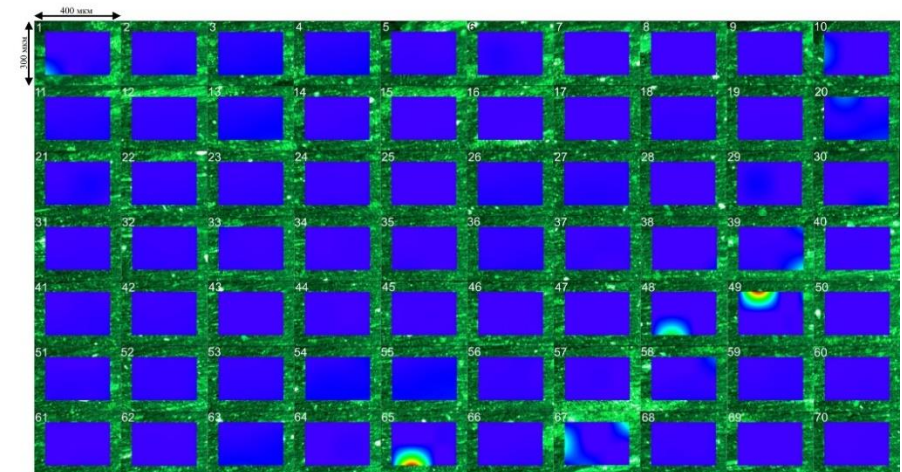
а



б



в



г

Рисунок 26 – Картирование поверхности образца 18: а – по глинистым минералам (Si-O-Si , $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$); б – по кварцу (SiO_2 , $800\text{-}796\text{ см}^{-1}$); по алифатическим фрагментам керогена (C-H , $2930\text{-}2920\text{ см}^{-1}$); г – по ароматическим фрагментам керогена (C=C , $1660\text{-}1610\text{ см}^{-1}$)

Результаты полуколичественного определения алифатических (AL) и ароматических (AR) структур керогена и минералов породы образца 18, полученные путем нормирования ИК-спектров, представлены в таблице 28 (более подробно в приложении В, таблица В.1).

Таблица 28 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-глинистой породы (образец 18)

Содержание, масс. %				
Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
			AL	AR
менее 37	от 49 до 97	менее 15	менее 7	менее 25

Общее содержание глинистых минералов не превышает 97 масс. %, содержание кварца составляет не более 37 масс.%. На долю карбонатных минералов приходится до 15 масс. %. Доля алифатических структур керогена невысока и составляет до 7 масс. %, а ароматических – до 25 масс. % в отдельных спектрах.

Образец 7 породы представляет собой скол породы размером 2.0×1.3 см с двумя параллельными и шлифованными сторонами (рисунок 27). Картирование поверхности проводили на одной стороне площадью 9.6×0.9 мм. Всего исследовано 36 участков с общим числом спектров 432.

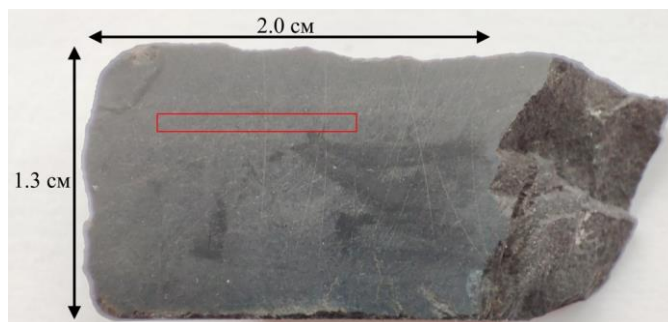
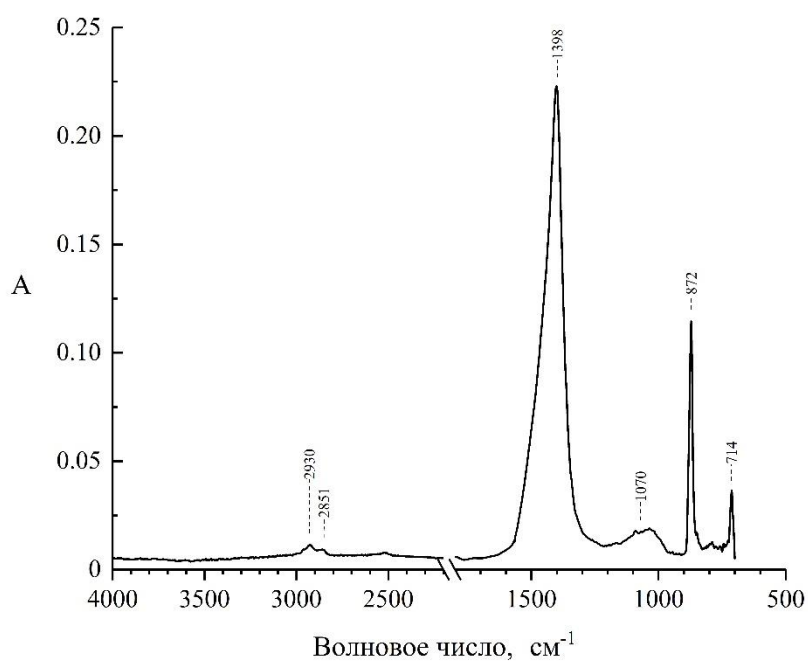


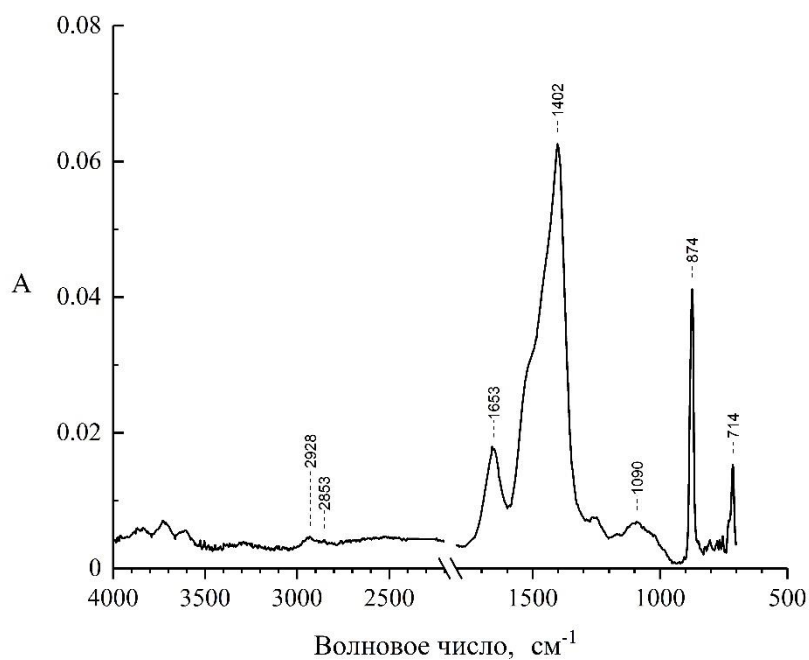
Рисунок 27 – Фотография поверхности образца 7

В ИК-спектрах образца 7 идентифицированы следующие полосы поглощения: широкая полоса малой интенсивности в области 1100-1000 см^{-1} валентных колебаний Si–O–Si и Al–O–Si кремнистых и глинистых минералов; широкая интенсивная полоса с вершиной в области 1400 см^{-1} валентных колебаний карбонат-анионов CO_3^{2-} , узкая интенсивная полоса с максимумом 875 см^{-1} внеплоскостных деформационных колебаний карбонат-анионов CO_3^{2-} и узкая полоса малой интенсивности при 712 см^{-1} плоскостных деформационных колебаний карбонат-анионов CO_3^{2-} карбонатов; слабые полосы

поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний С–Н связей алифатических фрагментов керогена (рисунок 28а).



а



б

Рисунок 28 – ИК-спектры поверхности образца 7 породы баженовской свиты: а – в отсутствие керогена (участок 13); б – в присутствии керогена (участок 32)

Встречаются ИК-спектры, где полосы поглощения алифатических и ароматических структур керогена более интенсивны (рисунок 28б), в частности в области 1700-1500 см⁻¹ колебаний С=C ароматических колец. Следовательно, согласно ИК-спектрам, образец 7 является кремнисто-карбонатной породой с примесью глинистых минералов и крайне малым содержанием керогена, т.к. полосы поглощения алифатических фрагментов (3000-2800 см⁻¹) малой интенсивности, а полоса поглощения ароматических групп встречается в единичных спектрах.

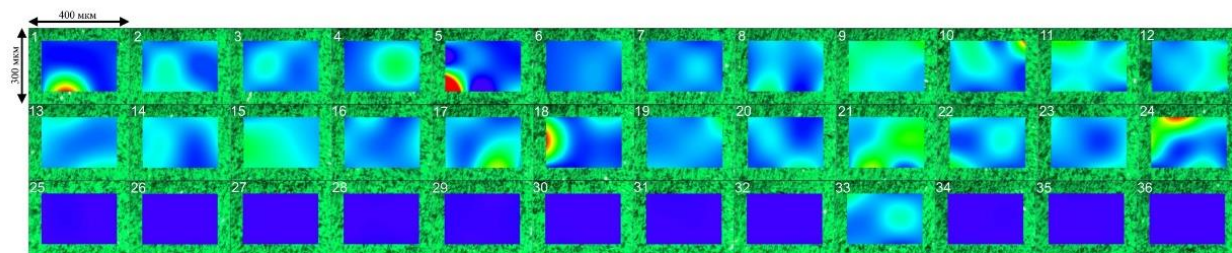
Картирование поверхности образца 7 проводили по полосам в ИК-спектрах глинистых (рисунок 29а) и карбонатных (рисунок 29б) минералов, а также алифатических (рисунок 29в, таблица 29) и ароматических (рисунок 29г) фрагментов керогена. На полученных цветных картах наблюдали в основном более равномерное распределение минералов на поверхности образца 7 (рисунок 29а и б). Зеленые области соответствуют высокой интенсивности полос поглощения, особенно для карбонатов (полоса ~1400 см⁻¹), голубые – низкой интенсивности для глинистых минералов (полоса 1100-1000 см⁻¹). А вот распределение керогена по поверхности породы крайне неоднородно (рисунок 29в и г), особенно для его ароматических фрагментов (1660-1610 см⁻¹).

Результаты полуколичественного определения алифатических (AL) и ароматических (AR) структур керогена и минералов породы образца 7, полученные путем нормирования ИК-спектров, представлены в таблице 29 (более подробно в приложении В, таблица В.2).

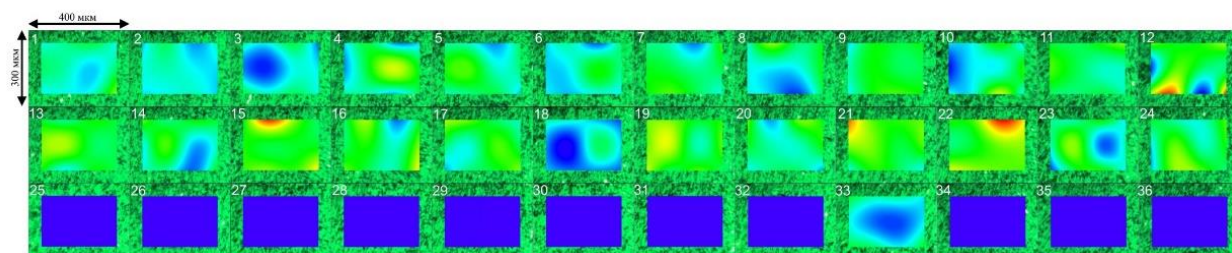
Таблица 29 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-карбонатной породы (образец 7)

Содержание, масс. %			
Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
		AL	AR
менее 57	от 43 до 99	менее 1	менее 14

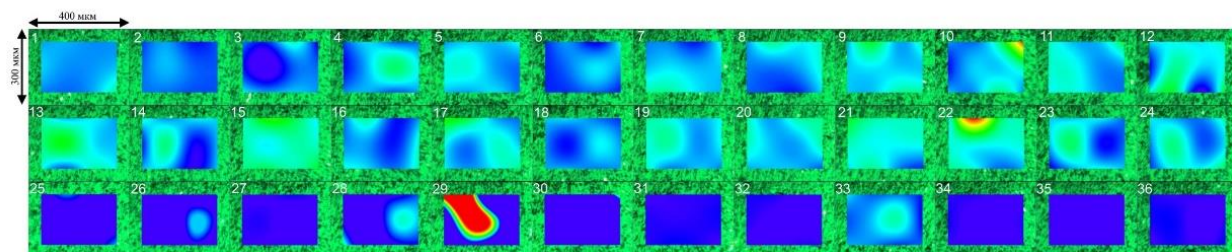
Содержание карбонатных минералов в отдельных участках достигает 99 масс.%. Глинистые минералы распределены крайне неравномерно, но их содержание не превышает 57 масс.%. Содержание алифатических фрагментов керогена на поверхности образца мало (не более 1 масс. %), а ароматических составляет не более 15 масс. %



