

ОЦЕНКА МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД НЕФТЯНЫХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ИК-МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. Н. Г. Таныкова^a, Ю. Ю. Петрова^{a, *}, М. Ю. Спасенных^{a, b, **}, Э. А. Вторушина^c,
М. Г. Кульков^c, М. Н. Вторушин^c, В. М. Куклина^{c, ***}, С. В. Нехорошев^{d, ****},
Е. В. Козлова^{a, b}, Ю. В. Костина^{e, *****}

^aСургутский государственный университет, пр. Ленина, 1, Сургут, 628412 Россия

^bСколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

^cНаучно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана,
ул. Студенческая, 2, Ханты-Мансийск, 628007 Россия

^dХанты-Мансийская государственная медицинская академия, ул. Мира, 40, Ханты-Мансийск, 628011 Россия

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

*e-mail: petrova_juju@surgu.ru

**e-mail: spasennykh@skolkovotech.ru

***e-mail: KuklinaVM@nacrn.hmao.ru

****e-mail: serg-nehor@rambler.ru

***** e-mail: julia@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 03.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В работе на примере образцов контрастных по содержанию органического вещества осадочных пород – нефтяных сланцев баженовской свиты и песчаника тюменской свиты Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, показана возможность одновременного изучения минералогического и структурно-группового состава, а также полуколичественной оценки содержания минералов и органического вещества пород методом ИК-Фурье-микроскопии, используя полосы, характеризующие валентные колебания связей: Si–O и Al–O–Si глинистых минералов (990–1090 см⁻¹), Si–O–Si кварца (798 см⁻¹), CO₃²⁻ карбонатных минералов (1460 см⁻¹), а также валентных колебаний C–H алифатических (2800–3000 см⁻¹) и C=C ароматических (1600–1650 см⁻¹) фрагментов, характеризующих органическое вещество. Полученные результаты хорошо согласуются с традиционными методами валового анализа пород: программируемого пиролиза, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Метод ИК-Фурье-микроскопии предоставляет также возможность распределительного анализа поверхности образца с использованием цветного картирования, демонстрируя неоднородность состава пород нетрадиционных коллекторов на примере баженовской свиты. Кроме того, метод позволяет оценить зрелость органического вещества и остаточный генерационный потенциал породы, исходя из соотношения интенсивностей полос валентных колебаний связей алифатических и ароматических фрагментов.

Ключевые слова: ИК-Фурье-микроскопия, органическое вещество, минералы, нефтяные сланцы, нетрадиционные коллекторы

DOI: 10.31857/S0016752523030111, **EDN:** METNBQ

ВВЕДЕНИЕ

Для получения минералого-геохимической информации о коллекторе применяют комплекс физико-химических методов (рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализы, пиролитические исследования, газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детекти-

рованием и др.), которые требуют длительной пробоподготовки и полного или частичного разрушения исследуемого образца. Возможность использования неразрушающего метода распределительного анализа пород позволила бы увеличить производительность анализа и повысить его информативность, получить новые данные

для уточнения геологической модели коллектора и оценки технологий бурения и разработки месторождения (Washburn et al., 2015). Подобная методика актуальна для изучения нефтяных сланцев, являющихся одновременно и нефтематеринской свитой и вместилищем новообразованных углеводородов (коллектором).

ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием – удобный спектроскопический метод анализа, который применяют с середины 20 века в исследованиях минералов пород (Ballard, 2007) и органического вещества керогена (Тараканова и др., 2016; Ganz, Kalkreuth, 1987; Kister et al., 1990; Lin, Ritz, 1993; Landais, 1995; Chen et al., 1998; Petsch et al., 2000), в т.ч. для определения структурно-группового состава, в оценке зрелости, типа керогена и нефтегенерационного потенциала (Ganz, Kalkreuth, 1987; Kister et al., 1990; Lin, Ritz, 1993; Landais, 1995; Chen et al., 1998, Christy et al., 1989). Методом ИК-Фурье спектроскопии (в режиме пропускания, образец таблетировали с бромидом калия) было показано, что полосы поглощения валентных колебаний алифатических C–H связей ($2950\text{--}2850\text{ см}^{-1}$) и ароматических C=C связей ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$) могут быть использованы для оценки зрелости органического вещества (ОВ) и нефтегенерационного потенциала непосредственно в нефтематеринской породе, минуя трудоемкие стадии выделения керогена (Петрова и др., 2020; Tanykova et al., 2021).

ИК-Фурье-микроскопия как экспрессный и неразрушающий метод с возможностями распределительного анализа в последнее время была предложена для определения содержания минералов и органического вещества в нефтяных сланцах (Washburn et al., 2015). Цветное картирование в этом методе позволяет получить информацию о неоднородности распределения и связанности органического вещества в общей матрице исследуемого сланца (Chen, 2014). Кроме того, сочетание ИК-микроскопии с порозиметрией способствует пониманию пористого пространства исследуемых пород. Ранее была показана возможность использования ИК-микроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-Фурье-микроскопия НПВО) для количественной оценки содержания органического вещества в породе (Tanykova et al., 2021). Полученные данные на поверхности шлифованных образцов осадочных пород продемонстрировали неоднородность в распределении органического вещества, а также представление о его химической структуре (соотношение алифатических и ароматических фрагментов).

