

УДК 543.421/.424

МЕТОДЫ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ В КОМПЛЕКСНОМ АНАЛИЗЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

© 2024 г. Н. Г. Таныкова^a, Ю. Ю. Петрова^{a, *}, М. Ю. Спасенных^b, Е. В. Козлова^b,
Е. А. Леушина^b, Ю. В. Костина^c

^a Сургутский государственный университет
просп. Ленина, 1, Сургут, 628412, Россия

^b Сколковский институт науки и технологий
Большой бул., 30, стр. 1, Москва, 121205, Россия

^c Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: petrova_juju@surgu.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 11.07.2023 г.

Представлены возможности методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии с преобразованием Фурье для структурно-группового и распределительного анализа образцов осадочных пород на примере нефтяных сланцев баженовской свиты Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Результаты рассмотрены в сочетании с комплексом методов, применяемых в геохимическом анализе пород: программируемым пиролизом по методике Рок-Эвал, рентгенофлуоресцентным анализом и элементным CHNS/O-анализом. Показано, что метод ИК-спектроскопии можно использовать для структурно-группового анализа и оценки содержания органического вещества непосредственно в нефтематеринских породах. В исследуемых образцах керогеносыщенных пород баженовской свиты содержание органического вещества хорошо согласуется с результатами пиролиза, а содержание алифатических фрагментов превышает содержание ароматических в 2.0–2.3 раза, что соответствует преобразованному керогену II типа. Метод ИК-микроскопии с преобразованием Фурье, известный как удобный неразрушающий метод анализа, предоставляет также возможность распределительного анализа органического вещества по шлифованной поверхности образца с использованием цветного площадного картирования. На примере образцов баженовской свиты продемонстрированы неоднородность состава пород и неравномерное распределение органического вещества нетрадиционных коллекторов, что позволяет эффективно использовать метод ИК-микроскопии в комплексе с другими методами исследования нефтематеринских пород.

Ключевые слова: ИК-микроскопия, ИК-спектроскопия, распределительный анализ, нефтяные сланцы, органическое вещество, баженовская свита.

DOI: 10.31857/S0044450224010022, **EDN:** lgjlzp

Для получения геохимической информации о происхождении, качестве и зрелости органического вещества (**ОВ**) осадочных пород используется комплекс методов геохимических исследований, включающий в себя программируемый пиролиз по методике Рок-Эвал [1]; выделение керогена методом кислотной обработки породы [2, 3]; структурно-групповой анализ керогена методами ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье [4–11] и ЯМР-спектроскопии [10, 12]; экстракционное извлечение битумоидов хлороформом в аппарате Сокслета [1, 13–15]; разделение асфальтенов, смол и мальтенов в гептане или

гексане с последующим фракционированием насыщенных и ароматических углеводородов методом препаративной хроматографии (SARA-анализ [13, 16, 17]); хромато-масс-спектрометрическое исследование состава насыщенных и ароматических фракций [16, 18]; а также методы рентгеноструктурного [8, 13], рентгенофлуоресцентного [17], термогравиметрического [13] анализа и др. для изучения элементного и минералогического состава пород. Большинство из них относят к методам валового анализа, которые требуют длительной пробоподготовки пород (измельчения, разложения, сжигания, экстракции

и т.п.) с последующей обработкой или расшифровкой результатов опытными специалистами.

ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье (ИК-спектроскопию) с 60-х гг. прошлого века применяют в исследованиях структурно-группового состава нефтей и битумоидов [15, 16], а также углей и керогена [7, 13, 19–21] при разработке нетрадиционных запасов углеводородов (УВ). Для количественной оценки роли ароматических и кислородсодержащих структур используют спектральные коэффициенты, отражающие соответственно относительное содержание в керогенах конденсированных ароматических и алифатических структур и сложных эфиров [2, 22–24]: степень ароматичности ($AR_1 = S_{3100-3000} / S_{3000-2800}$; $AR_2 = S_{900-700} / S_{3000-2800}$); степень конденсации ароматических колец ($DOC_1 = S_{3100-3000} / S_{1600}$; $DOC_2 = S_{900-700} / S_{1600}$); длина цепи ($CL = S_{900-700} / S_{1600}$); фактор А ($S_{3000-2800} / (S_{3000-2800} + S_{1600})$), характеризующий генерационный потенциал породы; фактор С ($S_{1800-1650} / (S_{3000-2800} + S_{1600})$), характеризующий степень зрелости ОВ, и др.

Отношение интенсивностей (или площадей) полос поглощения алифатических и ароматических фрагментов в ИК-спектрах можно использовать для оценки степени зрелости органического вещества, так как количество ароматических структур возрастает в результате термической деструкции керогена [21, 25].

Изучение керогена методом ИК-спектроскопии показало, что с ростом катагенеза в структуре керогенов (на примере тюменской и баженовской свит) происходят заметные изменения: увеличивается содержание атомов углерода в ароматических структурах, растет степень их конденсации. При этом с глубиной погружения уменьшается количество насыщенных структур, входящих в состав алкильных заместителей, а число незамещенных атомов углерода в ароматических структурах керогена увеличивается [21].

Не так давно метод ИК-спектроскопии получил развитие для исследования органического вещества непосредственно в породах, минуя трудоемкую процедуру выделения керогена, что значительно упрощает стадию пробоподготовки образцов и сокращает продолжительность анализа. При этом в ИК-спектрах идентифицированы полосы поглощения валентных колебаний С–Н связей метиленовых и метильных групп (область 2 800–3 000 см^{-1}), а также валентные колебания С–Н и С=C ароматических связей (3 100–3 000 и ~1 600 см^{-1} соответственно)

органического вещества, а также широкие полосы валентных и деформационных (внеплоскостных и плоскостных) колебаний связей иона карбонатных минералов CO_3^{2-} (1 500–1 400, 876 и 712 см^{-1} соответственно), валентных и деформационных колебаний связей Si–O глинистых и силикатных минералов (1 200–800 и 600–400 см^{-1} соответственно), валентных колебаний Si–O–Si кварца (798–780 см^{-1}) [6, 8, 26, 27]. Для устранения мешающего влияния карбонатных минералов (интенсивная полоса в области 1 430 см^{-1}) предложена обработка измельченной породы раствором соляной кислоты [27].