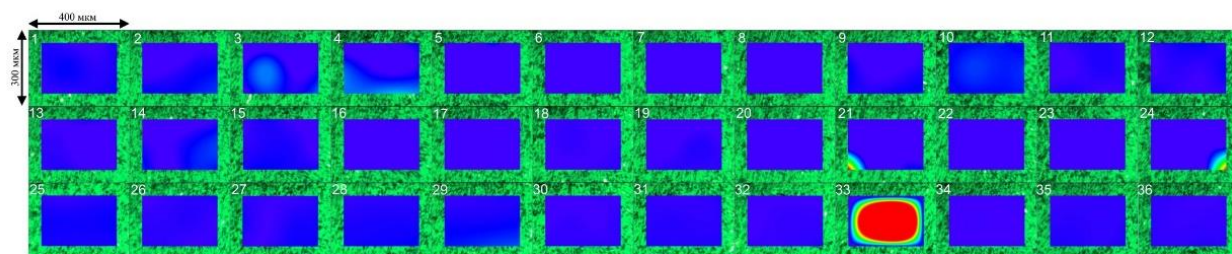
а



б



в



г

Рисунок 29 – Картирование поверхности образца 7: а – по глинистым минералам (Si-O-Si , $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$); б – по карбонатным минералам (CO_3^{2-} , 1400 см^{-1}); в – по алифатическим фрагментам керогена (C-H , 2920 см^{-1}); г – по ароматическим фрагментам керогена (C=C , 1650 см^{-1})

Образец 6 породы представляет собой скол породы размером 1.7×1.1 см с двумя параллельными и шлифованными сторонами (рисунок 30). Картирование поверхности проводили на одной стороне площадью 4.8×2.1 мм. Всего исследовано 42 участков с общим числом спектров 504.

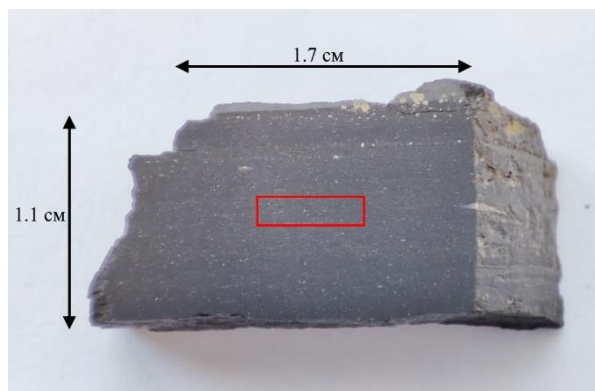
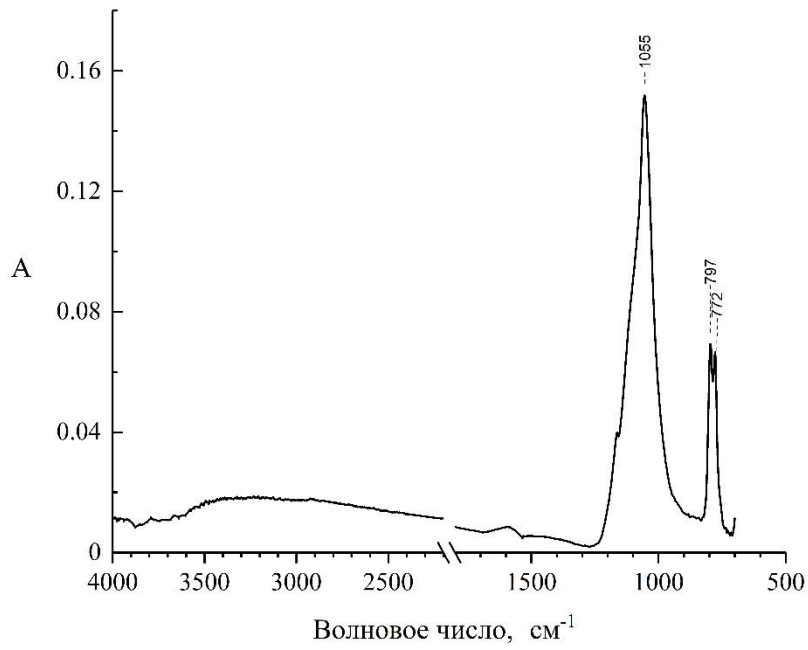


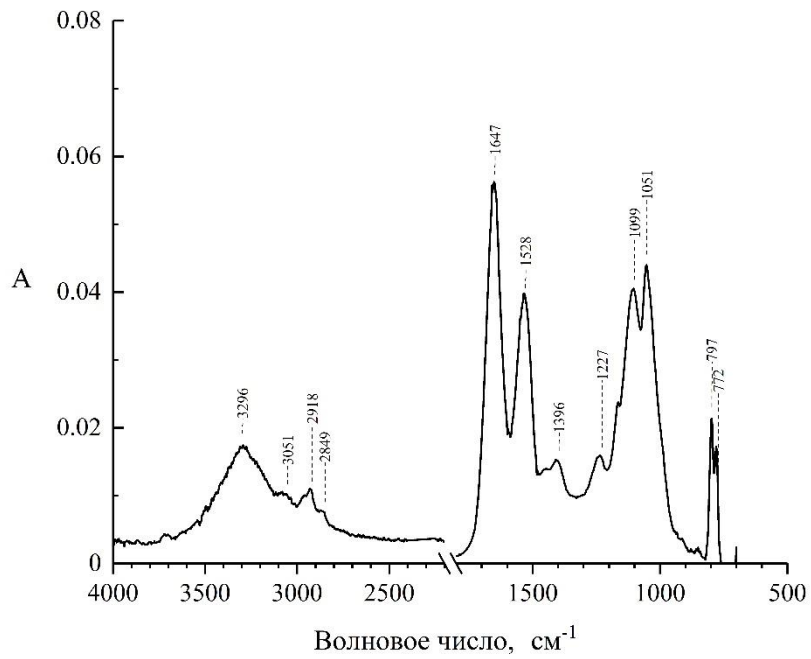
Рисунок 30 – Фотография поверхности образца 6

ИК-спектры образца 6 преимущественно имеют две полосы (рисунок 31а): интенсивная полоса поглощения с вершиной в области $1100-1000$ см^{-1} относится к валентным колебаниям Si–O–Si и Al–O–Si кремнистых и глинистых минералов; дублетная полоса поглощения $797, 772$ см^{-1} характеризует валентные колебания SiO_2 кварца. Отдельные спектры имеют полосы поглощения функциональных групп керогена (рисунок 31б): широкая полоса в области 3300 см^{-1} характеризует валентные колебания гидроксильных OH-групп; полоса малой интенсивности в области $3100-3000$ см^{-1} – валентные колебания C–H ароматических фрагментов керогена; полосы поглощения в области $3000-2800$ см^{-1} – валентные колебания CH_x алифатических фрагментов керогена; интенсивная полоса в области 1650 см^{-1} – валентные колебания C=C ароматических колец; полоса в области 1530 см^{-1} – валентные колебания C=C и C=O; область $1500-1300$ см^{-1} – деформационные колебания C–H алифатических фрагментов керогена; полоса в области 1230 см^{-1} – валентные колебания C–O циклических и простых эфирных групп.

Следовательно, согласно ИК-спектрам, образец 6 является кремнисто-глинистой или глинисто-кремнистой породой с переменным содержанием глинистых минералов и кварца. Содержание керогена невелико и присутствует только в отдельных микропорах, а сама молекула керогена содержит большое количество окисленных групп.



а



б

Рисунок 31 – ИК-спектры поверхности образца 6 породы баженовской свиты: а – в отсутствие керогена (участок 15); б – в присутствии керогена (участок 38)

Картирование поверхности образца 6 проводили по полосам глинистых минералов (рисунок 32а), кварца (рисунок 32б), а также алифатических (рисунок 32в) и ароматических (рисунок 32г) фрагментов керогена. Распределение алифатических и ароматических фрагментов керогена крайне неоднородно и указывает на его присутствие в отдельных микропорах поверхности образца 6. При этом на некоторых участках наблюдаются отдельно алифатические фрагменты, указывающие на присутствие УВ, сгенерированных в процессе термического созревания керогена (рисунок 32в, участки 27 и 28). Из минералов более однородно распределен кварц по сравнению с глинистыми минералами (рисунок 32б).

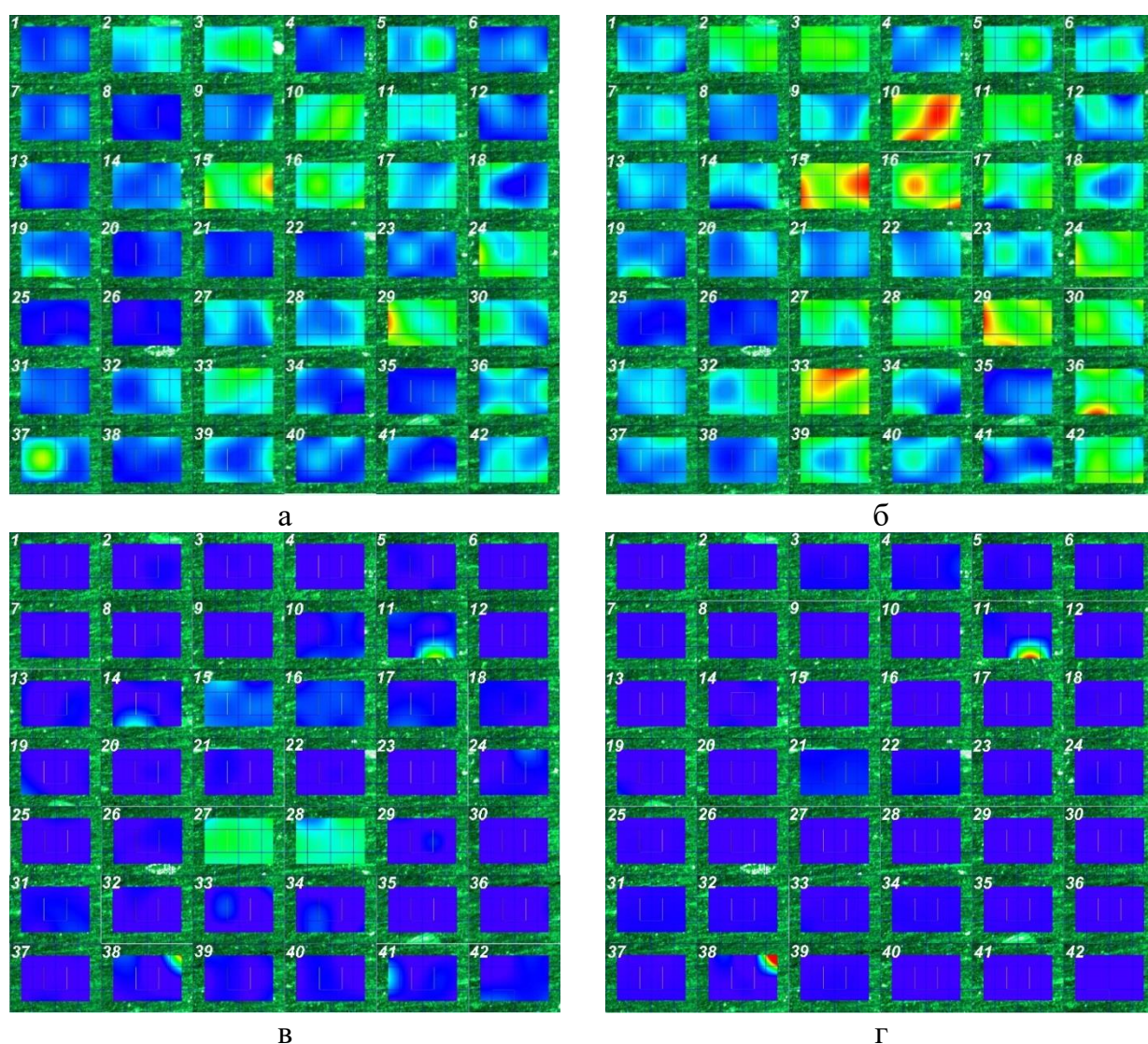


Рисунок 32 – Картирование поверхности образца 6: а – по глинистым минералам (Si-O-Si , $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$); б – по кварцу (SiO_2 , 798 см^{-1}); в – по алифатическим фрагментам керогена (C-H , 2923 см^{-1}); г – по ароматическим фрагментам керогена (C=C , 1650 см^{-1})

Результаты полуколичественного определения алифатических (AL) и ароматических (AR) структур керогена и минералов породы образца б, полученные путем нормирования ИК-спектров, представлены в таблице 30 (более подробно в приложении В, таблица В.3). Глинистые минералы распределены неравномерно и их содержание варьирует в пределах от 21 до 95 масс. %, в то же время содержание кварца в некоторых участках преобладает и достигает 79 масс. %. Содержание керогена на исследуемом участке не превышает 2 масс. % по алифатическим и 9 масс. % по ароматическим фрагментам. Образец 25 породы представляет собой отшлифованный скол породы размером 2.2×1.5 см и толщиной не более 1 мм (рисунок 33). Картирование поверхности проводили на одной стороне площадью 1.9×1.7 мм. Всего исследовано 9 участков с общим числом спектров 108.