В данной работе применили метод ИК-Фурье-микроскопии НПВО в исследовании нефтяных сланцев и песчаников для экспрессной оценки минералогического состава и структурно-груп-

пового состава органического вещества, а также их содержания в породах. Полученные данные сравнивали с результатами стандартных в нефтяной геохимии методов валового анализа пород. Исследование поверхности образцов методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО позволило получить информацию о распределении некоторых минералов и органического вещества с возможностью визуализации, используя цветное картирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Объектами исследования служили три подготовленных шлифованием (отшлифованных) образца: песчаник тюменской свиты (нижне-среднеюрского возраста) одного из месторождений Нижневартовского свода Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (образец 1), и породы из разреза баженовской свиты (верхнеюрско-нижнемелового возраста) того же бассейна, месторождения Фроловской мегавпадины (образцы 2 и 3) длиной $\sim 25\text{ мм}$, шириной $\sim 15\text{ мм}$ и толщиной не более 1 мм. Согласно литолого-петрографическому описанию образец 1 является светло-серым средне-зернистым слабослюдистым песчаником с глинисто-карбонатным цементом, плотным и однородным, образец 2 – высокоуглеродистая пиритизированная глинисто-карбонатно-кремнистая порода и 3 – углеродистая сильно-пиритизированная карбонатно-кремнисто-глинистая порода.

Методы и методики

Исследования образцов методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО проводили с использованием ИК-микроскопа AIM-9000 (Shimadzu, Япония), оборудованного МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом, в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с Гекристаллом. На каждом образце был выбран участок, разделенный на 9 зон, в каждой из которых регистрировали ИК-спектры на площадке размером $300 \times 400\text{ мкм}$ в 12 точках с шагом 100 мкм в спектральном диапазоне $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и числом сканирований 100. Цветное картирование поверхности выбранных участков проводили по полосам поглощения валентных и деформационных колебаний групп Si–O, Si–O–Si и O–C–O глинистых, кремнистых и карбонатных минералов, а также валентных колебаний C–H и C=C связей алифатических и ароматических структур органического вещества с использованием программного обеспечения AIMsolution Analysis (Shimadzu). Оценку содержания минералов и органического вещества, а также химической структуры органического вещества

проводили с использованием относительных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах, рассчитанных как отношение интенсивности соответствующей полосы к сумме интенсивностей полос (метод нормирования).

Для сравнения результатов, полученных методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО, исследуемые образцы были изучены методами минералогического и органического геохимического анализа, а именно полнопрофильного рентгенофазового анализа осадочных горных пород с уточнением содержания минеральных фаз по методу Ритвельда (Taylor, 1991; Ufer et al., 2008), рентгенофлуоресцентного анализа (Yarborough et al., 2019), экстракции битумоидов (Zhang et al., 2021), пиролиза по методике Рок-Эвал (Espitalie et al., 1985), SARA-анализа для определения компонентного группового состава экстрагированных битумоидов (Kaukova et al., 2017) и хромато-масс-спектрометрического анализа насыщенной и ароматической фракций (Vakhin et al., 2017). Для этого образцы пород измельчали в планетарной мельнице до размера частиц менее 500 мкм и экстрагировали битумоиды хлороформом методом ускоренной экстракции при повышенном давлении в аппарате Dionex ASE350 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) около 80 мин. Разделение битумоидов проводили с предварительным осаждением асфальтенов 40-кратным избытком *n*-гексана в течение суток при комнатной температуре без доступа света. Из полученной мальтеновой фракции битумоида методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии последовательно элюировали фракции насыщенных углеводородов и ароматических соединений смесью петролейный эфир/бензол (85/15 об. %) и фракцию смол смесью изопропанол/толуол (50/50 об. %). Границы элюирования фракций определяли под УФ-светом (светофильтр, 365 нм). Измельченные образцы, в т. ч. экстрагированные и высушенные после экстракции хлороформом, далее исследовали с использованием пиролизатора HAWK RW (Wildcat technologies, Humble, США) по методике Рок-Эвал (Вторушина и др., 2018; Espitalie et al., 1985), рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария) и волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform'X 4200 (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария); а насыщенную (НФ) и ароматическую (АрФ) фракции, выделенные из битумоидов по методу SARA-анализа, — газового хроматографа TRACE 1310 (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария) с масс-спектрометрическим детектором TSQ 8000 EVO (ионизация электронным ударом 70 эВ, разделение на капиллярной колонке Elite 5MS, PerkinElmer, США). Хроматограммы фракций насыщенных и ароматических углеводородов регистрировали по общему ионному току в диапазоне масс от 45 до 550 а.е.м., а также дополнитель-

но в режиме мониторинга выборочных ионов по значениям m/z 85 (*n*-алканы и изопреноиды); 191 и 177 (терпаны); 217 и 218 (стераны); 184 и 198 (дибензотиофены); 178 и 192 (фенантрены); 142, 156 и 170 (нафталины); 231 и 253 (ароматические стероиды).