ИК-микроскопию с преобразованием Фурье (ИК-микроскопию) сравнительно недавно применяют в исследованиях нефтяных сланцев для оценки содержания в них минералов и органического вещества [28]. Цветное картирование в этом методе позволяет получить информацию о неоднородности распределения и связанности органического вещества в общей матрице исследуемого сланца [29]. Кроме того, сочетание ИК-микроскопии с порозиметрией способствует пониманию распределения и сообщаемости пор исследуемых пород.

Ранее нами показана возможность использования ИК-микроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для исследования органического вещества и минералов в породах [27, 30]. Полученные данные продемонстрировали неоднородное распределение карбонатов и органического вещества на поверхности пришлифованных образцов карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты, а также дали представление о химической структуре органического вещества.

Таким образом, ИК-микроскопия является удобным неразрушающим методом, сочетающим возможности структурно-группового и распределительного анализа поверхности образцов, характеризующихся сложно построенной органо-минеральной матрицей. Однако этот метод требует дальнейшей оптимизации способов пробоподготовки поверхности образцов, а также верификации на примере пород с различным минералогическим составом, типом керогена и зрелостью органического вещества.

В целом усовершенствование методических подходов к использованию результатов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии для полуколичественного определения органического вещества и минерального состава пород

в комплексе с другими физико-химическими методами исследования позволяет повысить достоверность построения геологических и бассейновых моделей, способствует успешному поиску потенциально коллекторских горизонтов и переводит на более детальный уровень степень оценки нефтегазоносности осадочных пород, обогащенных органическим веществом [30].

Актуальность подобных исследований также обусловлена геологическими особенностями и стратегической важностью объекта исследования – баженовской свиты, которую относят к перспективным нетрадиционным коллекторам.

Баженовская свита сложена разнообразными типами низкопористых пород с переменным составом, среди которых выделяют, например, глинисто-карбонатно-кремнистые и керогеново-глинисто-кремнисто-карбонатные породы [31]. Органическое вещество преимущественно находится в рассеянном состоянии (в порах и микротрещинах) в виде керогена. Для оценки рентабельности и выбора технологии разработки таких месторождений необходима надежная минералого-геохимическая информация о нефтематеринских породах коллектора, степени зрелости органического вещества.

В данной работе применили методы ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии с преобразованием Фурье для структурно-группового и распределительного анализа пород баженовской свиты Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в целях получения информации о минералогическом составе, химической структуре, содержании и распределении органического вещества в комплексе с методами рентгенофлуоресцентного, CHNS/O-элементного анализа и программируемого пиролиза Рок-Эвал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы и реагенты. В качестве объектов исследования выбрали 18 образцов пород переменного состава, содержащих глинистые, кремнистые и карбонатные минералы, с высоким содержанием органического вещества баженовской свиты Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (месторождения Красноленинского свода, глубина отбора 2 700–2 800 м).

Образцы измельчали до размера 200 меш (0.074 мм) и экстрагировали хлороформом х.ч. (“Экос-1”, Россия) битумоиды в аппарате Сокслета до прекращения свечения новой

порции растворителя под люминесцентной лампой. Для исследования двух образцов методом ИК-микроскопии проводили пришлифовку их поверхности так, чтобы две параллельные стороны были плоскими и гладкими. Для приготовления таблеток использовали бромид калия (AppliChem, Германия).

Методы и оборудование. Образцы баженовской свиты анализировали методом ИК-спектроскопии в режиме пропускания в таблетках бромида калия. Навеску (200 мг) смеси KBr-образец (100:1) прессовали под давлением 5 т в течение 5 мин. с откачкой воздуха. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония): диапазон 4 000–400 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, число сканов 32. Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions IR (ver. 2.25).

Поверхность пришлифованных образцов породы исследовали с использованием ИК-микроскопа AIM-9000 (Shimadzu, Япония) в режиме однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ОНПВО, Ge-призма) в спектральном диапазоне 4 000–700 см⁻¹, спектральное разрешение 4 см⁻¹, число сканов 64. На поверхности образца выбирали участки размером 400×300 мкм, в каждом из которых регистрировали ИК-спектры в 12 точках размером 100×100 мкм.

Цветное картирование исследуемой поверхности проводили с использованием программного обеспечения AIMsolution (Shimadzu, ver. 1.2.4.0), задавая минимум и максимум интенсивности поглощения по каждой полосе поглощения.

Рентгенофлуоресцентный анализ измельченных образцов породы баженовского разреза выполняли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония) в условиях вакуума. Содержание элементов (мас. %) рассчитывали методом фундаментальных параметров. Элементный анализ (углерод, водород, азот и сера) образцов породы, в том числе экстрагированных, проводили с использованием анализаторов CHN628S (LECO, США) и CHNS/O PE2400 Series II (Perkin Elmer, США). Атомное соотношение Н/С рассчитывали, используя данные элементного анализа.

Пиролитические параметры [1] определяли с использованием прибора HAWK Wildcat Technology (США) методом программируемого пиролиза по методике Рок-Эвал: S_1 – количество термодесорбированных углеводородов (УВ), мг

УВ/г породы; S_2 – количество углеводородов термического крекинга нелетучих органических соединений, мг УВ/г породы; T_{max} – температура максимального выделения УВ при крекинге, °С; PI – индекс продуктивности, $S_1 / (S_1 + S_2)$; ТОС – общее содержание органического углерода, мас. %.

Пиролитические исследования и элементный CHNS-анализ (CHN628S LECO, США) пород проводили в лаборатории центра добычи углеводородов Сколковского института науки и технологий (Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимическая характеристика образцов по данным пиролиза и элементного анализа. Исследуемые образцы пород баженовской свиты характеризуются высоким содержанием органического углерода от 2 до 14 мас. % (табл. 1) и в основном относятся к главной зоне нефтеобразования (T_{max} от 438 до 450°С). Процесс нефтегенерации в активной стадии обуславливает наличие нефтяных углеводородов в породе и индекс продуктивности PI от 0.1 до 0.4.