Таблица 30 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-глинистой породы (образец б)

Содержание, масс. %			
Кварц	Глинистые минералы	Кероген	
		AL	AR
от 3 до 79	от 21 до 95	менее 2	менее 9

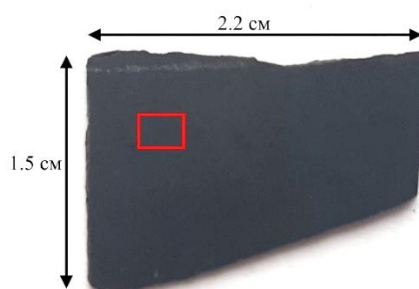
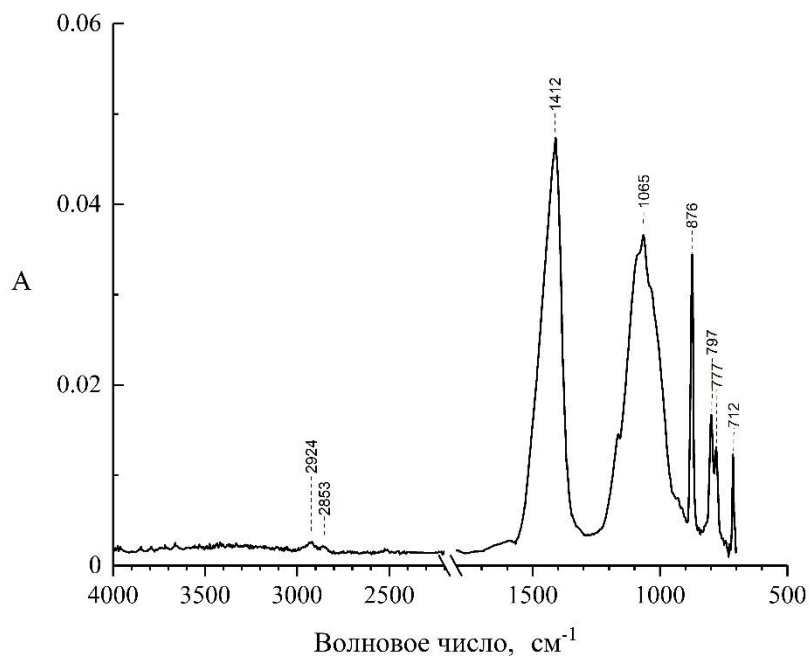


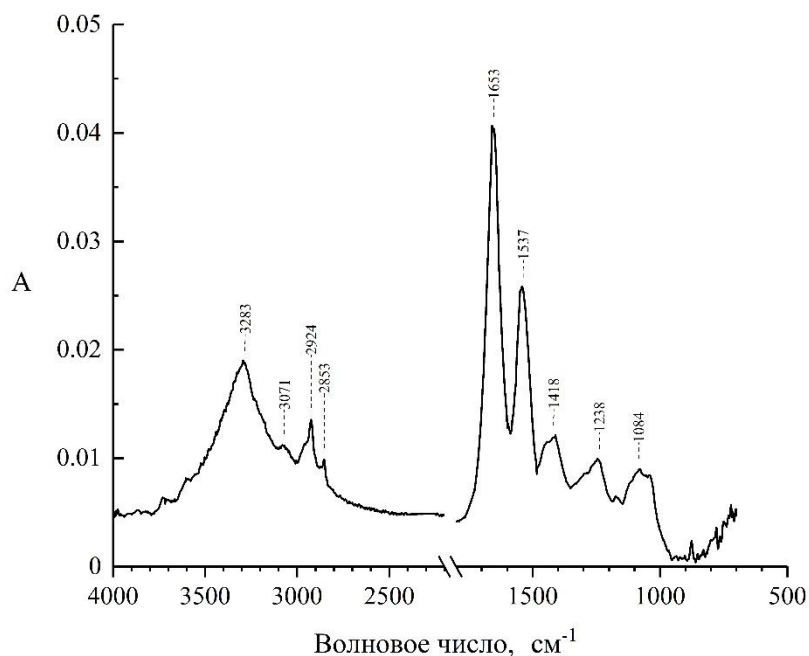
Рисунок 33 – Фотография поверхности образца 25

В большинстве ИК-спектрах наблюдали полосы поглощения, характеризующие минеральный состав породы (рисунок 34а). Так, интенсивные полосы поглощения в области 1400, 876 и 712 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным внеплоскостным и плоскостным колебаниям анионов CO_3^{2-} карбонатов соответственно. Широкую полосу с одним или двумя максимумами в области 1100-1000 см^{-1} относят к валентным колебаниям Si–O–Si и Al–O–Si кремнистых и глинистых минералов. Для кварца характерна двойная полоса валентных колебаний SiO_2 в области 800-770 см^{-1} . В присутствии керогена вид ИК-спектра меняется (рисунок 34б), а именно появляются полосы поглощения: валентных и деформационных колебаний C–H связей алифатических фрагментов керогена (3000-2800 и 1500-1300 см^{-1} соответственно);

валентных колебаний C=C ароматических фрагментов керогена ($1700-1500\text{ см}^{-1}$); а также валентных колебаний кислородосодержащих функциональных групп таких, как O–H (3300 см^{-1}), C=O (1730 см^{-1}) и C–O (1230 см^{-1}).



а



б

Рисунок 34 – ИК-спектры поверхности образца 25 породы баженовской свиты: а – в отсутствие керогена (участок 4); б – в присутствии керогена (участок 5)

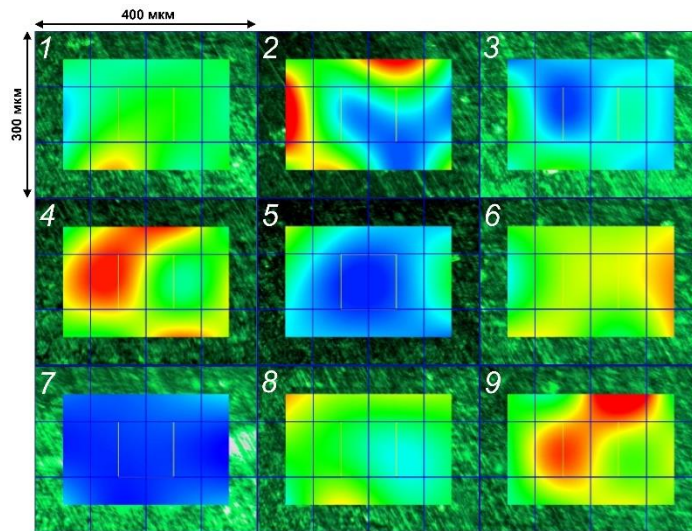
Картирование поверхности образца 25 проводили по полосам глинистых (рисунок 35а) и карбонатных (рисунок 35б) минералов, а также ароматических фрагментов керогена (рисунок 35в). Однородное распределение глинистых минералов подтверждается большим количеством желто-зеленых зон на исследуемой поверхности образца. Карбонатные минералы распределены неоднородно: заметны отдельные красные зоны с высокой интенсивностью полосы поглощения 1400 см^{-1} , а также сине-фиолетовые области, где данная полоса отсутствует. Распределение керогена крайне неоднородно: всего было найдено две красные области, в то время как на большей части исследуемой поверхности образца 25 полоса поглощения при 1650 см^{-1} отсутствует.

Результаты полуколичественного определения алифатических (AL) и ароматических (AR) структур керогена и минералов породы образца 25, полученные путем нормирования ИК-спектров, представлены в таблице 31 (более подробно в приложении В, таблица В.4). Образец представляет собой глинисто-карбонатно-кремнистую породу с переменным содержанием компонентов: глинистых минералов – до 72 масс. %; карбонатных минералов – до 98 масс. %; кварца – до 67 масс. %. Распределение керогена на поверхности образца 25 неоднородное и максимальное содержание достигает 23 масс. % (по ароматическим фрагментам).

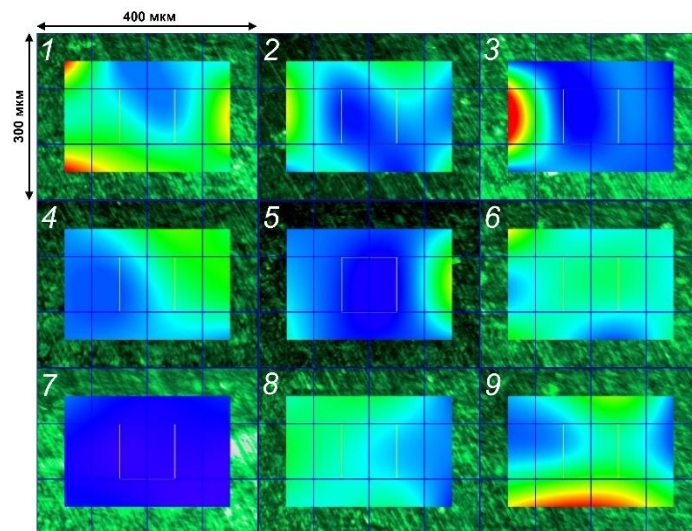
Таблица 31 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца глинисто-карбонатно-кремнистой породы (образец 25)

Содержание, масс. %				
Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
			AL	AR
от 9 до 67	менее 72	от 4 до 98	менее 6	менее 23

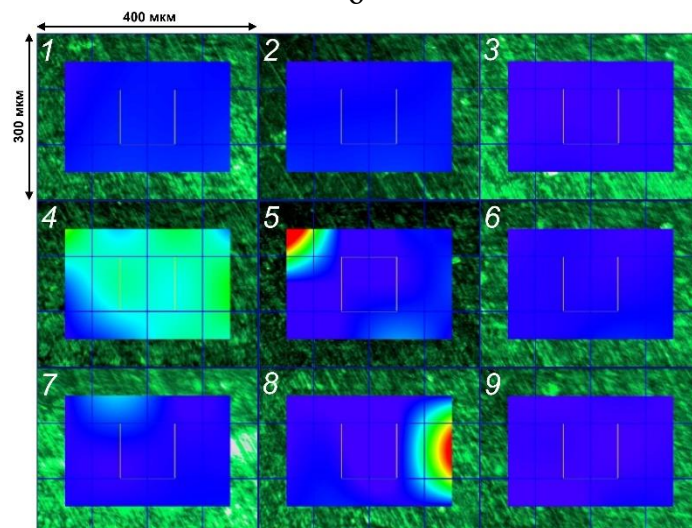
Образец 26 породы представляет собой отшлифованный скол породы размером $1.0 \times 1.0\text{ см}$ и толщиной не более 1 мм (рисунок 36). Картирование поверхности проводили на одной стороне площадью $7.7 \times 6.2\text{ мм}$. Всего было исследовано 9 участков с общим числом спектров 108. В ИК-спектрах (рисунок 37а) образца 26 были идентифицированы полосы поглощения глинистых и кремнистых минералов (валентные колебания Si–O–Si и Al–O–Si в широкой области $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$), кварца (валентные колебания SiO₂ в области $800\text{--}770\text{ см}^{-1}$), кристаллизационной воды в глинистых минералах (валентные колебания O–H в области $3700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). Реже наблюдали полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям CН_x алифатических фрагментов керогена, в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и валентным колебаниям CO₃²⁻ карбонатов (рисунок 37б).