Пиролитические параметры S_1 (мгУВ/г породы, количество термодесорбированных углеводородов, входящих в состав нефтей при температуре 90–300°C), S_2 (мгУВ/г породы, количество углеводородов, образованных в процессе крекинга керогена при нагревании породы от 300 до 650°C), T_{max} °C, (температура на максимуме пика S_2) и ТОС (мас. %, общее содержание органического углерода в породе) измеряли во время пиролиза. Индекс продуктивности PI ($S_1/S_1 + S_2$) и содержание карбоната кальция ($CaCO_3$, мас. %) рассчитывали согласно (Singh et al., 2020) с использованием пиролитических параметров S_1 , S_2 и S_4 (мг CO_2 /г породы, количество CO_2 , образовавшегося из органического остатка на стадии окисления при повышении температуры от 300 до 650°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-НПВО-спектрах исследованных отшлифованных образцов песчаника тюменской свиты (рис. 1а) и карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты (рис. 1б, 1в) были идентифицированы полосы поглощения валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний связей функциональных групп, присутствующих в кремнистых, глинистых и карбонатных минералах. Широкая полоса поглощения с максимумом от 990 до 1100 cm^{-1} относится к валентным колебаниям Si—O связей силикатных и Al—O—Si связей глинистых минералов в области 900–1000 cm^{-1} (Заворин и др., 2006; Chen et al., 2015), а также к асимметричным валентным колебаниям SO_4 -тетраэдров и деформационным колебаниям Fe—OH пирита в области 1190, 1160 и 1105 cm^{-1} (Labus, Lempart, 2018; Rouchon et al., 2012). Плечо 935–950 cm^{-1} на ИК-спектрах образца 3 баженовской свиты (рис. 1в) соответствует деформационным колебаниям Al—OH каолинита (Labus, Lempart, 2018; Заворин и др., 2006). Дублетная полоса с вершинами при 777 и 798 cm^{-1} характеризует валентные колебания Si—O—Si колец из SiO_4 α -кварца (Заворин и др., 2006). Для группы карбонатных минералов, таких как доломит, кальцит, арагонит и др., наблюдали полосы поглощения асимметричных валентных, внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний CO_3^{2-} в области 1400, 876 и 712 cm^{-1} соответственно (Pejčić et al., 2021). Слабые полосы поглощения O—H групп в области от 3600 до 3700 cm^{-1} характерны для кристаллизационной воды глинистых минералов группы каолинита,

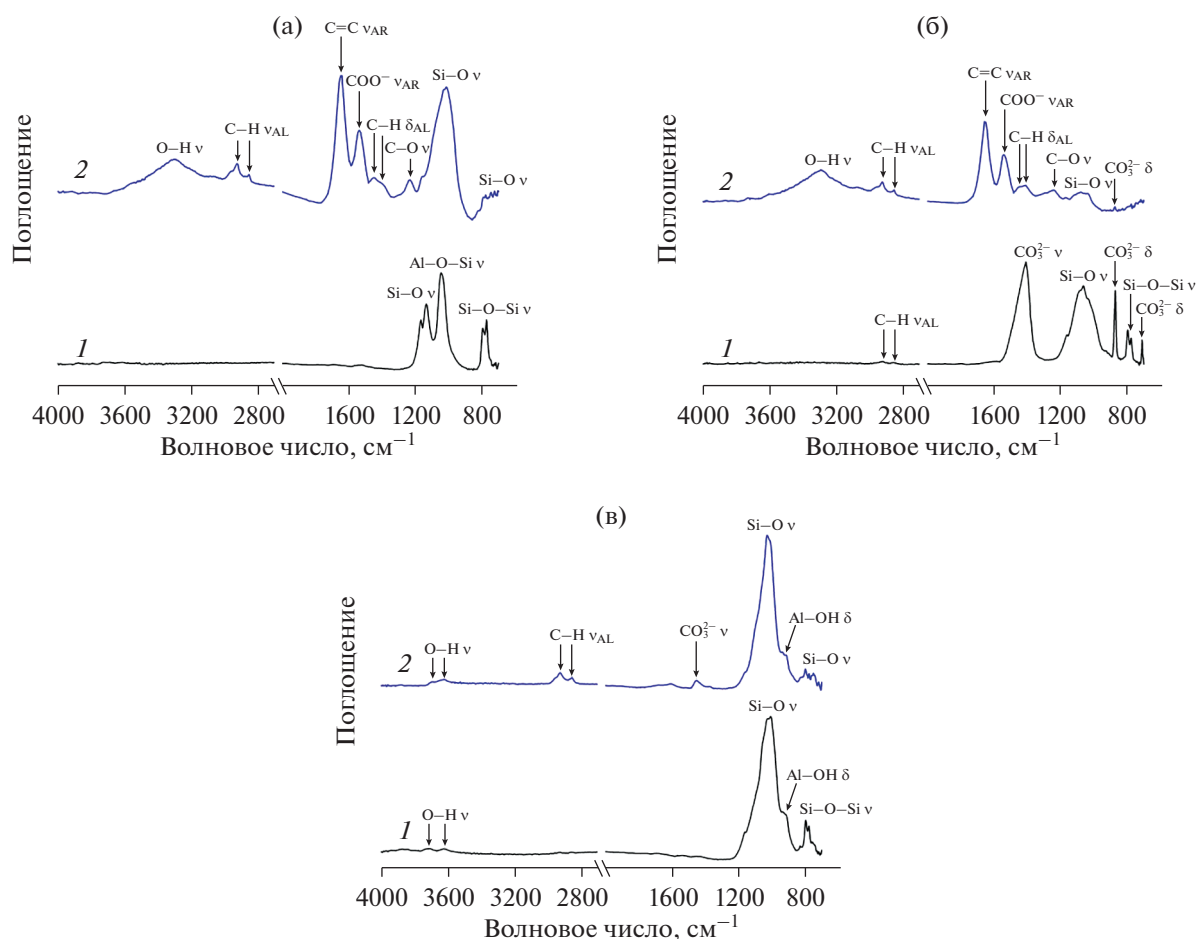


Рис. 1. ИК-спектры в режиме НПВО пород в зонах с низким (1) и высоким (2) содержанием органического вещества: (а) – песчаника тюменской свиты (образец 1); (б) и (в) – карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты (образцы 2 и 3).

монтмориллонита, мусковита и др. (Заворин и др., 2006, Chen et al., 2015).