Экстракция битумоидов приводит к значительному уменьшению количества термодесорбируемых углеводородов (S_1 менее 1 мг УВ/г породы) и в большинстве проб к уменьшению количества тяжелой фракции углеводородов S_2 в 1.3–2.8 раза, что, в свою очередь, приводит к снижению общего органического углерода ТОС в 1.2–2.1 раза.

Пониженное значение показателя T_{max} при этом более точно характеризует зрелость керогена (табл. 1). Соотношение H/C для шести образцов пород одной скважины (13–18, табл. 1) составляет 1.2 ± 0.3 ($n = 6$, $P = 0.95$) и заметно не отличается для тех же образцов после экстракции битумоидов – 1.1 ± 0.3 ($n = 6$, $P = 0.95$).

В других образцах после экстракции битумоидов соотношение $H/C < 0.45$, что, возможно, отражает влияние карбонатов, а также вариации количества и степени зрелости органического вещества (ОВ) в исследуемых породах. В целом для экстрагированных пород атомное соотношение H/C составляет 1.0 ± 0.2 ($n = 10$, $P = 0.95$), что характеризует морское происхождение ОВ баженовской свиты и II преобразованный тип керогена [21]. Степень катагенетической преобразованности MK_2 соответствует главной зоне нефтеобразования [32].

Структурно-групповой анализ пород. Ранее показано [27], что метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в режиме ОНПВО имеет очевидное преимущество в исследовании

измельченных образцов горных пород на стадии пробоподготовки, так как не требует прессования таблеток с бромидом калия и тем самым является практически неразрушающим методом анализа. Однако интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах ОНПВО значительно ниже по сравнению с ИК-спектрами в режиме пропускания. Кроме того, с увеличением длины волны в НПВО-спектрах возрастают интенсивности полос поглощения, что снижает чувствительность обнаружения функциональных групп ОВ [27]. В связи с этим в данной работе для структурно-группового анализа регистрировали ИК-спектры измельченных пород в режиме пропускания (в таблетках KBr).

Породы баженовской свиты имеют сложный многокомпонентный состав. Большинство полос поглощения, которые идентифицировали в средней инфракрасной области, относят к функциональным группам минералов. По минеральному составу исследованные образцы можно отнести к следующим типам [5, 9, 29]:

- глинисто-карбонатно-кремнистые породы (рис. 1а, образец 2). В ИК-спектрах обнаружили интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей Si–O–Si ($1\ 200$ – $900\ \text{см}^{-1}$) глинистых и кремнистых минералов; полосы поглощения переменной интенсивности валентных, деформационных внеплоскостных и плоскостных колебаний карбонат-иона CO_3^{2-} ($\sim 1\ 430$, 876 и $712\ \text{см}^{-1}$ соответственно); интенсивные полосы валентных колебаний SiO_2 кварца (дублетная полоса в области 800 – $700\ \text{см}^{-1}$); полосы деформационных колебаний связей Si–O кремнистых минералов (600 – $400\ \text{см}^{-1}$); валентных колебаний O–H кристаллизационной воды глинистых минералов ($3\ 700$ – $3\ 600\ \text{см}^{-1}$).
- кремнисто-карбонатные породы (рис. 1б, образец 7). В ИК-спектрах налицо интенсивные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний карбонатов ($\sim 1\ 430$, 876 , $712\ \text{см}^{-1}$); полосы низкой интенсивности валентных и деформационных колебаний Si–O–Si-связей ($1\ 200$ – 900 и 600 – $400\ \text{см}^{-1}$) глинистых и кремнистых минералов соответственно;
- кремнисто-глинистые породы (рис. 1в, образец 18). В ИК-спектрах обнаружены указанные полосы валентных и деформационных колебаний Si–O–Si глинистых и кремнистых пород и отсутствуют или практически отсутствуют

Таблица 1. Геохимическая характеристика образцов пород баженовской свиты до (1–18) и после (1_{ex}–18_{ex}) экстракции битумоидов

№ образца	Глубина, м	S_1 , мг УВ/г породы	S_2 , мг УВ/г породы	ТОС, мас. %	T_{max} , °C	PI	H/C	Содержание S , мас. %
1	2 798.8	3.40	33.10	10.19	438	0.09	–	–
1 _{ex}		0.40	11.78	6.46	439	–	0.30	9.31
2	2 811.9	4.02	53.24	13.78	439	0.07	–	–
2 _{ex}		0.65	34.42	11.88	437	–	0.79	6.93
3	2 812.7	3.30	16.35	6.44	447	0.17	–	–
3 _{ex}		0.11	16.33	6.52	442	–	0.79	4.38
4	2 813.6	2.64	6.53	3.63	442	0.29	–	–
4 _{ex}		0.09	4.41	3.09	445	–	0.04	2.80
5	2 814.8	4.68	6.07	3.39	445	0.44	–	–
5 _{ex}		0.1	3.25	2.55	446	–	0.03	1.81
6	2 816.0	2.45	17.31	6.51	445	0.12	–	–
6 _{ex}		0.14	13.26	5.86	446	–	0.68	3.27
7	2 876.4	3.48	11.00	4.36	450	0.24	–	–
7 _{ex}		0.23	6.07	3.63	445	–	0.07	–
8	2 877.1	1.69	7.51	3.26	450	0.18	–	–
8 _{ex}		0.22	4.34	3.13	446	–	0.01	–
9	2 885.6	3.54	56.06	13.81	443	0.06	–	–
9 _{ex}		0.74	36.12	10.96	442	–	1.01	5.30
10	2 887.7	7.94	2.07	1.96	449	0.79	–	–
10 _{ex}		0.16	1.51	1.28	455	–	0.01	–
11	2 888.8	3.76	15.64	6.90	445	0.19	–	–
11 _{ex}		0.29	4.23	3.30	444	–	0.04	–
12	2 889.0	3.49	11.80	5.89	450	0.23	–	–
12 _{ex}		0.39	8.87	5.36	443	–	0.43	–
13	2 721.7	4.27	52.04	13.43	447	0.08	0.92	–
13 _{ex}		0.14	40.48	12.43	446	–	0.93	3.27
14	2 725.1	4.41	37.95	11.62	443	0.10	1.18	–
14 _{ex}		0.26	27.22	9.58	445	–	0.99	8.01
15	2 728.0	2.48	44.67	12.25	446	0.05	1.18	–
15 _{ex}		0.12	43.61	8.20	446	–	1.20	4.48
16	2 729.4	3.11	4.18	2.87	441	0.43	0.85	–
16 _{ex}		0.06	2.08	1.97	446	–	0.71	1.11
17	2 730.4	2.20	3.47	2.44	446	0.39	1.58	–
17 _{ex}		0.11	2.24	1.91	452	–	1.51	0.47
18	2 731.7	1.49	15.38	6.58	445	0.09	1.32	–
18 _{ex}		0.11	15.21	6.50	442	–	1.30	4.61