а



б



в

Рисунок 35 – Картирование поверхности образца 25: а – по глинистым минералам (Si-O-Si , $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$); б – по карбонатным минералам (CO_3^{2-} , 1400 см^{-1}); в – по ароматическим фрагментам керогена (C=C , 1650 см^{-1})

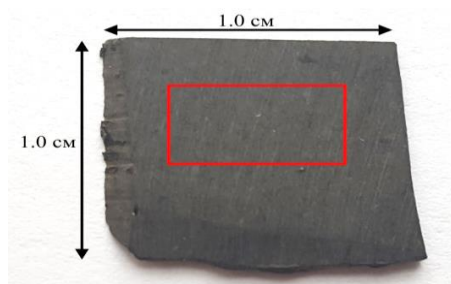
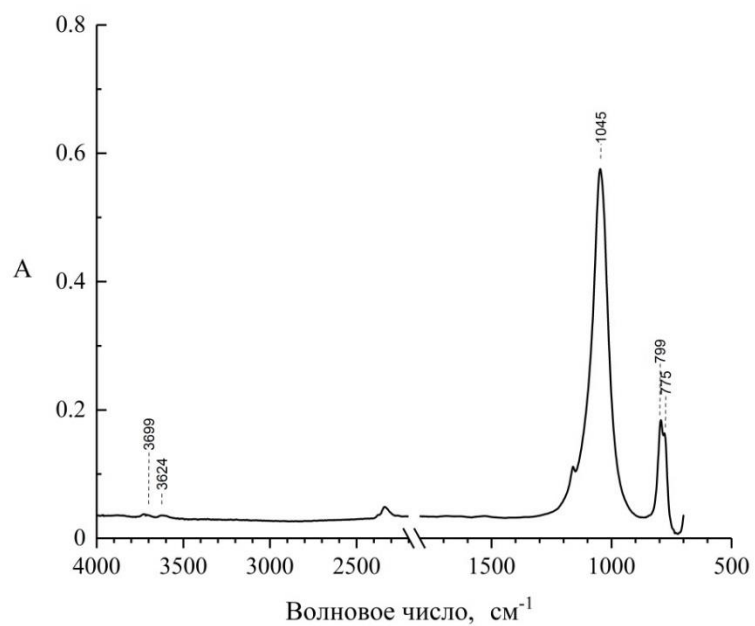
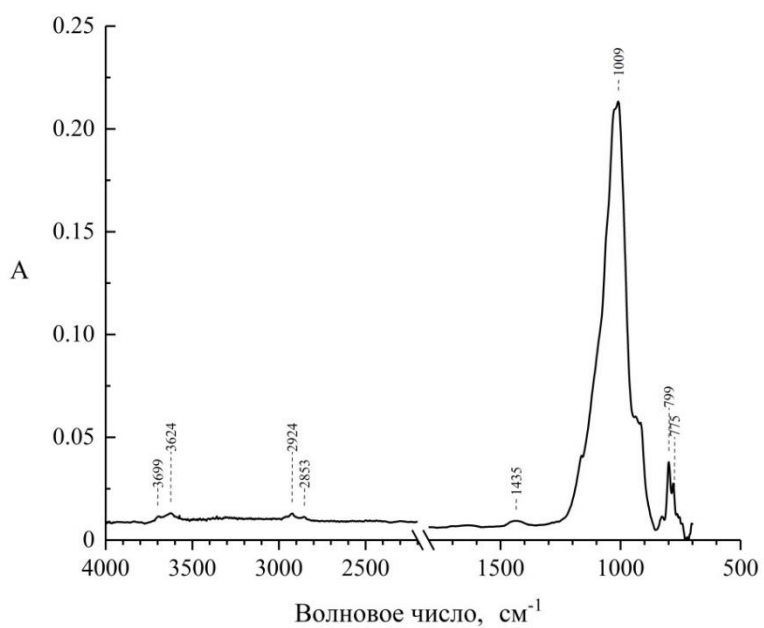


Рисунок 36 – Фотография поверхности образца 26



а



б

Рисунок 37 – ИК-спектры поверхности образца 26 породы баженской свиты: а – в отсутствие керогена (участок 3); б – в присутствии керогена (участок 8)

Картирование поверхности образца 26 проводили только по полосам алифатических фрагментов керогена (рисунок 38). На рисунке 38 показано, что распределение керогена по поверхности образца неоднородное, а интенсивность полос крайне мала.

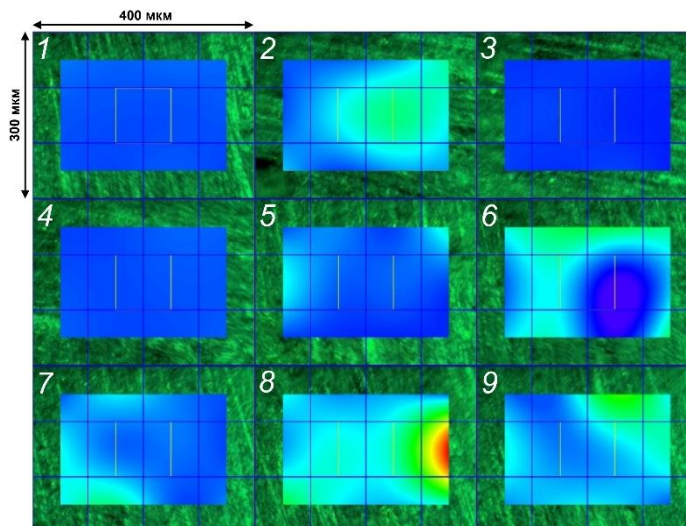


Рисунок 38 – Картирование поверхности образца 26 по алифатическим фрагментам керогена ($C-H$, 2925 см^{-1})

Результаты полуколичественного определения алифатических (AL) и ароматических (AR) структур керогена и минералов породы образца 26, полученные нормированием ИК-спектров, представлены в таблице 32 (более подробная информация в приложении В, таблица В.5).

Таблица 32 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-глинистой породы (образец 26)

Содержание, масс. %				
Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
			AL	AR
от 5 до 20	от 76 до 91	менее 4	менее 5	менее 1

Образец представляет собой преимущественно кремнисто-глинистую породу с высоким содержанием глинистых минералов (от 76 до 91 масс. %) с примесью кварца (до 20 масс. %) и крайне малым количеством керогена (содержание алифатических и ароматических фрагментов не превышает 5 и 1 масс. % соответственно).

Следовательно, нами было продемонстрировано, что метод ИК-микроскопии позволяет изучать локальное распределение минералов и керогена на поверхности пород.

Метод является неразрушающим, что предоставляет возможность проводить анализ повторно или использовать образец для других исследований. Однако метод крайне зависим от качества получаемых спектров, а они, в свою очередь, от поверхности образца и его состава. Поэтому требуется оптимизация пробоподготовки поверхности образцов. Мы полагаем, что с использованием коэффициентов поглощения полос функциональных групп алифатических и ароматических фрагментов ИК-микроскопия позволит получать более точную информацию о полуколичественном содержании керогена на поверхности пород.

Возможность одновременного пространственного распределения минералов и керогена на поверхности породы методом ИК-микроскопии для неоднородных и керогеносыщенных нефтяных сланцев в комплексе с другими методами исследования, повышает достоверность построения геологических и бассейновых моделей, способствует успешному поиску потенциально коллекторских горизонтов и переводит на более детальный уровень степень оценки нефтегазоносности осадочных пород, обогащенных керогеном.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ полуколичественной оценки содержания керогена в породе методом ИК-спектроскопии, используя нормирование ИК-спектров по полосам поглощения функциональных групп: 2925 и 1630 см^{-1} – алифатические и ароматические фрагменты органического вещества соответственно; 796 см^{-1} – кварца; область 1000-1100 см^{-1} – глинистые минералы; 1400 см^{-1} – карбонатные минералы. Оценка общего содержания органического углерода методом ИК-спектроскопии (ТОС_{ИК}) соответствует пиролитическому параметру ТОС с погрешностью до 50%; Содержание алифатических фрагментов в керогене (AL) соответствует данным метода пиролиза с относительной погрешностью оценки до 33%.

2. Показана возможность минимизации пробоподготовки при оценке содержания и распределения керогена в образцах глинисто-карбонатно-кремнистых пород без стадии выделения керогена с кислотной обработкой.

3. Предложен способ количественного определения керогена методом ИК-спектроскопии с использованием коэффициентов поглощения алифатических и ароматических фрагментов керогена на примере модельных соединений D-глюкозы и нафталина (коэффициенты поглощения соответственно 0.677 ± 0.039 и 0.428 ± 0.044 $\text{мм}^{-1} \cdot \text{мг}^{-1}$ соответственно) с относительной погрешностью 13%. Предложенный способ соответствуют реализуемым в настоящее время методам программируемого пиролиза Рок-Эвал, рентгенофлуоресцентного и элементного CHNS-анализа.

4. Предложен способ оценки локального распределения и соотношения алифатических и ароматических фрагментов керогена на поверхности пород методом ИК-микроскопии. Показана неоднородность структуры и неравномерность распределения керогена в исследованных породах.

5. Использование совокупности предложенных способов приводит к количественному определению и локализации керогена на основе методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии, которая существенно увеличивает химическую информацию о распределении и составе керогена. Критериями применимости данного подхода является минимальная пробоподготовка (пришлифовка, измельчение, дополнительная обработка соляной кислотой от карбонатных минералов) и регистрации в ИК-области неперекрывающихся полос поглощения алифатических и ароматических фрагментов керогена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одновременное использование ИК-микроскопии и ИК-спектроскопии позволяет минимизировать пробоподготовку образцов, а именно отказаться от экстракции битумоидов органическими растворителями и выделения керогена из породы, ограничиваясь только кислотной обработкой для удаления мешающего влияния полос поглощения карбонатов. Предложенный способ позволяет получать дополнительную количественную информацию о содержании керогена, соотношении алифатических и ароматических фрагментов и локализации керогена на поверхности породы с возможностью цветной визуализации данных.

Метод ИК-спектроскопии позволяет первично полуколичественно определить содержание керогена и минералов в породе, определить тип породы. Образцы с высоким содержанием карбонатных минералов следует подвергнуть кислотной обработке соляной кислотой для уменьшения влияния аддитивного эффекта при определении интенсивности полос поглощения для алифатических и ароматических фрагментов керогена. Использование поправочных коэффициентов позволяет количественно определить содержание керогена в породе, не прибегая к его трудоемкому выделению.

ИК-микроскопия – относительно новый метод, применяемый в исследовании пород и кернов, позволяющий визуализировать информацию о распределении алифатических и ароматических фрагментов керогена и полуколичественно определить их содержание. Метод перспективен для дальнейшей разработки способа количественного определения, т.к. полученная информация позволит уточнить геологические модели месторождений и поможет в разработке способа и технологии добычи УВ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

УВ – углеводороды

ОВ – органическое вещество

ИК-спектроскопия – спектроскопия в средней области инфракрасного спектра с Фурье преобразованием

ИК-микроскопия – микроскопия в средней области инфракрасного спектра с Фурье преобразованием

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТОС – общий органический углерод

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

ДТА – дифференциальный термический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрическая кривая

ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая

$\delta_{\text{отн}}$ – относительная погрешность

δ – деформационное колебание

ν – валентное колебание

as – асимметричный

sy – симметричный

ip – плоскостное колебание

oop – внеплоскостное колебание

comb – комбинационная (составная) частота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vandenbroucke, M. Kerogen origin, evolution and structure / M. Vandenbroucke, C. Largeau // *Organic Geochemistry*. – 2007. – V. 38. – P. 719-833.
2. Smith, W.D. Composition and depositional environment of major eastern Canadian oil shales / W.D. Smith, C.J. St. Peter, R.D. Naylor, P.K. Mukhopadhyay, W.D. Kalkreuth, F.D. Ball, G. Macauley // *International Journal of Coal Geology*. – 1991. – V. 19. – № 1-4. – P. 385-438.
3. Оксенойд, Е.Е. Типы керогена баженовской свиты по данным пиролиза и их сопоставление с параметрами нефтей / Е.Е. Оксенойд, В.А. Волков, Е.В. Олейник, Г.П. Мясникова // *Нефть и газ*. – 2017. – № 5. – С. 34-43.
4. Gao, Y. Jump in the structure of type I kerogen revealed from pyrolysis and ¹³C DP MAS NMR / Y. Gao, Y.-R. Zou, T. Liang, P. Peng // *Organic Geochemistry*. – 2017. – V. 112. – P. 105-118.
5. Топчий, М.С. Распределение органического вещества в породах баженовской высокоуглеродистой формации / М.С. Топчий, Н.В. Пронина, А.Г. Калмыков, Г.А. Калмыков, М.М. Фомина, Ю.А. Карпов, Е.В. Козлова, Н.П. Фадеева // *Вестник Московского университета. Серия. 4. Геология*. – 2019. – № 2. – С. 46-57.
6. Булатов, Т.Д. Изучение керогена I типа: происхождение, характеристика и генерация углеводородов / Т.Д. Булатов, Е.В. Козлова, Е.А. Леушина, Э.А. Вторушина, Н.В. Морозов, М.Ю. Спасенных // *Материалы XXV научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала Западной Сибири», Ханты-Мансийск, 2022.* – С. 209-217.
7. Шадрин, А.О. Разработка зональной модели прогноза нефтегазоносности пласта ЮС1 по геохимическим параметрам / А.О. Шадрин // *Недропользование*. – 2023. – Т. 23. – № 1. – С. 2-10.
8. Fan, C. XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char / C. Fan, J. Yan, Y. Huang, X. Han // *Fuel*. – 2015. – V. 139. – P. 502-510.
9. Heath, C. Development of far-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for the mineralogical analysis of shales / C. Heath, B. Pejicic, C.D. Piane, L. Esteban // *Fuel*. – 2016. – V. 182. – P. 771-779.