Полосы поглощения валентных симметричных и асимметричных колебаний С–Н связей в CH_2 и CH_3 группах (в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и С=С связей ароматического кольца ($\sim 1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) (Lis et al., 2005; Cesar, Quintero, 2020; Labus, Lempart, 2018; Volkov et al., 2021) характеризуют алифатические и ароматические фрагменты органического вещества в исследуемых породах соответственно (рис. 1). Слабые полосы (рис. 1а, 1б) в области $1370\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям С–Н связей алифатических групп, 1220 и 1530 см^{-1} – валентным колебаниям С–О эфирных связей, COO^- и С=О групп в ароматических структурах органического вещества (Преч и др., 2006; Volkov et al., 2021).

Выбранные образцы пород баженовской свиты, как до (2 и 3), так и после экстракции битумоидов (2_{ex} и 3_{ex}), были исследованы методом программируемого пиролиза Rock-Eval (табл. 1). Они

характеризуются высоким содержанием органического вещества (ТОС от 5 до 16% в образцах до экстракции, и от 3 до 13% после экстракции), которое относят к керогену II типа с очень хорошим нефтегенерационным потенциалом по классификации Тиссо и Вельте: S_2 63.4 и 17.8 мг УВ/г породы для 2 и 3 образца соответственно, а значения R_I (в интервале 0.1–0.4) и T_{max} от 439 до 443°C отвечают условиям главной зоны нефтеобразования (нефтяного окна).

Оценку содержания минералов и органического вещества пород проводили с использованием интенсивностей соответствующих полос поглощения в ИК-НПВО-спектрах (рис. 1, табл. 2, 3). Для этого определяли максимальные интенсивности полос в области $790\text{--}800$, $990\text{--}1100$, $1400\text{--}1440$, $1640\text{--}1650$, 2925 и $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ и рассчитывали содержание (мас. %) кварца, глинистых и карбонатных минералов, ароматических (AR) и алифатических (AL) фрагментов органического вещества, а также кристаллизационной воды соответственно как отношение интенсивности соответствующей

Таблица 1. Результаты пиролитических исследований образцов баженновской свиты до (2 и 3) и после (2_{ex} и 3_{ex}) экстракции

Образец	Глубина, м	ТОС, мас. %	T_{max} , °C	S_1 , мгУВ/г породы	S_2 , мгУВ/г породы	PI	CaCO ₃ , мас. %
2	2803	15.74	442	9.80	63.40	0.13	26.13
2_{ex}		12.82	443	0.09	51.40	—	25.69
3	2789	5.44	439	6.20	17.80	0.26	10.94
3_{ex}		3.92	443	0.09	9.30	—	10.92

Таблица 2. Оценка минералогического состава пород методами ИК-Фурье-микроскопии НПВО (ИК) и рентгенофазового анализа (РФА)

Образец	Содержание минералов, мас. %					
	глины, полевые шпаты и пирит		кварц		карбонаты	
	ИК* (990–1090 см ⁻¹)	РФА	ИК* (791–801 см ⁻¹)	РФА	ИК* (1400–1460 см ⁻¹)	РФА
1	84.3 ± 5.0	—	10.3 ± 3.8	—	0.3 ± 0.2	—
2	41.8 ± 13.4	28.5	23.2 ± 10.5	32.4	34.1 ± 4.4	39.1
3	84.0 ± 1.2	61.2	13.2 ± 1.1	26.0	0.6 ± 0.2	12.7

* 16–33 измерений, доверительная вероятность P 0.95.**Таблица 3.** Оценка содержания и группового состава органического вещества пород методом ИК-Фурье-микроскопии НПВО

Образец	Содержание*, мас. %		AL : AR	Пиролиз Рок-Эвал		SARA	
	AL(2929 см ⁻¹)	AR(1600 см ⁻¹)		ТОС, %	PI	содержание, мг/г породы	
						НФ	АрФ
1	0.5 ± 0.5	2.8 ± 3.2	0.17 ± 0.03	—	—	—	—
2	3.3 ± 1.5	13.4 ± 11.7	0.60 ± 0.44	15.74	0.13	4.1	6.2
3	1.1 ± 0.4	1.0 ± 0.3	1.05 ± 0.31	5.44	0.26	4.4	4.0

* 8–34 измерений, доверительная вероятность P 0.90.

полосы к их сумме (метод нормирования). Содержание органического вещества оценивали как сумму алифатических и ароматических фрагментов.

По минералогическому составу, найденному методами рентгенофазового анализа и ИК-микроскопии, исследуемые образцы баженновской свиты представляют собой пиритизированные глинисто-карбонатно-кремнистые и карбонатно-кремнисто-глинистые породы (табл. 2) со средним содержанием (согласно методу ИК-микроскопии) глинистых минералов, полевых шпатов и пирита от 42 (образец 2) до 84% (образец 3), кварца от 13 (образец 3) до 23% (образец 2) и карбонатов от 0.6 (образец 3) до 34% (образец 2). Эти данные хорошо согласуются с результатами (табл. 2, 4) рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов (по содержанию SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO). Однако, некоторые отклонения в оценке содержания минералов методом ИК-микроскопии от резуль-

татов рентгенофлуоресцентного анализа можно объяснить наложением полос поглощения валентных колебаний глинистых и кремнистых минералов.

В ИК-спектрах образца песчаника тюменской свиты преобладают полосы валентных колебаний Si–O кварца (1000–1200 см⁻¹), валентных колебаний Si–O–Si колец из SiO₄ α-кварца (дублет 777 и 798 см⁻¹) (Заворин и др., 2006), валентных колебаний Si–O и асимметричных валентных Al–O (1037–1043 см⁻¹) глинистых минералов (каолинита и иллита) (Volkov et al., 2021), что вполне соответствует литолого-петрофизическому описанию породы как песчаник с глинисто-карбонатным цементом: от 6.5 до 14.1% кварца и от 79.3 до 89.3% глины и алюмосиликатов, а также не более 0.5% карбонатов (табл. 2).