полосы поглощения, соответствующие карбонат-ионам в области 1 430, 876 и 712 см^{-1} .

Структурно-групповой состав минеральной составляющей исследуемых пород хорошо согласуется с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 2). Так, присутствие оксидов алюминия (до 22%), кремния (до 89%) и калия (до 3%) может характеризовать кремнистые и глинистые минералы; серы (до 15%) и оксида железа (до 21%) – пирит, а оксидов кальция (до 30%) и магния (до 2%) – карбонатсодержащие минералы (табл. 2, образцы 1, 5, 7, 8, 10, 13 и 16). Результаты элементного CHNS/O-анализа (см. табл. 1) подтверждают высокое содержание серы в породах: 4.3 ± 1.6 мас. % ($n = 13$, $P = 0.95$).

Органическое вещество нефтяных сланцев в ИК-спектрах (см. рис. 1) можно характеризовать по полосам поглощения алифатических (3 000–2 800 см^{-1}) и ароматических (1 700–1 600 см^{-1}) функциональных групп [2, 7, 8]: асимметричных валентных колебаний –СН-связей в метильных группах (~2 955 см^{-1}); асимметричных и симметричных валентных колебаний –СН-связей в метиленовых группах (~2 923 и ~2 852 см^{-1} соответственно); валентных колебаний –С=C–ароматического кольца (1 630 см^{-1}).

Оценка содержания органического вещества в породах. Ранее показано [27], что оценка содержания ОВ методом нормирования хорошо коррелирует с данными пиролитических исследований по методу Рок-Эвал (ТОС, мас. %) и результатами дифференциального термического анализа в условиях инертной среды. В данной работе этот подход применили для оценки содержания ОВ в исследуемых породах баженовской свиты.

Для нормирования использовали интенсивности полос (оптическую плотность) в ИК-спектрах пород (см. рис. 1), которые относят к кварцу (797 см^{-1}), глинистым (1 100–1 000 см^{-1}), кремнистым (600–400 см^{-1}), карбонатным (1 450–1 400 см^{-1}) минералам, а также алифатическим (2 925 см^{-1}) и ароматическим (1 630 см^{-1}) связям во фрагментах ОВ. Содержание (ω_i , %) рассчитывали как отношение оптической плотности A_i соответствующих полос к сумме оптических плотностей полос минералов и ОВ в ИК-спектре:

$$\omega_i = 100A_i / (A_{2925} + A_{1630} + A_{1450-1400} + A_{1100-1000} + A_{797} + A_{600-400}).$$

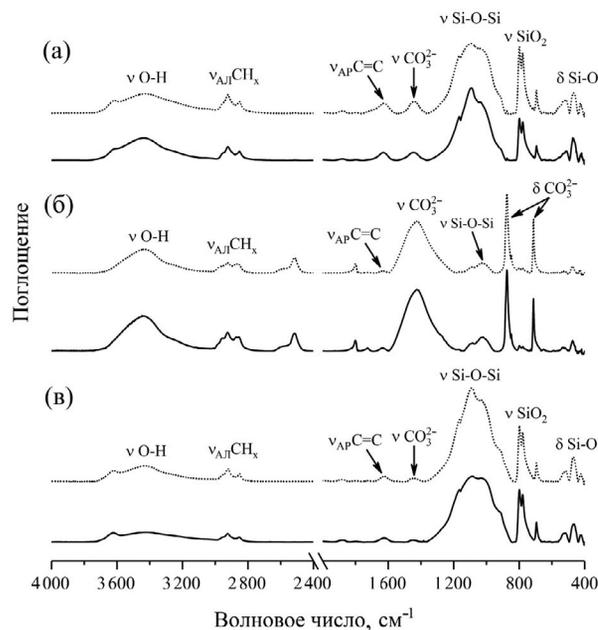


Рис. 1. ИК-спектры пород до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) экстракции битумоидов: а – глинисто-карбонатно-кремнистой породы (образец 2); б – кремнисто-карбонатной породы (образец 7); в – кремнисто-глинистой породы (образец 18).

Содержание ОВ рассчитывали как сумму содержаний алифатических (АЛ, 2925 см^{-1}) и ароматических (АР, 1 630 см^{-1}) фрагментов и сравнивали с пиролитическим показателем ТОС.

Содержание ОВ в образцах исследуемых пород баженовской свиты (табл. 3), которое оценивали с использованием нормирования, варьирует от 3.3 до 17.8% ($9.6 \pm 2.1\%$, $n = 18$, $P = 0.95$), а после экстракции битумоидов – от 3.5 до 13.1% ($8.2 \pm 1.6\%$, $n = 18$, $P = 0.95$), и в большинстве образцов оно снижается по сравнению с содержанием до экстракции.

Полученные методом ИК-спектроскопии значения хорошо согласуются с пиролитическим показателем ТОС, за исключением пород с высоким содержанием карбонатов (образцы 7, 8 и 10), в ИК-спектрах которых наблюдали широкую и интенсивную полосу карбонат-иона с максимумом ~1 430 см^{-1} (см. рис. 1).