10. Hupp, B.N. Quantitative mineralogy for facies definition in the marcellus shale (Appalachian basin, USA) using XRD-XRF integration / B.N. Hupp, J.J. Donovan // *Sedimentary Geology*. – 2018. – V. 371. – P. 16-31.
11. Shaldybin, M.V. The nature, origin and significance of luminescent layers in the Bazhenov Shale Formation of West Siberia, Russia / M.V. Shaldybin, M.J. Wilson, L. Wilson, Yu.M. Lopushnyak, R. Brydson, V.V. Krupskaya, E.S. Kondrashova(Deeva), A.V. Glotov, I.V. Goncharov, V.V. Samoilenko, S.I. Arbuzov, O.V. Bether, A.R. Fraser, L. Bowen, D. White, N.V. Dorofeeva // *Marine and Petroleum Geology*. – 2019. – V. 100. – P. 358-375.
12. Wang, X. Molecular structure of kerogen in the Longmaxi shale: Insights from solid state NMR, FT-IR, XRD and HRTEM / X. Wang, Y. Zhu, Y. Liu, W. Li // *Acta Geologica Sinica*. – 2019. – V. 93. – № 4. – P. 1015-1024.
13. Das, D. Understanding the influence of petrographic parameters on strength of differently sized shale specimens using XRD and SEM / D. Das, B. Mishra, N. Gupta // *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2021. – V. 31. – № 4. – P. 953-961.
14. Jozanikohan, G. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir / G. Jozanikohan, M.N. Abarghooei // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2022. – V. 12. – P. 2093-2106.
15. Парфенова, Т.М. Кероген куонамской свиты кембрия (северо-восток Сибирской платформы) / Т.М. Парфенова, А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.Н. Меленевский // *Геология и геофизика*. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 353-363.
16. Козлова, Е.В. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогеносыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) / Е.В. Козлова, Н.П. Фадеева, Г.А. Калмыков, Н.С. Балущкина, Н.В. Пронина, Е.Н. Полудеткина, О.В. Костенко, А.Ю. Юрченко, Р.С. Борисов, А.Ю. Бычков, А.Г. Калмыков, Р.А. Хамидуллин, Е.Д. Стрельцова // *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*. – 2015. – № 5. – С. 44-53.
17. El Nady, M.M. Organic richness, kerogen types and maturity in the shales of the Dakhla and Duwi formations in Abu Tartur area, Western Desert, Egypt: Implication of Rock-Eval pyrolysis / M.M. El Nady, M.M. Hammad M.M. // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2015. – V. 24. – № 4. – P. 423-428.
18. Hart, B. Programmed pyrolysis (Rock-Eval) data and shale paleoenvironmental analyses: A review / B. Hart, A.S. Steen // *Interpretation*. – 2015. – V. 3. – № 1. – P. SH41-SH58.

19. Hazra, B. TOC calculation of organic matter rich sediments using Rock-Eval pyrolysis: Critical consideration and insights / B. Hazra, S. Dutta, S. Kumar // *International Journal of Coal Geology*. – 2017. – V. 169. – P. 106-115.
20. He, W. Organic matter evolution in pyrolysis experiments of oil shale under high pressure: Guidance for in situ conversion of oil shale in the Songliao basin / W. He, Y. Sun, X. Shan // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – V. 155. – Art. № 105091.
21. Jiao, Y. Episodic hydrothermal activities impact on organic matter enrichment in the post-collision rift basin of Permian Lucaogou formation, southern Junggar basin, NW China / Y. Jiao, Ch. Wu, T. Zhou, J. Wang // *Front. Earth Sci.* – 2023. – V. 11. – Art. № 1182646.
22. Wei, S. Sedimentary environment interpretation and organic matter enrichment of the Lower Cambrian Shuijingtuo shale in the Yichang Slope, South China: Insight from sedimentary geochemical proxies with major/trace elements / S. Wei, M. Hu, S. He, W. Yang, Q. He, Q. Cai, P. Li // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2023. – V. 11. – Art. № 2018.
23. Сивкова, Е.Д. Верификация пиролитических данных при оценке потенциала и катагенетической преобразованности протерозойских низкоуглеродистых формаций Восточной Сибири / Е.Д. Сивкова, А.В. Ступакова, А.Г. Калмыков, Р.С. Сауткин, М.А. Большакова // *Георесурсы*. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 56-66.
24. Inan, S. Oxidation T_{max}: A new thermal maturity indicator for hydrocarbon source rocks / S. Inan, S. Henderson, S. Qathami // *Organic Geochemistry*. – 2017. – V. 113. – P. 254-261.
25. Зубков, М.Ю. Использование модифицированного метода материального баланса в комплексе с пиролизом для оценки нефтегенерационных свойств баженовской свиты (Западная Сибирь) / М.Ю. Зубков // *Геохимия*. – 2021. – Т. 66. – № 2. – С. 161-182.
26. Васильев, В.В. Методы оценки качества нефтегазоматеринских пород / В.В. Васильев. – Ухта: УГТУ, 2012. – 56 с.
27. Grobe, A. Hydrocarbon generation and migration under a large overthrust: The carbonate platform under the Semail Ophiolite, Jebel Akhdar, Oman / A. Grobe, J.L. Urai, R. Littke, N.K. Lunsdorf // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – V. 168. – P. 3-19.
28. Коваленко, Е.Ю. Состав растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса / Е.Ю. Коваленко, И.С. Король, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 94-104.

29. Vakhin, A.V. Thermal transformation of the mobile-hydrocarbon composition of domanic deposits of Volga-Ural oil and gas-bearing province / A.V. Vakhin, Ya.V. Onishchenko, N.A. Nazimov, R.U. Kadyrov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* – 2017 – V. 53. – № 4. – P. 511-519.
30. Ширяева, Р.Н. Состав и структурные особенности асфальтенов тяжелой нефти / Р.Н. Ширяева, Ч.Х. Сагитова, А. Д. Бадикова, М.А. Цадкин // *Вестник Башкирского университета.* – 2020. – Т. 25. – № 1. – С. 73-81.
31. Зуева, И.Н. Геохимия органического вещества пород верхнеюрских отложений форланда Индигиро-Зырянского прогиба / И.Н. Зуева, О.Н. Чалая, В.А. Каширцев, А.И. Сивцев, А.Р. Александров, Ю.С. Глязнецова, С.Х. Лифшиц // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики.* – 2022. – Т. 27. – № 4. – С. 514-526.
32. Chen, J. Maturity assessment of solid bitumen in the Sinian carbonate reservoirs of the eastern and central Sichuan basin, China: Application for hydrocarbon generation modelling / J. Chen, X. Guo, Z. He, Z. Tao, H. Zhu, T. Luo, D. Zhang, Z. Sun // *Geological Journal.* – 2022. – V. 57. – P. 4662-4681.
33. Sanders, M.M. Molecular mechanisms of solid bitumen and vitrinite reflectance suppression explored using hydrous pyrolysis of artificial source rock / M.M. Sanders, A.M. Jubb, P.C. Hackley, K.E. Peters // *Organic Geochemistry.* – 2022. – V. 165. – Art. № 104371.
34. Серикказинова, А.К. Термообработка нефтебитуминозных пород Казахстана для извлечения природных битумов / А.К. Серикказинова, Е.К. Онгарбаев, Е. Тілеуберді, А.С. Ермекова, Е.А. Акказин // *Горение и плазмохимия.* – 2023. – Т. 21. – С. 119-126.
35. Король, И.С. Углеводородный состав горючих сланцев Восточной Сибири / И.С. Король, Д.И. Чуйкина // *Башкирский химический журнал.* – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 123-128.
36. Вассоевич, Н.Б. О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли / Н.Б. Вассоевич, Н.Н. Корнилова, В.В. Чернышев // *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология.* – 1973. – № 1. – С. 8-23.
37. Богородская, Л.И. Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. / Л.И. Богородская, А.Э. Конторович, А.И. Ларичев. – Новосибирск: СО РАН, филиал “Гео”, 2005. – 254 с.

38. Lafuente Diaz, M.A. FTIR spectroscopic features of the pteridosperm *Ruflorinia orlandoi* and host rock (Springhill Formation, Lower Cretaceous, Argentina) / M.A. Lafuente Diaz, J.A. D'Angelo, G.M. Del Fueyo, M.A. Carrizo // *Journal of South American Earth Sciences*. – 2020. – V. 99. – Art. № 102520.
39. Wang, Q. The relationship between the oil shale density and the structural features of corresponding kerogens / Q. Wang, C. Yao, Y. Zhou, Y. Che, H. Liu, X. Zhao, Y. Zhang // *Carbon Resources Conversion*. – 2022. – V. 5. – P. 84-91.
40. Loron, C.C. Synchrotron FTIR investigations of kerogen from Proterozoic organic-walled eukaryotic microfossils / C.C. Loron, M.C. Sforza, F. Borondics, C. Sandt, E.J. Javaux // *Vibrational Spectroscopy*. – 2022. – V. 123. – Art. № 103476.
41. Ostadhassan, M. *Advanced methods in petroleum geochemistry* / M. Ostadhassan, B. Hazra. – SpringerBriefs in Petroleum Geoscience & Engineering, 2023. – 122 p.
42. Васильев, А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федупина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
43. Cheshire, S. Assessing thermal maturity beyond the reaches of vitrinite reflectance and Rock-Eval pyrolysis: A case study from the Silurian Qusaiba formation / S. Cheshire, P.R. Craddock, G. Xu, B. Sauerer, A.E. Pomerantz, D. McCormick, W. Abdallah // *International Journal of Coal Geology*. – 2017. – V. 180. – P. 29-45.
44. Yuri, Z.N. Composition and formation environments of the Upper Jurassic–Lower Cretaceous black shale Bazhenov formation (the central part of the West Siberian Basin) / Z.N. Yuri, V.G. Eder, A.G. Zamirailova // *Marine and Petroleum Geology*. – 2008. – V. 25. – P. 289-306.
45. Конторович, А.Э. Баженовская свита - главный источник ресурсов нетрадиционной нефти в России / А.Э. Конторович, Л.М. Бурштейн, В.А. Казаненков, В.А. Конторович, Е.А. Костырева, Е.В. Пономарева, С.В. Рыжкова, П.А. Ян // *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика*. – 2014. – Т. 2. – № 10. – 8 с.
46. Конторович, А.Э. Классификация пород баженовской свиты / А.Э. Конторович, П.А. Ян, А.Г. Замираилова, Е.А. Костырева, В.Г. Эдер // *Геология и геофизика*. – 2016. – Т. 57. – № 11. – С. 2034-2043.