Таблица 4. Химический состав образцов баженновской свиты, найденный методом рентгенофлуоресцентного анализа

Образец	Массовая доля, мас. %										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	BaO	P ₂ O ₅
2	32.33	7.21	5.82	4.61	1.07	0.60	0.64	18.85	0.27	0.24	0.12
3	37.57	13.05	12.56	4.67	2.16	2.10	0.99	7.65	0.58	0.18	0.30

Оценку содержания органического вещества в исследуемых породах проводили методом нормирования по наиболее интенсивным полосам валентных асимметричных колебаний С–Н связей в СН₂ группах при 2925 см⁻¹ алифатических (AL) и валентных колебаний С=C связей при 1600 см⁻¹ ароматических (AR) фрагментов (табл. 3). Содержание органического вещества в породах баженновской свиты, найденное как сумма средних содержаний алифатических и ароматических фрагментов, 16.7% (образец 2) и 2.1% (образец 3), хорошо согласуется со значениями ТОС – 17.74 и 5.44% и S₂ – 63.4 и 17.8 мгУВ/г породы для образцов 2 и 3 соответственно, что характеризует эти породы как нефтематеринские с очень высоким генерационным потенциалом. Соотношение интенсивностей выбранных полос С–Н (2925 см⁻¹) и С=C (1600 см⁻¹) колебаний использовали для оценки группового состава органического вещества (соотношение алифатических и ароматических фрагментов AL : AR) и его зрелости (табл. 3). Полученные значения AL : AR образцов 2 и 3 баженновской свиты хорошо согласуются с соотношением содержаний насыщенной (НФ) и ароматической (АрФ) фракций (мг/г породы), выделенных битумоидов методом SARA анализа (табл. 3). Кроме того, следует отметить, что для образца 3 значение AL : AR увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с таковым для образца 2, так же как и индекс продуктивности PI, значения которого характеризуют органическое вещество исследуемых пород как зрелое (в зоне нефтяной генерации) со степенью катагенеза МК₂ по градации Н.Б. Вассоевича.

Газо-хроматографический анализ фракции насыщенных углеводородов показал однотипный характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов состава C₁₄–C₃₈ в исследуемых образцах 2 и 3 с максимумом на C₁₇–C₂₂. По соотношению индикатора генезиса нефти Pr/Ph (соотношение пристан:фитан), значения которого составили 0.11 и 0.59 для образцов 2 и 3 соответственно, полученные экстракты соответствуют морскому фашиально-генетическому типу органического вещества, накапливавшегося в восстановительных условиях. Для однотипных отложений по параметрам Pr/C₁₇ и Ph/C₁₈ можно отметить более

высокую степень термической зрелости для образца 2 (Pr/C₁₇ = 0.28 и Ph/C₁₈ = 0.53) по сравнению с образцом 3 (Pr/C₁₇ = 0.37 и Ph/C₁₈ = 0.61), что хорошо согласуется с полученными методом ИК-Фурье-микроскопии значениями AL : AR. В смеси бициклических ароматических углеводородов экстрактов ароматической фракции доминируют ди- и триметилзамещенные гомологи нафталина. В составе трициклических аренов преобладают фенантрены, а среди них – голоядерные и метилзамещенные структуры (1- и 9-метилфенантрен). Были идентифицированы гетероциклические соединения – дибензотиофены. Среди них преобладают дибензотиофен (ДБТ) и его монометилзамещенные (МДБТ) гомологи. Идентифицированы четыре изомера МДБТ с преобладанием 4-МДБТ. В экстракте ароматической фракции образца 3 соотношение 4-МДБТ : 1-МДБТ составило 3.77, а в экстракте образца 2 – 2.90. Идентифицирована также группа ароматических стероидов C₂₀–C₂₉ с преобладанием триароматических по сравнению с моноароматическими гомологами: их соотношение в образцах 2 и 3 составило 2.85 и 2.12 соответственно. Это также может быть связано с большой степенью термического преобразования органического вещества сланцевых образцов баженновской свиты.

Основываясь на полученных данных методом ИК-микроскопии НПВО (табл. 3, образец 1), в песчанике тюменской свиты (среднее содержание органического вещества 3.3%) значение AL : AR 0.17 соответствует преобладанию ароматических фрагментов в структуре органического вещества, что можно интерпретировать как значительное количество углефицированного растительного детрита среди обломочного материала породы.

В отличие от методов валового анализа, метод ИК-Фурье-микроскопии НПВО дает представление не только о структурно-групповом составе и содержании органического вещества и минералов в породах, но и их распределении на исследуемой поверхности образца. Так минеральный состав образца 2 отличается от состава двух других исследуемых образцов сравнительно большим содержанием карбонатов (рис. 2) и их неравномерным распределением (от 8 до 49%). Распределение глинистых минералов и кварца в этом образце тоже неоднородно: от 16 до 65% и от 14 до