Предложенный в нашей работе подход позволяет оценить содержание отдельно алифатических и ароматических фрагментов ОВ и их соотношение (АЛ/АР), которые характеризуют не только химическую структуру нерастворимого ОВ пород, но и тип керогена, а также зрелость ОВ.

Так, показано (см. табл. 3), что в исследованных образцах содержание алифатических фрагментов

Таблица 2. Содержание оксидов породообразующих элементов и серы в образцах пород баженовской свиты, найденное методом рентгенофлуоресцентного анализа (мас. %)

№ образца	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1	0.42	5.28	23.17	0.94	14.74	1.42	9.86	0.67	0.04	20.84
2	0.32	6.71	52.38	0.73	8.11	1.93	3.99	0.68	0.02	11.77
3	0.19	6.98	66.27	0.14	6.10	1.99	0.29	0.65	0.01	7.44
4	0.10	3.63	74.24	0.50	5.22	0.74	1.42	0.38	0.02	5.44
5	1.60	2.09	72.51	0.02	3.50	0.50	9.59	0.30	0.04	4.26
6	0.15	4.94	72.56	0.31	4.99	1.73	0.63	0.54	0.01	6.01
7	1.98	21.31	57.63	–	3.20	3.02	3.70	0.69	0.10	4.81
8	1.80	17.73	50.04	–	8.70	2.83	5.30	0.46	0.08	11.17
9	1.49	13.63	60.40	–	5.90	2.30	1.09	0.39	0.04	6.88
10	1.25	9.45	68.55	–	5.58	1.74	9.40	0.27	0.04	3.95
11	0.67	9.57	62.96	–	8.94	1.86	0.46	0.25	0.07	7.79
12	0.68	6.58	66.00	–	9.82	1.10	1.20	–	0.04	6.95
13	0.46	9.17	37.45	–	4.22	2.94	29.06	0.98	0.07	7.62
14	0.18	6.57	49.68	1.39	10.34	1.68	1.05	0.59	0.02	12.27
15	0.39	7.44	64.34	–	6.49	2.15	0.31	0.68	0.01	7.52
16	1.50	1.86	73.42	0.04	3.46	0.44	9.20	0.26	0.06	4.16
17	–	3.24	88.11	0.34	1.58	0.81	0.80	0.36	0.01	2.04
18	0.33	8.34	59.60	0.27	6.92	2.87	0.77	0.77	0.02	8.69

как до экстракции битумоидов ($6.6 \pm 1.9\%$), так и после нее ($5.3 \pm 1.2\%$) превышает содержание ароматических фрагментов ($3.0 \pm 0.5\%$) в 2.0–2.3 раза. Эти результаты, а также элементный состав (соотношение *H/C*, табл. 1) хорошо согласуются со II типом аквагенного керогена исследуемых образцов баженовской свиты, который содержит больше алифатических структур.

Тип керогена отражает различие между материалом сапропелевой (аквагенной) и гумусовой (террагенной) природы, строение которых отличается по содержанию фрагментов алифатических и ароматических молекул. Для сапропелевого вещества характерно преобладание алифатических элементов (групп CH_2 , CH_3 , алифатических эфиров и др.) [21].

Распределение органического вещества в породе. Методом ИК-микроскопии с преобразованием Фурье исследовали распределение ОВ и минералов на поверхности двух пришлифованных образцов породы: кремнисто-карбонатного

(образец 7) и кремнисто-глинистого (образец 18). ИК-спектры регистрировали на нескольких участках размером 400×300 мкм в выбранных областях размером 9.6×0.9 мм для образца 7 и 8.0×2.1 мм для образца 18.

В ИК-НПВО-спектрах образцов наблюдали полосы валентных и деформационных колебаний $-\text{CH}-$ связей алифатических групп в области $3000-2800$ и $1500-1300$ cm^{-1} соответственно, а также полосы валентных колебаний связей $-\text{C}=\text{C}-$ ароматических структур в области $1650-1600$ cm^{-1} (рис. 2 и 3), характеризующие ОВ пород. Кроме того, интенсивные полосы в области $1450-1400$ и $880-870$ cm^{-1} относят к карбонатам, в области $1100-1000$ cm^{-1} – к $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связям в глинистых и кремнистых минералах, в области $800-770$ cm^{-1} – SiO_2 (кварца) в составе исследуемых пород.

Цветное картирование (рис. 2 и рис. 3) по алифатическим (2925 cm^{-1} , рис. 2а и рис. 3а) и ароматическим ($1650-1630$ cm^{-1} , рис. 2б и рис. 3б) фрагментам наглядно демонстрирует неравномерное

Таблица 3. Содержание (мас. %) и оценка структуры органического вещества пород баженовской свиты (образцы 1–18, в том числе 1_{ex}–18_{ex} после экстракции битумоидов) методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье ($n = 18$, $P = 0.95$)

№ образца	АР	АЛ	ОВ	АЛ/АР	ТОС, мас. %
1	3.5	5.6	9.2	1.6	10.19
1 _{ex}	1.8	4.0	5.8	2.1	6.46
2	4.5	7.5	12.0	1.7	13.78
2 _{ex}	4.4	8.1	12.5	1.9	11.88
3	2.9	5.0	7.9	1.7	6.44
3 _{ex}	2.5	5.6	8.1	2.3	6.52
4	3.3	3.1	6.4	1.0	3.63
4 _{ex}	2.0	2.2	4.2	1.1	3.09
5	0.8	2.5	3.3	3.0	3.39
5 _{ex}	1.5	2.4	4.0	1.6	2.55
6	3.4	4.8	8.2	1.4	6.51
6 _{ex}	2.9	5.2	8.1	1.8	5.86
7	2.8	15.0	17.8	5.4	4.36
7 _{ex}	2.3	10.8	13.1	4.6	3.63
8	2.6	14.4	16.9	5.6	3.26
8 _{ex}	2.1	5.5	7.7	2.6	3.13
9	4.7	7.1	11.8	1.5	13.81
9 _{ex}	4.6	7.0	11.6	1.5	10.96
10	3.6	10.0	13.6	2.8	1.96
10 _{ex}	2.3	5.0	7.3	2.1	1.28
11	2.3	4.8	7.0	2.1	6.90
11 _{ex}	2.2	2.3	4.5	1.1	3.30
12	2.9	4.4	7.3	1.5	5.89
12 _{ex}	1.2	2.3	3.5	2.0	5.36
13	2.2	10.2	12.4	4.7	13.43
13 _{ex}	2.1	9.2	11.2	4.5	12.43
14	3.8	5.5	9.2	1.4	11.62
14 _{ex}	3.1	5.4	8.5	1.7	9.58
15	4.4	9.6	14.0	2.2	12.25
15 _{ex}	4.7	7.0	11.7	1.5	8.20
16	2.4	2.2	4.7	0.9	2.87
16 _{ex}	5.6	5.6	11.1	1.0	1.97
17	2.1	1.9	4.0	0.9	2.44
17 _{ex}	3.3	2.3	5.6	0.7	1.91
18	2.6	4.7	7.2	1.8	6.58
18 _{ex}	2.6	5.8	8.3	2.2	6.50