47. Борисова, Л.С. Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков / Л.С. Борисова // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 3-4. – С. 366-371.
48. Конторович, А.Э. Эволюция состава и структурных особенностей нерастворимого органического вещества юрских отложений Западной Сибири в катагенезе (по результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии образцов из сверхглубоких скважин) / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, А.Н. Фомин, Е.С. Ярославцева // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. – С. 246-251.
49. Конторович, А.Э. Пористость и нефтенасыщенность пород баженовской свиты / А.Э. Конторович, С.В. Родякин, Л.М. Бурштейн, Е.А. Костырева, С.В. Рыжова, П.А. Ян // Геология нефти и газа. – 2018. – № 5. – С. 61-73.
50. Конторович, А.Э. Геохимия битумоидов баженовской свиты / А.Э. Конторович, Е.А. Костырева, С.В. Родякин, И.С. Сотнич, П.А. Ян // Геология нефти и газа. – 2018. – № 2. – С. 79-88.
51. Бурштейн, Л.М. Модель пористости пород баженовской свиты / Л.М. Бурштейн, А.Э. Конторович, Е.А. Костырева // Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Материалы XVII международной научной конференции (г. Новосибирск, 19-21 мая 2021 г.) – 2021. – Т. 2. – № 1. – С. 15-24.
52. Borisova, L.S. Catagenetic transformation of the composition and structure of insoluble organic matter in deep Jurassic sediments in the North of the West Siberian basin / L.S. Borisova, A.N. Fomin, E.S. Yaroslavtseva // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – № 2. – P. 191-198.
53. Rouxhet, P. Infrared study of the evolution of kerogens of different origins during catagenesis and pyrolysis / P. Rouxhet, P.L. Robin // Fuel. – 1978. – V. 57. – P. 533-540.
54. Суханов, А.А. Структурные характеристики углеродного компонента керогенов сапропелитов: зависимость от биоценоотического типа исходного органического вещества и степени его катагенеза / А.А. Суханов, Т.К. Баженова, Е.Н. Котельникова // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2009. – Т. 4. – № 4. – С. 5-23.
55. Hazra, B. FTIR, XRF, XRD and SEM characteristics of Permian shales, India / B. Hazra, A.K. Varma, A.K. Bhandopadhyay, S. Chakravarty, J. Buragohain, S.K. Samad, A.K. Prasad // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2016. – V. 32. – P. 239-255.

56. Bai, F. Evaluation of the porous structure of Huadian oil shale during pyrolysis using multiple approaches / F. Bai, Y. Sun, Y. Liu, M. Guo // *Fuel*. – 2017. – V. 187. – P. 1-8.
57. Hackley, P.C. Organic petrology and micro-spectroscopy of Tasmanites microfossils: applications to kerogen transformations in the early oil window / P.C. Hackley, C.C. Walters, S.R. Kelemen, M. Mastalerz, H.A. Lowers // *Organic Geochemistry*. – 2017. – V. 114. – P. 23-44.
58. Stock, A.T. Organic geochemistry and petrology of Posidonia Shale (Lower Toarcian, Western Europe) – The evolution from immature oil-prone to overmature dry gas-producing kerogen / A.T. Stock, R. Littke, J. Schwarzbauer, B. Horsfield, C. Hartkopf-Fröder // *International Journal of Coal Geology*. – 2017. – V. 176/177. – P. 36-48.
59. Duan, D. Chemical and structural characterization of thermally simulated kerogen and its relationship with microporosity / D. Duan, D. Zhang, X. Ma, Y. Yang, Y. Ran, J. Mao // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 89. – P. 4-13.
60. Бушнева, Д.А. Результаты ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна / Д.А. Бушнева, Н.С. Бурдельная, М.В. Мокеев // *Геохимия*. – 2019. – Т. 64. – № 11. – С. 1146-1157.
61. Akintola, G.O. Stable isotopic, micro-FTIR, and geochemical characteristics of the Permian Madzaringwe Shale of Tuli Basin, South Africa: Implications for organic-rich shale provenance / G.O. Akintola, F. Amponsah-Dacosta, S. Rupperecht, S.E. Mhlongo // *Minerals*. – 2022. – V. 12. – Art. № 1160.
62. Chen, L. Hydrocarbon generation mechanism of lamalginite- and telalginite-dominated source rocks in a saline lake basin: A case study of the Permian Lucaogou formation in the Jimusaer Sag, Junggar basin / L. Chen, J. Tan, H. Cui a, X. Ma, X. Song, Q. Yuan, J. Liu // *Energy Geoscience*. – 2023. – V. 4. – Art. № 100191.
63. Cesar, J. Organic geochemistry of kerogen from la Luna formation, Western Venezuelan basin, using diffuse reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy (DRFTIR) / J. Cesar, K. Quintero // *Fuel*. – 2020. – V. 282. – Art. № 118805.
64. Chen, J. Using kerogen FTIR parameters for determination of organic facies / J. Chen, P. Luo, J. Li // *Chinese Science Bulletin*. – 1998. – V. 43. – P. 681-684.
65. Lis, G.P. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales / G.P. Lis, M. Mastalerz, A.

- Schimmelmann, M.D. Lewan, B.A. Stankiewicz // *Organic Geochemistry*. – 2005. – V. 36. – № 11. – P. 1533-1552.
66. Ganz, H. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogentypes and the evaluation of source rock and oil shale potentials / H. Ganz, W. Kalkreuth // *Fuel*. – 1987. – V. 66. – № 5. – P. 708-711.
67. Fedorova, N.I. Comparative study of demineralized coals by IR spectroscopy / N.I. Fedorova, V.Yu. Malysheva, E.S. Mikhaylova, Z.R. Ismagilov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 1749. – № 1. – Art. № 012001.
68. Geng, W. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry / W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki // *Fuel*. – 2009. – V. 88. – № 1. – P. 139-144.
69. Ding, H. Pyrolytic characteristics of Fushun oil shale and its by-products / H. Ding, Y. Ma, S. Li, Q. Wang, W. Hong, H. Jiang, H. Li, M. Jiang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2022. – V. 147. – P. 5255-5267.
70. Beriro, D.J. Infrared spectroscopy and chemometric modelling of organic carbon measured by Rock-Eval pyrolysis of UK shale rock / D.J. Beriro, C.H. Vane // *Geological Society London Special Publications*. – 2023. – Art. № 534.
71. Maaten, B. Influence of the end-temperature on the oil shale fast pyrolysis process and its products / B. Maaten, A. Siirde, S. Vahur, K. Kirsimae // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148. – P. 1647-1655.
72. Labus, M. Studies of Polish Paleozoic shale rocks using FTIR and TG/DSC methods / M. Labus, M. Lempart // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – V. 161. – P. 311-318.
73. Schenk, H.J. Infrared estimates of aliphatic kerogen carbon in sedimentary rocks / H.J. Schenk, E.G. Witte, P.J. Muller, K. Schwochau // *Organic Geochemistry*. – 1986. – V. 10. – № 4-6. – P. 1099-1104.
74. Bansal, V.R. Direct estimation of shale oil potential by the structural insight of Indian origin kerogen / V.R. Bansal, R. Kumar, M.I.S. Sastry, R.M. Badhe, G.S. Kapur, D. Saxena // *Fuel*. – 2019. – V. 241. – P. 410–416.
75. Gadsden, J.A. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds / J.A. Gadsden. – London: Butterworths, 1975. – 277 p.

76. Washburn, K.E. Multivariate analysis of ATR-FTIR spectra for assessment of oil shale organic geochemical properties / K.E. Washburn, J.E. Birdwell // *Organic Geochemistry*. – 2013. – V. 63. – P. 1-7.
77. Palayangoda, S.S. An ATR-FTIR procedure for quantitative analysis of mineral constituents and kerogen in oil shale / S.S. Palayangoda, Q.P. Nguyen // *Oil Shale*. – 2012. – V. 29. – № 4. – P. 344-356.
78. Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – Москва: Техносфера, 2009. – 528 с.
79. Dutta, S. Highly aromatic character of biogeomacromolecules in Chitinozoa: A spectroscopic and pyrolytic study / S. Dutta, R. Brocke, C. Hartkopf-Fröder, R. Littke, H. Wilkes, U. Mann // *Organic Geochemistry*. – 2007. – V. 38. – P. 1625-1642.
80. Hancock, E.A., Huntington, J.F. The GSWA NVCL Hylogger: Rapid mineralogical analysis for characterizing mineral and petroleum core: Geological Survey of Western Australia, Record 2010/17. – 21 p.
81. Popelka-Filcoff, R.S. HyLogger™ near-infrared spectral analysis: A non-destructive mineral analysis of Aboriginal Australian objects / R.S. Popelka-Filcoff, A. Mauger, C.E. Lenehan, K. Walshed, A. Pringe // *Analytical Methods*. – 2014. – V. 6. – № 5. – P. 1309-1316.
82. Schodlok, HyLogger-3, a visible to shortwave and thermal infrared reflectance spectrometer system for drill core logging: functional description / M.C. Schodlok, L. Whitbourn, J. Huntington, P. Mason, A. Green, M. Berman, D. Coward, P. Connor, W. Wright, M. Jolivet, R. Martinez // *Australian Journal of Earth Sciences*. – 2016. – V. 63. – № 8. – P. 929-940.
83. Machovič, V. Raman mapping of coal halos induced by uranium mineral radiation / V. Machovič, M. Havelcová, I. Sýkorová, L. Borecká, L. Lapčák, J. Mizera, B. Kříbek, P. Krist // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2021. – V. 246. – Art. № 118996.
84. Machovič, V. Chemical character and structure of uraniferous bitumens (Vrchlabí, Czech Republic) / V. Machovič, M. Havelcová, L. Lapčák, J. Mizera, I. Sýkorová // *International Journal of Coal Geology*. – 2022. – V. 264. – Art. № 104137.
85. Chen, Y. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy / Y. Chen, M. Mastalerz, A. Schimmelmann // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – V. 104. – P. 22-33.

86. Chen, Y. Heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis / Y. Chen, M. Mastalerz, A. Schimmelmann // *Journal of Microscopy*. – 2014. – V. 256. – № 3. – P. 177-189.
87. Chen, Y. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR / Y. Chen, A. Furmann, M. Mastalerz, A. Schimmelmann // *Fuel*. – 2014. – V. 116. – P. 538-549.
88. Chen, Y. Applications of micro-Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences – A Review / Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasaway, X. Tao // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2015. – V. 16. – № 12. – P. 30223-30250.
89. Washburn, K.E. Detailed description of oil shale organic and mineralogical heterogeneity via Fourier transform infrared microscopy / K.E. Washburn, J.E. Birdwell, M. Foster, F. Gutierrez // *Energy and Fuels*. – 2015. – V. 29. – № 7. – P. 4264-4271.
90. Luo, B. Mineral heterogeneity characterization of the Lacustrine Yanchang shales, Ordos basin using micro-Fourier transform infrared spectroscopy (micro-FTIR) technique / B. Luo, Z. Shu, Y. Chen, Z. Li, Y. Hou, L. Wang, Y. Yang, Z. Liang // *Geofluids*. – 2021. – V. 2021. – Art. № 5585701.
91. Gasaway, C. Applicability of micro-FTIR in detecting shale heterogeneity / C. Gasaway, M. Mastalerz, F. Krause, C. Clarkson, C. Debuhr // *Journal of Microscopy*. – 2017. – V. 265. – № 1. – P. 60-72.
92. Yang, J. Nanoscale geochemical and geomechanical characterization of organic matter in shale / J. Yang, J. Hatcherian, P.C. Hackley, A.E. Pomerantz // *Nature Communications*. – 2017. – V. 8. – Art. № 2179.
93. Hao, Z. Cross-scale molecular analysis of chemical heterogeneity in shale rocks / Z. Hao, H.A. Bechtel, T. Kneafsey, B. Gilbert, P.S. Nico // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – Art. № 2552.
94. Jubb, A.M. et al. Nanoscale molecular fractionation of organic matter within unconventional petroleum source beds // *Energy and Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 10. – P. 9759-9766.
95. Jakob, D.S. Spectro-mechanical characterizations of kerogen heterogeneity and mechanical properties of source rocks at 6 nm spatial resolution / D.S. Jakob, L. Wang, H. Wang, X.G. Xu // *Analytical Chemistry*. – 2019. – V. 91. – № 14. – P. 8883-8890.
96. Jubb, A.M. Examination of inertinite within immature Eagle Ford shale at the nanometer-scale using atomic force microscopy-based infrared spectroscopy / A.M. Jubb, P.C. Hackley,

- J.E. Birdwell, J.J. Hatcherian, J. Qu // *International Journal of Coal Geology*. – 2020. – V. 231. – Art. № 103608.
97. Plante, A.F. Application of thermal analysis techniques in soil science / A.F. Plante, J.M. Fernández, J. Leifeld // *Geoderma*. – 2009. – V. 153. – № 1-2. – P. 1-10.
98. Fernández, J.M. Methodological considerations for using thermal analysis in the characterization of soil organic matter / J.M. Fernández, A.F. Plante, J. Leifeld, C. Rasmussen // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2011. – V. 104. – P. 389-398.
99. Siewert, C. Practical applications of thermogravimetry in soil science. Part 3: I interrelations between soil components and unifying principles of pedogenesis / C. Siewert, J. Kučerík // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 120. – P. 471-480.
100. Kristl, M. Application of thermogravimetric analysis for the evaluation of organic and inorganic carbon contents in agricultural soils / M. Kristl, M. Muršec, V. Šuštar, J. Kristl // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – V. 123. – P. 2139-2147.
101. Liu, Z. Pyrolysis characteristics and effect on pore structure of Jimsar oil shale based on TG-FTIR-MS Analysis / Z. Liu, H. Ma, J. Guo, G. Liu, Z. Wang, Y. Guo // *Geofluids*. – 2022. – V. 2022. – Art. № 7857239.
102. Labus, M. Thermal decomposition processes in relation to the type of organic matter, mineral and maceral composition of Menilite shales / M. Labus, I. Matyasik, K. Ziemianin // *Energies*. – 2023. – V. 16. – Art. № 4500.
103. Lu, H. Research on the characteristics and kinetics of the pyrolysis process and products generation of Jimsar (China) oil shale using TG-FTIR / H. Lu, L. Pan, P. Chen, T. Liu // *Processes*. – 2023. – V. 11. – Art. № 1535.
104. Bu, H. Effects of illite–smectite clay minerals on the thermal evolution of aliphatic organic matter-clay complexes: a study with thermogravimetry coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) / H. Bu, Y. Wei, C. Liu, D. Liu, D. Tan, H. Liu // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148. – P. 741-752.
105. Liu, X. Characterization and evaluation of oil shale based on terahertz spectroscopy: A review / X. Liu, K. Zhao, X. Miao, H. Zhan // *Energy Reviews*. – 2023. – V. 2. – № 4. – Art. № 100041.
106. Каюкова, Г.П. Изменения нефтегенерационного потенциала доманиковых пород в условиях гидротермальных и пиролитических воздействий / Г.П. Каюкова, Н.М.