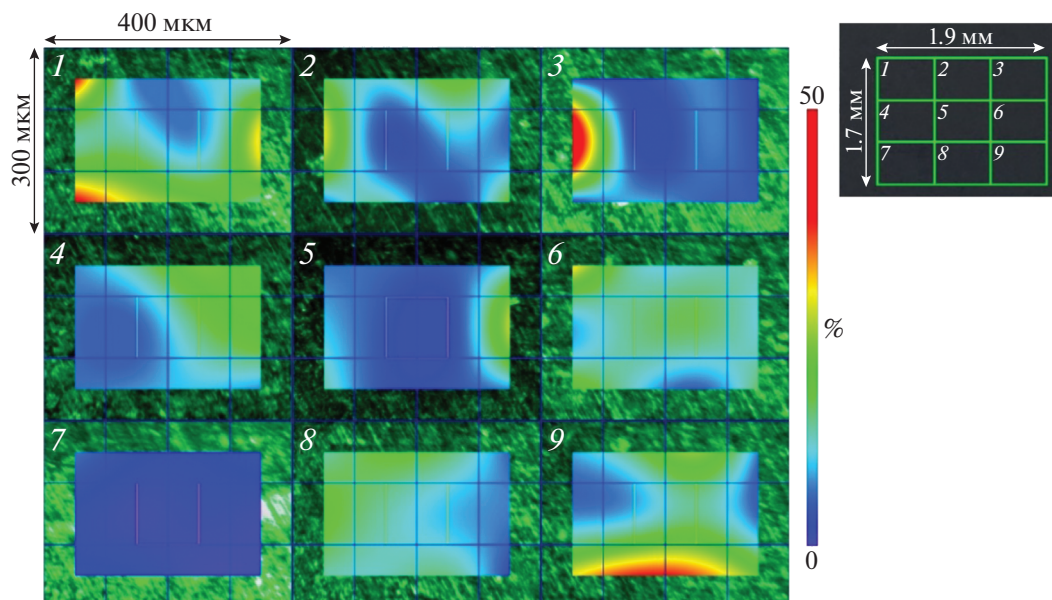


Рис. 2. Распределение карбонатов на участке поверхности отшлифованного образца методом ИК-микроскопии НПВО (глинисто-карбонатно-кремнистая порода баженовской свиты, образец 2; картирование с использованием полосы валентных колебаний CO_3^{2-} 1400 см^{-1}).

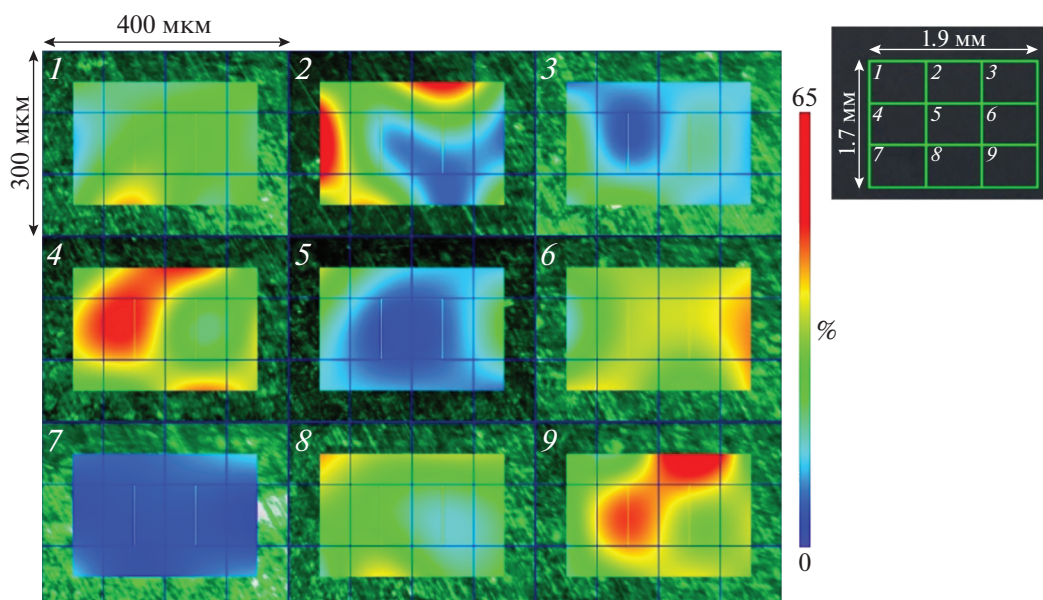


Рис. 3. Распределение глинистых минералов на участке поверхности отшлифованного образца методом ИК-микроскопии НПВО (глинисто-карбонатно-кремнистая порода баженовской свиты, образец 2; картирование с использованием полосы валентных колебаний Si-O $990-1090 \text{ см}^{-1}$).

30% соответственно. На рис. 2 и 3 представлено цветное картирование участка поверхности образца 2 с распределением карбонатов и глинистых минералов соответственно. Так на рис. 3 зеленым, желтым и красным цветом показаны зоны с содержанием глинистых минералов на исследуемой поверхности от 30 до 65%. Образец 3 замет-

но отличается по сравнению с образцом 2 меньшим содержанием карбонатов (от 0.5 до 4%) и кварца (от 8 до 20%) и большим содержанием глинистых минералов (от 77 до 90%).