распределение ОВ на поверхности исследуемых образцов породы баженовской свиты. Зоны с высокой интенсивностью выбранных полос отмечены красным цветом, далее по убыванию интенсивности — желтым, зеленым и голубым цветами, а сине-фиолетовая зона указывает на отсутствие полосы в ИК-спектре.

Важно отметить, что на поверхности обоих исследованных образцов методом ИК-НПВО-микроскопии обнаружено больше алифатических структур по сравнению с ароматическими, что хорошо согласуется с приведенными ранее сведениями ИК-спектроскопии (см. табл. 3) и данными работы [21]. Кроме того, в кремнисто-карбонатной породе, судя по цветному картированию полос алифатических

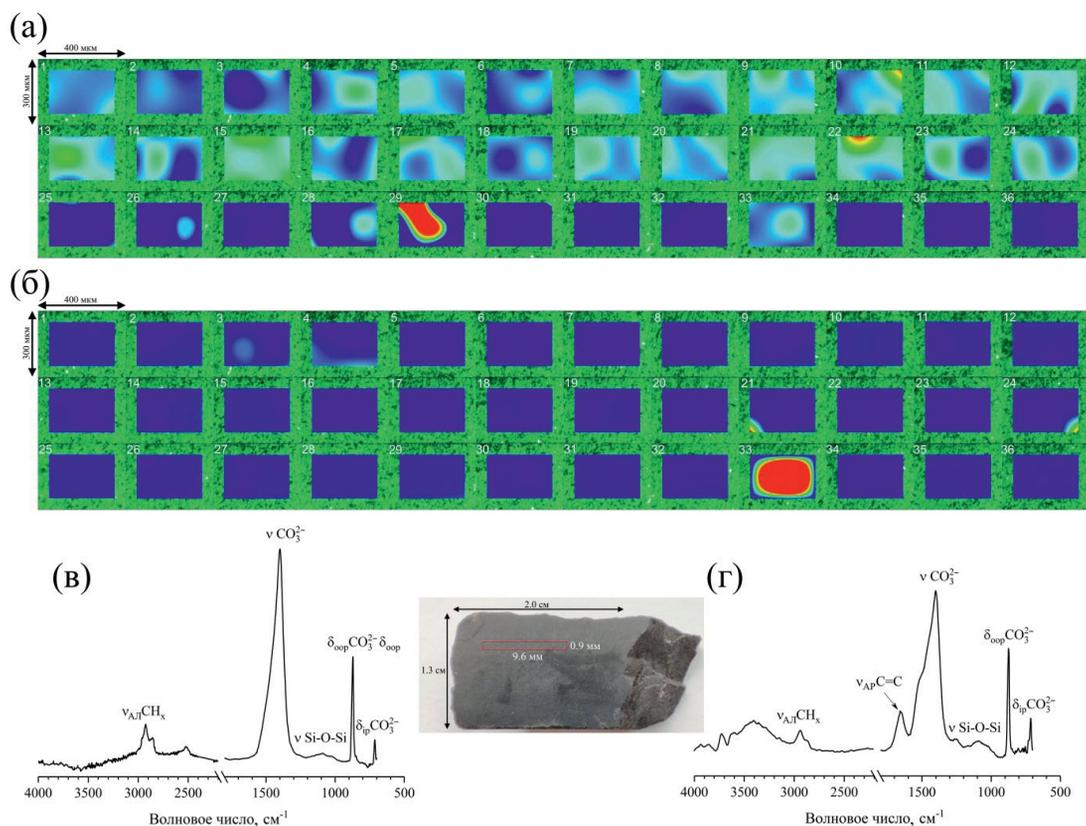


Рис. 2. Картирование поверхности кремнисто-карбонатной породы (образец 7) по валентным колебаниям CH_x ($2\,925\text{ см}^{-1}$) алифатических фрагментов (а) и валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ($1\,630\text{--}1\,650\text{ см}^{-1}$) ароматических фрагментов органического вещества (б); в – ИК-спектр участка 15; г – ИК-спектр участка 33.

фрагментов (образец 7, рис. 2а), содержание органического вещества выше, чем в кремнисто-глинистой породе (образец 18, рис. 3а), что также согласуется с результатами ИК-спектроскопии (см. табл. 3). Ароматические фрагменты в обоих образцах распределены крайне неравномерно (см. рис. 2б и 3б).

* * *

Таким образом, показано, что метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье можно использовать для структурно-группового анализа органического вещества нефтематеринских пород, в том числе керогенонасыщенных (нефтяных сланцев), минуя трудоемкие стадии выделения керогена.

В ИК-спектрах глинисто-карбонатно-кремнистых пород баженовской свиты (в режиме пропускания, в таблетках бромида калия) идентифицированы полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей метиленовых и метильных групп алифатических ($3\,000\text{--}2\,800\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{C}$ -связей ароматических фрагментов ($1\,630\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$).

Метод позволяет также оценить содержание органического вещества (с использованием интенсивности полос валентных колебаний алифатических и ароматических структур), его происхождение и степень зрелости.