- Хасанова, Д.Т. Габдрахманов, А.Н. Михайлова, Н.А. Назимов, О.С. Сотников, А.М. Евдокимов // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2017. – № 4(19). – С. 1-17.
107. Патраков, Ю.Ф. Характеристики горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна / Ю.Ф. Патраков, Н.И. Федорова // Химия твердого топлива. – 2009. – № 3. – С. 3-8.
108. Dang, S.T. Study of kerogen maturity using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) / S.T. Dang, C.H. Sondergeld, C.S. Rai // Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – 2015. – Art. № SPE-175149-MS.
109. Durand, B. Kerogen. Insoluble organic matter from sedimentary rocks / B. Durand. – Paris: Editions Technip, 1980. – 519 p.
110. Skala, D. Determination of kerogen type by using DSC and TG analysis / D. Skala, S. Korica, D. Vitorović, H.-J. Neumann // Journal of thermal analysis. – 1997. – V. 49. – 745-753 p.
111. Wright, M.C. A new rapid method for shale oil and shale gas assessment / M.C. Wright, R.W. Court, F.-C.A. Kafantaris, F. Spathopoulos, M.A. Sephton // Fuel. – 2015. – V. 153. – P. 231-239.
112. Бугаев, И.А. Методика выделения керогена из нефтематеринских пород баженовской свиты / И.А. Бугаев, А.Ю. Бычков, Г.А. Калмыков // Сборник тезисов научной конференции Ломоносовские чтения, МГУ, 2014 год, секция Геологии. – 2014.
113. Peters, K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis / K.E. Peters // AAPG Bulletin. – 1986. – V. 70. – № 3. – P. 318-329.
114. Ермолкин, В.И. Геология и геохимия нефти и газа / В.И. Ермолкин, В.Ю. Керимов. – Москва: Недра, 2012. – 460 с.
115. Баженова, О.К. Геология и геохимия нефти и газа / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. – Москва: Издательство МГУ, 2000. – 384 с.
116. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – Москва: Мир, 1981. – 504 с.
117. Макарова, О.М. Основные типы пород баженовской свиты на Сургутском своде и сопредельных территориях / О.М. Макарова, Н.И. Коробова, А.Г. Калмыков, Г.А. Калмыков, Н.С. Балущкина, В.С. Белохин, Е.В. Козлова, В.Л. Косоруков, Е.А. Мануилова // Георесурсы. – 2017. – Спецвыпуск. – Ч. 2. – С. 155-164.

118. Четверикова, А.Г. Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами / А.Г. Четверикова, В.Н. Макаров, О.Н. Каньгина, М.М. Серегин, Е.А. Строганова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 277-291.
119. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Москва: Мир, 2006. – 438 с.
120. Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Table and charts / G. Socrates. – John Wiley & Sons, 2001. – 347 p.
121. Ibrahim, M.A. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose / M.A. Ibrahim, M.A. Allam, H. Elhaes, A.de Leon // Ecletica Quimica. – 2006. – V. 31. – № 3. – P. 15-21.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Полуколичественное определение керогена и минералов методом ИК-
спектроскопии**

Таблица А.1 – Интервалы содержания керогена и минералов в образцах глинисто-карбонатно-кремнистых пород (n = 3-5; P = 0.95)

Скв-на	№	Интервалы содержания, масс. %			
		Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген
I	1	16-28	35-72	9-17	8-15
	1 _{ex}	16-26	27-50	23-43	6-9
	2	21-37	37-64	4-7	12-18
	2 _{ex}	27-50	29-52	5-9	11-17
	3	30-49	38-64	0-2	6-11
	3 _{ex}	28-49	39-65	0-2	7-12
	4	30-50	35-72	0-1	4-9
	4 _{ex}	18-31	52-90	0-1	3-6
	5	30-56	29-61	6-10	3-6
	5 _{ex}	21-42	40-75	5-9	2-7
II	6	29-51	38-63	0-2	7-10
	6 _{ex}	27-55	33-65	0-1	5-13
	7	3-6	10-18	46-78	13-27
	7 _{ex}	3-5	9-16	47-91	10-20
	8	2-4	7-13	50-86	12-27
	8 _{ex}	1-2	5-10	70-95	6-13
	9	22-38	37-70	2-3	10-20
	9 _{ex}	22-37	40-70	2-3	10-20
	10	12-19	16-28	36-61	10-18
	10 _{ex}	12-24	18-33	35-63	4-11
III	11	25-43	40-74	0-2	5-13
	11 _{ex}	31-60	33-65	0-1	4-8
	12	28-49	36-70	0-2	5-12
	12 _{ex}	21-42	46-82	0-1	2-7
	13	14-24	24-46	24-40	10-19
	13 _{ex}	14-24	25-44	24-43	9-18
	14	26-53	35-58	2-4	7-14
	14 _{ex}	25-45	37-69	1-2	6-14
	15	26-47	30-62	2-3	10-20
	15 _{ex}	20-41	37-72	1-2	8-19
	16	31-58	33-57	4-7	3-8
	16 _{ex}	30-60	25-45	3-7	2-6
	17	30-61	35-64	0-1	3-7
	17 _{ex}	26-43	41-76	0-1	2-5
	18	26-53	36-65	1-2	5-13

	18 _{ex}	24-42	38-73	1-2	4-11
--	------------------	-------	-------	-----	------

Продолжение таблицы А.1

IV	19	12-24	38-66	14-26	7-15
	19 _{ex}	13-27	38-63	16-27	6-12
	20	13-24	34-60	21-37	5-11
	20 _{ex}	14-25	35-63	19-35	3-7
	21	12-22	36-66	18-31	5-11
	21 _{ex}	14-25	34-62	18-36	3-9
	22	12-21	34-66	19-32	4-12
	22 _{ex}	12-25	33-62	19-37	4-8
	23	11-22	37-65	19-34	4-11
	23 _{ex}	12-22	36-63	20-38	3-8
	24	12-23	38-64	16-29	6-12
	24 _{ex}	13-22	36-68	17-31	5-9

Таблица А.2 – Значения ТОС_{ИК} для пород с различным содержанием карбонатных минералов до и после кислотной обработки; значение критерия Фишера $F_{экп}$ ($n = 3-5$; $P = 0.95$; $F_{крит} = 19.2$)

Скв-на	№	До кислотной обработки		После кислотной обработки		$F_{экп}$
		ТОС _{ИК} , масс. %	s_r , %	ТОС _{ИК} , масс. %	s_r , %	
I	1	10±3	13.2	10±2	9.3	1.9
	1 _{ex}	6±1	7.7	7±1	9.0	0.7
	2	13±2	7.4	13±2	6.5	1.3
	2 _{ex}	12±2	8.4	12±2	8.3	1.0
	3	7±2	13.0	7±2	9.8	1.7
	3 _{ex}	8±2	10.9	8±2	9.0	1.5
	4	5±2	15.8	5±2	15.3	1.1
	4 _{ex}	4±1	11.4	4±1	12.0	0.9
	5	4±1	13.4	4±1	10.9	1.5
	5 _{ex}	4±2	18.9	4±2	17.7	1.1
	6	7±1	8.1	7±1	7.6	1.1
	6 _{ex}	8±3	17.6	8±3	16.1	1.2
II	7	17±6	14.8	5±1	11.1	24.7
	7 _{ex}	13±4	13.1	5±2	14.4	5.5
	8	17±6	15.0	5±2	19.0	6.7
	8 _{ex}	8±3	16.1	4±2	17.5	3.1
	9	13±4	13.6	13±4	13.3	1.0
	9 _{ex}	12±4	13.9	12±4	12.5	1.2
	10	12±3	10.6	4±1	14.0	6.5
	10 _{ex}	7±3	18.5	2±1	15.0	26.0
	11	8±2	16.6	8±2	16.8	1.0
	11 _{ex}	5±2	15.6	5±2	16.8	0.9
	12	7±3	17.8	7±3	19.1	0.9
	12 _{ex}	4±2	20.7	4±2	22.7	0.8
III	13	12±4	13.3	12±4	12.9	1.1
	13 _{ex}	11±4	14.0	11±4	14.8	0.9
	14	9±3	14.5	9±3	14.3	1.0
	14 _{ex}	9±3	15.0	9±3	12.7	1.4
	15	13±4	12.4	13±4	12.4	1.0
	15 _{ex}	12±5	16.5	12±5	16.6	1.0
	16	5±2	17.8	5±2	17.6	1.0
	16 _{ex}	3±2	17.9	3±2	18.1	1.0
	17	4±2	17.8	4±2	16.5	1.2
	17 _{ex}	3±1	18.0	3±1	12.7	2.0
	18	8±3	17.8	8±3	16.7	1.1
	18 _{ex}	7±3	19.3	7±3	17.6	1.2

Продолжение таблицы А.2

IV	19	9±4	15.3	9±2	10.9	2.1
	19 _{ex}	8±2	12.0	8±2	10.8	1.2
	20	7±3	15.5	7±3	17.6	0.7
	20 _{ex}	4±2	16.8	5±2	14.8	1.1
	21	7±3	15.9	8±2	10.9	1.5
	21 _{ex}	5±2	19.7	5±2	15.2	1.6
	22	7±3	18.1	8±2	11.6	1.9
	22 _{ex}	5±2	15.0	5±2	16.4	0.8
	23	6±3	16.4	8±2	11.8	1.2
	23 _{ex}	5±2	18.0	5±2	15.4	1.2
	24	8±3	14.0	8±2	9.6	1.7
	24 _{ex}	6±2	12.2	7±1	7.9	1.6

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Определение коэффициентов поглощения алифатических (связи С–Н) и
ароматических (связи С=C) фрагментов керогена**

Таблица Б.1 – Значения оптической плотности (А) полос валентных колебаний С–Н в волновом диапазоне 3000-2800 см⁻¹ в зависимости от содержания D-глюкозы в таблетке КВr (*m*, мг/таб)

<i>m</i> , мг/таб	A ₂₈₄₅	A ₂₈₇₇	A ₂₈₉₁	A ₂₉₁₄	A ₂₉₄₄
0.1	0.001	0.003	0.010	0.016	0.032
0.2	0.003	0.005	0.019	0.032	0.062
0.5	0.011	0.016	0.064	0.115	0.225
1.0	0.019	0.030	0.117	0.205	0.406
1.5	0.028	0.044	0.171	0.302	0.600
2.0	0.040	0.063	0.248	0.441	0.883
2.5	0.044	0.084	0.302	0.536	1.078

Таблица Б.2 – Значения оптической плотности (А) полос валентных колебаний С=C в волновом диапазоне 1600-1500 см⁻¹ в зависимости от содержания нафталина в таблетке КВr (*m*, мг/таб)

<i>m</i> , мг/таб	A ₁₅₀₅	A ₁₅₉₃
0.5	0.075	0.098
1.0	0.208	0.259
1.5	0.331	0.415
1.8	0.430	0.547
2.9	0.611	0.774
3.9	0.684	0.845

Таблица Б.3 – Определение содержания D-глюкозы и нафталина в двухкомпонентных смесях и оценка правильности их определения методом «введено-найдено» ($P = 0.95$; $n = 3-4$)