Распределение органического вещества в исследуемых участках на поверхности образцов 2 и 3 баженовской свиты, отличающихся содержанием,

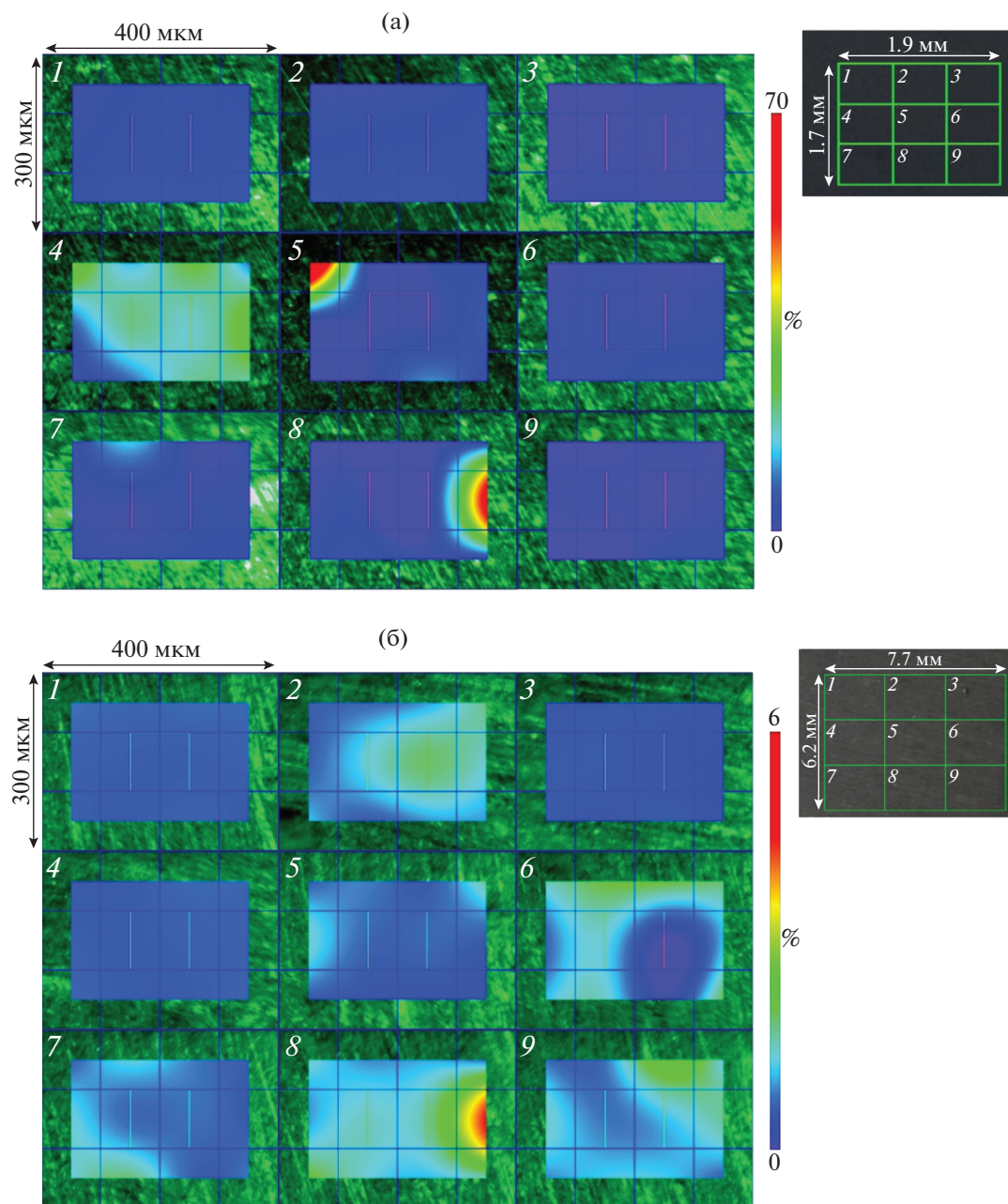


Рис. 4. Распределение ароматических (а) и алифатических (б) фрагментов органического вещества на участке поверхности шлифованного образца методом ИК-микроскопии НПВО: (а) – глинисто-карбонатно-кремнистая порода, образец 2, картирование с использованием полосы колебаний $C=C$ связей 1600 см^{-1} ; (б) – карбонатно-кремнисто-глинистая порода, образец 3, картирование с использованием полосы асимметричных колебаний $C-H$ связей в CH_2 группах 2925 см^{-1} .

химической структурой (AL : AR) и количеством ТОС (табл. 3), крайне неравномерно (рис. 4а, 4б). На рис. 4а показано цветное картирование участка поверхности образца 2 по интенсивности полосы колебаний $C=C$ ароматических фрагментов ($1600-1640\text{ см}^{-1}$), а на рис. 4б – образца 3 по интенсивности полосы колебаний $C-H$ алифатических фрагментов (2925 см^{-1}) органического вещества. Так в образце 2, где превалирует содержание

ароматических фрагментов в структуре органического вещества, их распределение на исследуемом участке поверхности варьирует от 2 до 69 мас. % (рис. 4а), при этом содержание алифатических фрагментов – от 1 до 11 мас. %. В образце 3 содержание органического вещества существенно меньше, чем в образце 2 (табл. 3), и варьирует на примере распределения алифатических фрагментов от 0.4 до 6 мас. % (рис. 4б).

Полученная методом ИК-микроскопии НПВО информация о распределении и химической структуре органического вещества, так же как и о распределении минералов может быть использована для построения геологической модели нетрадиционных коллекторов и получения новых знаний об их пористости и проницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод ИК-Фурье-микроскопии НПВО является удобным неразрушающим методом анализа образцов, характеризующихся сложнопостроенной органо-минеральной матрицей, на примере пород баженовской и тюменской свит, который не требует трудоемкой пробоподготовки по сравнению с методами валового анализа. Методом ИК-микроскопии НПВО был выполнен структурно-групповой анализ с полуколичественной оценкой содержания минералов и органического вещества, а также распределительный анализ поверхности отшлифованных образцов с цветным картированием. Было показано, что найденный минералогический состав исследуемых образцов баженовской свиты хорошо согласуется с их литолого-петрографическим описанием и результатами рентгенофазового анализа. Содержание органического вещества, найденное с использованием относительной интенсивности полос валентных колебаний C—H и C=C связей алифатических и ароматических фрагментов, хорошо согласуется с пиролитическим параметром ТОС. Было показано также, что методом ИК-микроскопии НПВО для однотипных отложений корректно сравнивать зрелость органического вещества и остаточный нефтегенерационный потенциал породы исходя из соотношения интенсивностей полос колебаний валентных связей алифатических и ароматических фрагментов, которое хорошо согласуется с комплексом пиролитических и молекулярных индексов.