Показано, что в исследуемых образцах пород баженовской свиты содержание алифатических фрагментов превышает содержание ароматических в 2.0–2.3 раза, что хорошо согласуется с геохимическими данными, характеризующими преобразованный кероген II типа аквагенной природы.

Продемонстрированы возможности неразрушающего метода ИК-микроскопии с преобразованием Фурье в распределительном анализе поверхности шлифованных образцов. Цветное картирование позволяет визуализировать распределение алифатических и ароматических фрагментов, используя интенсивность соответствующих полос в ИК-спектрах однократно нарушенного полного внутреннего отражения.

В образцах глинисто-карбонатно-кремнистых пород переменного состава показано

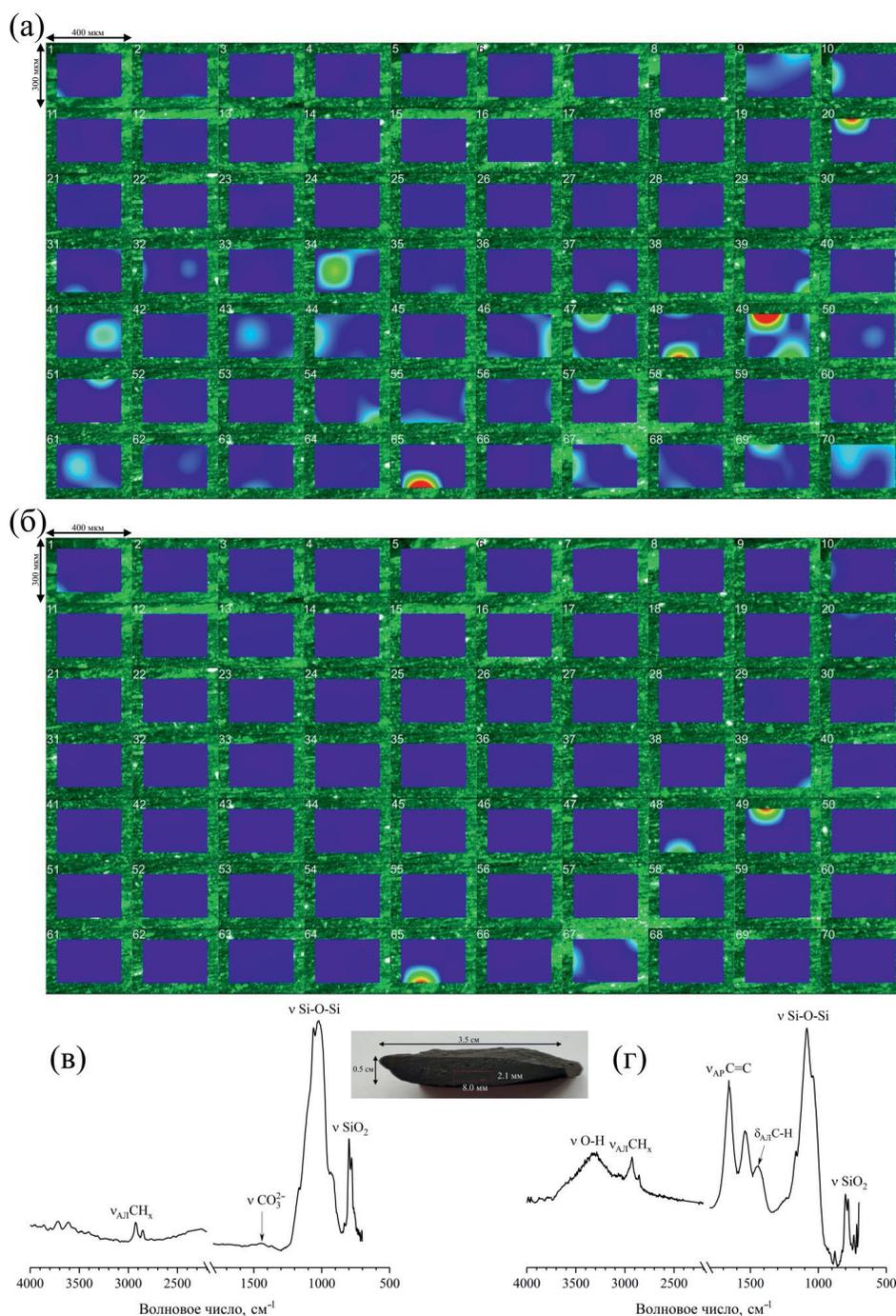


Рис. 3. Картирование поверхности кремнисто-глинистой породы (образец 18) по валентным колебаниям CH_x (2925 см^{-1}) алифатических фрагментов (а) и валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ($1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$) ароматических фрагментов органического вещества (б); в – ИК-спектр участка 34; г – ИК-спектр участка 49.

неравномерное распределение органического вещества, в том числе его большая аккумуляция в карбонатных прослоях по сравнению с глинистыми и кремнистыми минералами.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Правительству Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от