Смесь	Введено	Найдено			
	m, мг/таб	m, мг/таб	$\pm\Delta$, мг/таб	s_r , %	$\delta_{отн}$, %
<i>D-глюкоза 2847 см⁻¹</i>					
1	0.51	0.69	0.20	11.5	35
2	0.99	1.04	0.13	5.0	5
3	1.52	1.58	0.15	3.8	4
4	1.99	2.08	0.13	2.5	5
5	0.51	0.50	0.07	6.0	2
6	0.51	0.54	0.15	11.2	6
7	0.48	0.52	0.13	10.0	8
8	0.49	0.43	0.07	6.9	12
<i>D-глюкоза 2876 см⁻¹</i>					
1	0.51	0.51	0.10	7.5	1
2	0.99	1.02	0.05	1.9	3
3	1.52	1.58	0.10	2.4	4
4	1.99	2.10	0.22	4.2	6
5	0.51	0.48	0.05	4.0	6
6	0.51	0.48	0.05	4.0	6
7	0.48	0.46	0.05	4.2	4
8	0.49	0.44	0.05	4.3	10
<i>D-глюкоза 2891 см⁻¹</i>					
1	0.51	0.53	0.03	2.5	4
2	0.99	1.06	0.09	3.3	7
3	1.52	1.49	0.11	2.9	2
4	1.99	2.15	0.18	3.4	8
5	0.51	0.48	0.03	2.7	6
6	0.51	0.50	0.01	1.0	2
7	0.48	0.46	0.02	1.9	4
8	0.49	0.49	0.02	1.8	1
<i>D-глюкоза 2914 см⁻¹</i>					
1	0.51	0.54	0.05	3.4	6
2	0.99	1.05	0.07	2.6	6
3	1.52	1.59	0.10	2.5	5
4	1.99	2.18	0.21	4.0	10
5	0.51	0.49	0.03	2.1	4
6	0.51	0.50	0.02	1.5	2
7	0.48	0.45	0.03	2.8	6
8	0.49	0.47	0.02	1.8	4

<i>D-глюкоза 2944 см⁻¹</i>					
1	0.51	0.53	0.02	1.9	4
2	0.99	1.05	0.06	2.3	6
3	1.52	1.50	0.03	0.7	1
4	1.99	2.13	0.14	2.6	7
5	0.51	0.49	0.03	2.3	4
6	0.51	0.52	0.03	2.1	2
7	0.48	0.48	0.04	2.9	1
8	0.49	0.51	0.02	1.7	4
<i>Нафталин 1504 см⁻¹</i>					
1	0.52	0.42	0.28	27.5	19
2	0.51	0.36	0.18	20.5	29
3	0.47	0.35	0.19	21.4	26
4	0.51	0.38	0.19	20.6	25
5	0.52	0.44	0.08	7.2	15
6	1.01	0.90	0.12	5.4	11
7	1.48	1.68	0.28	6.8	14
8	1.98	2.25	0.27	4.9	14
<i>Нафталин 1593 см⁻¹</i>					
1	0.52	0.42	0.24	22.8	19
2	0.51	0.39	0.24	25.5	24
3	0.47	0.37	0.24	26.2	21
4	0.51	0.45	0.18	16.4	12
5	0.52	0.47	0.05	4.5	10
6	1.01	0.94	0.08	3.5	7
7	1.48	1.63	0.28	7.0	10
8	1.98	2.19	0.22	4.0	11

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Полуколичественное определение керогена и минералов методом ИК-микроскопии

Таблица В.1 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-глинистой породы (образец 18)

№	Содержание, масс. %				
	Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
				AL	AR
1	-	97	3	-	-
2	29	71	-	-	-
3	36	64	-	-	-
4	14	86	-	-	-
5	29	68	3	-	-
6	29	67	4	-	-
7	30	70	-	-	-
8	33	67	-	-	-
9	29	71	-	-	-
10	29	71	-	-	-
11	29	71	-	-	-
12	32	68	-	-	-
13	39	61	-	-	-
14	34	66	-	-	-
15	4	91	5	-	-
16	33	67	-	-	-
17	36	64	-	-	-
18	31	69	-	-	-
19	27	73	-	-	-
20	16	49	5	7	25
21	29	71	-	-	-
22	32	68	-	-	-
23	35	65	-	-	-
24	33	67	-	-	-
25	36	64	-	-	-
26	29	71	-	-	-
27	31	69	-	-	-
28	10	88	2	-	-
29	13	87	-	-	-
30	31	69	-	-	-
31	25	75	-	-	-
32	28	72	-	-	-

Продолжение таблицы В.1

33	23	77	-	-	-
34	29	71	-	-	-
35	29	71	-	-	-
36	30	70	-	-	-
37	29	71	-	-	-
38	37	63	-	-	-
39	33	67	-	-	-
40	13	87	-	-	-
41	24	76	-	-	-
42	23	76	1	-	-
43	27	72	1	-	-
44	33	67	-	-	-
45	23	76	1	-	-
46	25	72	1	2	-
47	15	81	2	2	-
48	22	74	1	3	-
49	37	63	-	-	-
50	30	70	-	-	-
51	32	68	-	-	-
52	29	71	-	-	-
53	29	71	-	-	-
54	27	73	-	-	-
55	25	75	-	-	-
56	31	69	-	-	-
57	28	72	-	-	-
58	24	76	-	-	-
59	27	73	-	-	-
60	24	75	1	-	-
61	-	85	15	-	-
62	26	74	-	-	-
63	27	73	-	-	-
64	32	68	-	-	-
65	4	91	5	-	-
66	29	70	1	-	-
67	13	84	3	-	-
68	30	70	-	-	-
69	18	78	2	2	-
70	16	84	-	-	-
Интервал	менее 37	от 49 до 97	менее 15	менее 7	менее 25

Таблица В.2 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-карбонатной породы (образец 7)

№	Содержание, масс. %			
	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
			AL	AR
1	2	98	-	-
2	1	99	-	-
3	2	98	-	-
4	4	95	1	-
5	2	98	-	-
6	3	96	1	-
7	2	97	1	-
8	3	97	-	-
9	7	93	-	-
10	2	98	-	-
11	7	93	-	-
12	3	97	-	-
13	2	97	1	-
14	3	97	-	-
15	1	98	1	-
16	1	99	-	-
17	2	97	1	-
18	3	96	1	-
19	2	98	-	-
20	4	96	-	-
21	5	88	-	7
22	7	93	-	-
23	4	96	-	-
24	6	85	-	9
25	2	98	-	-
26	9	91	-	-
27	11	89	-	-
28	2	98	-	-
29	57	43	-	-
30	7	93	-	-
31	6	94	-	-
32	7	93	-	-
33	6	80	-	14
34	20	80	-	-
Интервал	менее 57	от 43 до 99	менее 1	менее 14

Таблица В.3 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-глинистой породы (образец 6)

№	Содержание, масс. %			
	Кварц	Глинистые минералы	Кероген	
			AL	AR
1	35	65		
2	5	95	-	-
3	20	80	-	-
4	5	95	-	-
5	6	94	-	-
6	79	21	-	-
7	8	92	-	-
8	25	75	-	-
9	16	84	-	-
10	59	41	-	-
11	68	32	-	-
12	26	70	2	2
13	29	71	-	-
14	19	80	1	-
15	34	65	-	1
16	38	59	-	3
17	35	65	-	-
18	36	62	-	2
19	35	62	-	3
20	35	61	-	4
21	26	72	-	2
22	31	65	-	4
23	17	81	-	2
24	39	57	-	4
25	35	56	-	9
26	3	91	-	6
27	32	59	-	9
28	33	63	-	4
29	31	67	-	2
30	32	65	-	3
31	30	68	-	2
32	34	64	-	2
Интервал	от 3 до 79	от 21 до 95	менее 2	менее 9

Таблица В.4 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца глинисто-карбонатно-кремнистой породы (образец 25)

№	Содержание, масс. %				
	Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
				AL	AR
1	9	27	64	-	-
2	15	72	13	-	-
3	-	2	98	-	-
4	-	2	98	-	-
5	14	65	21	-	-
6	17	61	22	-	-
7	27	57	16	-	-
8	15	53	32	-	-
9	26	66	8	-	-
10	19	51	30	-	-
11	71	-	29	-	-
12	21	51	28	-	-
13	28	62	10	-	-
14	67	16	17	-	-
15	30	66	4	-	-
16	14	31	55	-	-
17	30	45	25	-	-
18	22	44	11	6	17
19	28	56	12	-	4
20	31	59	10	-	-
21	17	48	8	4	23
22	25	59	16	-	-
23	28	55	17	-	-
24	21	48	31	-	-
25	19	43	36	-	2
26	24	54	22	-	-
27	22	46	32	-	-
28	27	50	15	-	8
29	25	65	10	-	-
30	24	52	24	-	-
31	26	65	9	-	-
32	14	36	49	1	-
33	26	58	16	-	-

Продолжение таблицы В.4

34	28	60	12	-	-
35	23	62	15	-	-
36	26	55	19	-	-
37	25	58	17	-	-
38	15	37	48	-	-
39	24	55	21	-	-
40	23	57	20	-	-
41	17	45	38	-	-
42	19	59	22	-	-
43	28	57	15	-	-
44	16	39	45	-	-
45	16	36	48	-	-
46	16	56	28	-	-
47	16	48	36	-	-
48	23	57	20	-	-
49	21	63	15	1	-
50	21	56	23	-	-
51	23	57	20	-	-
52	26	65	9	-	-
53	19	53	28	-	-
54	24	52	24	-	-
55	28	50	22	-	-
56	23	40	12	4	21
57	17	46	31	3	3
58	16	63	16	3	2
59	23	49	26	2	-
60	32	63	5	-	-
61	15	44	41	-	-
62	15	39	44	2	-
63	17	47	34	1	1
64	19	62	18	1	-
65	23	66	11	-	-
66	21	59	20	-	-
Интервал	от 9 до 67	менее 72	от 4 до 98	менее 6	менее 23

Таблица В.5 – Содержание алифатических и ароматических фрагментов керогена и минералов образца кремнисто-глинистой породы (образец 26)

№	Содержание, масс. %				
	Кварц	Глинистые минералы	Карбонатные минералы	Кероген	
				AL	AR
1	12	86	2	-	-
2	8	91	1	-	-
3	10	89	1	-	-
4	9	90	1	-	-
5	14	84	2	-	-
6	14	85	1	-	-
7	9	91	-	-	-
8	14	86	-	-	-
9	14	86	-	-	-
10	12	87	1	-	-
11	16	84	-	-	-
12	14	86	-	-	-
13	12	88	-	-	-
14	16	84	-	-	-
15	17	83	-	-	-
16	11	88	1	-	-
17	9	90	1	-	-
18	11	88	1	-	-
19	14	85	1	-	-
20	16	83	1	-	-
21	13	86	1	-	-
22	11	87	2	-	-
23	14	85	1	-	-
24	16	83	1	-	-
25	13	86	1	-	-
26	19	81	-	-	-
27	14	86	-	-	-
28	15	85	-	-	-
29	19	79	-	2	-
30	15	85	-	-	-
31	14	85	-	1	-
32	11	88	-	1	-
33	14	85	-	1	-
34	14	86	-	-	-
35	12	88	-	-	-
36	16	84	-	-	-
37	12	88	-	-	-
38	13	85	1	1	-
39	14	84	1	1	-

40	14	84	1	1	-
41	12	86	1	1	-
42	13	87	-	-	-
43	12	88	-	-	-
44	11	88	1	-	-
45	12	88	-	-	-
46	15	85	-	-	-
47	9	89	1	1	-
48	12	86	1	1	-
49	13	87	-	-	-
50	11	89	-	-	-
51	16	84	-	-	-
52	13	86	1	-	-
53	9	89	1	1	-
54	11	89	-	-	-
55	5	85	4	5	1
56	13	85	1	1	-
57	13	87	-	-	-
58	12	88	-	-	-
59	20	76	2	2	-
60	18	79	3	-	-
61	12	86	1	1	-
62	13	87	-	-	-
63	12	87	-	1	-
64	20	80	-	-	-
65	15	85	-	-	-
66	11	87	1	1	-
67	12	86	1	1	-
68	16	82	2	-	-
69	17	83	-	-	-
70	14	84	1	1	-
71	12	87	-	1	-
72	13	85	1	1	-
73	15	85	-	-	-
74	20	80	-	-	-
75	15	84	-	1	-
76	12	88	-	-	-
77	14	86	-	-	-
78	15	84	-	1	-
79	13	86	-	-	1
Интервал	от 5 до 20	от 76 до 91	менее 4	менее 5	менее 1