04.09.2020 № 10-П-1308) и Министерству науки и высшего образования РФ (программа развития Научного центра мирового уровня “Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты”, соглашение № 075-10-2020-119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балущкина Н.С., Пронина Н.В., Полудеткина Е.Н., Костенко О.В., Юрченко А.Ю., Борисов Р.С., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Хамидуллин Р.А., Стрельцова Е.Д. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44.
2. Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales // Org. Geochem. 2005. V. 36. P. 1533.
3. Бугаев И.А., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А. Методика выделения керогена из нефтематеринских пород баженовской свиты / Тез. докл. науч. конф. "Ломоносовские Чтения". М., 2014. С. 1.
4. Palayangoda S.S., Nguyen Q.P. An ATR-FTIR procedure for quantitative analysis of mineral constituents and kerogen in oil shale // Oil Shale. 2012. V. 29. № 4. P. 344.
5. Washburn K.E., Birdwell J.E. Multivariate analysis of ATR-FTIR spectra for assessment of oil shale organic geochemical properties // Org. Geochem. 2013. V. 63. P. 1.
6. Chen Y., Furmann A., Mastalerz M., Schimmelmann A. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR // Fuel. 2014. V. 116. P. 538.
7. Dang S.T., Sondergeld C.H., Rai C.S. Study of kerogen maturity using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) / Proceedings – SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers (SPE). 2015. P. 175149-MS.
8. Labus M., Lempart M. Studies of polish Paleozoic shale rocks using FTIR and TG/DSC methods // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 161. P. 311.
9. Bansal V.R., Kumar R., Sastry M.I.S., Badhe R.M., Kapur G.S., Saxena D. Direct estimation of shale oil potential by the structural insight of Indian origin kerogen // Fuel. 2019. V. 241. P. 410.
10. Бушев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В. Результаты ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1146.
11. Cesar J., Quintero K. Organic geochemistry of kerogen from La Luna Formation, Western Venezuelan Basin, using diffuse reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy (DRFTIR) // Fuel. 2020. V. 282. Article 118805.
12. Wang X., Zhu Ya., Liu Yu., Li W. Molecular structure of kerogen in the Longmaxi Shale: Insights from solid state NMR, FT-IR, XRD and HRTEM // Acta Geol. Sin. 2019. V. 93. № 4. P. 1015.
13. Каюкова Г.П., Хасанова Н.М., Габдрахманов Д.Т., Михайлова А.Н., Назимов Н.А., Сотников О.С., Евдокимов А.М. Изменения нефтегенерационного потенциала доманиковых пород в условиях гидротермальных и пиролитических воздействий // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. № 4. Статья № 3. С. 1.
14. Конторович А.Э., Костырева Е.А., Родякин С.В., Сотнич И.С., Ян П.А. Геохимия битумоидов баженовской свиты // Геология нефти и газа. 2018. № 2. С. 79.
15. Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Timirgalieva A.H., Yusupova T.N. Study of hydrocarbons adsorbed in asphaltenes of domanic formation bitumoid // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. № 4. P. 479.
16. Vakhin A.V., Onishchenko Ya.V., Nazimov N.A., Kadyrov R.U. Thermal transformation of the mobile-hydrocarbon composition of domanic deposits of Volga-Ural oil-and gas-bearing province // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. V. 53. P. 511.
17. Ширяева Р.Н., Сагитова Ч.Х., Бадикова А.Д., Цадкин М.А. Состав и структурные особенности асфальтенов тяжелой нефти // Вестн. Башкир. ун-та. 2020. Т. 25. № 1. С. 73.
18. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав растворимого органического вещества горючего сланца дмитриевского месторождения Кузбасса // Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
19. Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // Fuel. 2009. V. 88. № 1. P. 139.
20. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Характеристики горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Химия твердого топлива. 2009. № 3. С. 3.
21. Борисова Л.С., Фомин А.Н., Ярославцева Е.С. Трансформация в катагенезе состава и структуры нерастворимого органического вещества глубокопогруженных юрских отложений на севере Западно-Сибирского бассейна // Петролеомика. 2022. Т. 2. № 1. С. 72. (Borisova L.S., Fomin A.N., Yaroslavtseva E.S. Catagenetic transformation of the composition and structure of insoluble organic matter in deep jurassic sediments in the north of the West Siberian basin // Pet. Chem. 2022. V. 62. № 2. P. 191.)
22. Юркевич И.А., Разумова Е.Р. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов. М.: Наука, 1981. 158 с.
23. Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 104. P. 22.

24. *Iglesias M.J., Jiménez A., Laggoun-Défarge F., Suárez-Ruiz I.* FTIR study of pure vitrains and associated coals // *Energy Fuels*. 1995. V. 9. P. 458.
25. *Конторович А.Э., Борисова Л.С., Фомин А.Н., Ярославцева Е.С.* 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) / *Химия нефти и газа: м-лы IX Межд. конф.* / Под ред. Р.С. Мин. Томск: ИОА СО РАН, 2015. С. 246.
26. *Петрова Ю.Ю., Таныкова Н.Г., Спасенных М.Ю., Козлова Е.В.* Возможности метода ИК-спектроскопии в оценке нефтегенерационного потенциала нефтяных сланцев // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2020. Т. 61. № 1. С. 34. (*Petrova Yu.Yu., Tanykova N.G., Spasennykh M.Yu., Kozlova E.V.* The possibility of using IR spectroscopy in the estimation of the oil-generating potential of oil shales // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2020. V. 75. № 1. P. 28.)
27. *Tanykova N., Petrova Yu., Kostina J., Kozlova E., Leushina E., Spasennykh M.* Study of organic matter of unconventional reservoirs by IR spectroscopy and IR microscopy // *Geosciences*. 2021. V. 11. № 277. P. 1.
28. *Washburn K.E., Birdwell J.E., Foster M., Gutierrez F.* Detailed description of oil shale organic and mineralogical heterogeneity via Fourier transform infrared microscopy // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 7. P. 4264.
29. *Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A.* Heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis // *J. Microsc.* 2014. V. 256. № 3. P. 177.
30. *Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю., Спасенных М.Ю., Вторушина Э.А., Кульков М.Г., Вторушин М.Н., Куклина В.М., Нехорошев С.В., Козлова Е.В., Костина Ю.В.* Оценка минералогического состава и содержания органического вещества пород нефтяных сланцев методом ИК-микроскопии // *Геохимия*. 2023. Т. 68. № 3. С. 315. (*Tanykova N.G., Petrova Yu.Yu., Spasennykh M.Yu., Vtorushina E.A., Kul'kov M.G., Vtorushin M.N., Kuklina V.M., Nekhoroshev S.V., Kozlova E.V., Kostina J.V.* Evaluation of mineralogical composition and organic matter content of oil shales by IR microscopy // *Geochemistry Int.* 2023. V. 61. № 3. P. 306.)
31. *Макарова О.М., Коробова Н.И., Калмыков А.Г., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Белохин В.С., Козлова Е.В., Косоруков В.Л., Мануилов Е.А.* Основные типы пород баженовской свиты на Сургутском своде и сопредельных территориях // *Георесурсы*. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 155.
32. *Ермолкин В.И., Керимов В.Ю.* Геология и геохимия нефти и газа. М.: Недра, 2012. 460 с.