Методом ИК-микроскопии в сочетании с цветным картированием было показано неоднородное распределение карбонатов и органического вещества на поверхности отшлифованных образцов карбонатно-глинисто-кремнистых отложений баженовской свиты. Возможность одновременного пространственного распределения минералов и органического вещества 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 органическим веществом.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории хроматографических методов исследований АУ “Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана” Г.М. Салахидиновой за помощь в проведении эксперимента.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20016, <https://rscf.ru/project/22-13-20016/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вторушина Э.А., Булатов Т.Д., Козлов И.В., Вторушин М.Н. (2018) Современный метод определения пиролитических параметров горных пород. *Геология нефти и газа*. 2, 71-77.
- Заворин А.С., Буваков К.В., Гладков В.Е., Красильникова Л.Г. (2006) Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части Канско-Ачинских углей. *Известия Томского политехнического университета*. 309 (4), 123-129.
- Петрова Ю.Ю., Таныкова Н.Г., Спасенных М.Ю., Козлова Е.В. (2020) Возможности метода ИК-спектроскопии в оценке нефтегенерационного потенциала нефтяных сланцев. *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 61(1), 34-42.
- Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. (2006) *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. М.: Мир, 439 с.
- Тараканова А.В., Кардашева Ю.С., Исиченко И.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. (2016) Физико-химический анализ керогенсодержащей породы (горючего сланца). *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 57(5), 356-363.
- Ballard B.D. (2007, November) Quantitative mineralogy of reservoir rocks using Fourier transform infrared spectroscopy. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro. SPE-113023-STU.
- Cesar J., Quintero K. (2020) Organic geochemistry of kerogen from La Luna Formation, Western Venezuelan Basin, using diffuse reflectance—Fourier transform infrared spectroscopy (DRFTIR). *Fuel*. 282, 118805.
- Chen J., Ping L., Jinchao L. (1998) Using kerogen FTIR parameters for determination of organic facies. *Chin. Sci. Bull.* 43, 681-684.
- Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. (2014) Heterogeneity of shale documented by micro-FTIR and image analysis. *J. Microsc.* 256, 177-189.
- Chen Y., Zou C., Mastalerz M., Hu S., Gasaway C., Tao X. (2015) Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences – A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 16, 30223-30250.
- Christy A.A., Hopland A.L., Barth T., Kvalheim O.M. (1989) Quantitative determination of thermal maturity in sedimentary organic matter by diffuse reflectance infrared spectroscopy of asphaltenes. *Org. Geochem.* 14, 77-81.
- Espitalie J., Deroo G., Marquis F. (1985) La pyrolyse rock-eval et ses applications. *Revue d'IFP*. 40, 563-579.
- Ganz H., Kalkreuth W. (1987) Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evo-

- lution of source rock and oil shale potentials. *Fuel*. **66**, 708-711.
- Kayukova G.P., Mikhailova A.M., Feoktistov D.A., Morozov V.P., Vakhin A.V. (2017) Conversion of the organic matter of domanic shale and permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes. *Energy & Fuels*. **31**(8), 7789-7799.
- Kister J., Guiliano M., Largeau C., Derenne S., Casadevall E. (1990) Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-i.r. spectroscopy. *Fuel*. **69**, 1356-1361.
- Labus M., Lempart M. (2018) Studies of Polish Paleozoic shale rocks using FTIR and TG/DSC methods. *J. Pet. Sci. Eng.* **161**, 311-318.
- Landais P. (1995) Statistical determination of geochemical parameters of coal and kerogen macerals from transmission micro-infrared spectroscopy data. *Org. Geochem.* **23**, 711-720.
- Lin R., Ritz G.P. (1993) Reflectance FT-IR microspectroscopy of fossil algae contained in organic-rich shales. *Appl. Spectrosc.* **47**, 265-271.
- Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. (2005) FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales. *Org. Geochem.* **36**, 1533-1552.
- Petsch S., Berner R., Eglinton T. (2000) A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Org. Geochem.* **31**, 475-487.
- Pejic B., Heath C., Pagès A., Normore L. (2021) Analysis of carbonaceous materials in shales using mid-infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. **112**, 103186.
- Rouchon V., Badet H., Belhadj O., Bonnerot O., Lavédrine B., Michard J.-G., Miska S. (2012). Raman and FTIR spectroscopy applied to the conservation report of paleontological collections: identification of Raman and FTIR signatures of several iron sulfate species such as ferrinatriite and sideronatriite. *J. Raman Spectroscopy*. **43**(9), 1265-1274.
- Singh A.K., Hakimi M.H., Kumar A., Ahmed A., Abidin N.S.Z., Kinawy M., El Mahdy O., Lashin A. (2020) Geochemical and organic petrographic characteristics of high bituminous shales from Gurha mine in Rajasthan. *NW India. Sci. Rep.* **10**, 1-19.
- Tanykova N., Petrova Y., Kostina J., Kozlova E., Leushina E., Spasennykh M. (2021) Study of organic matter of unconventional reservoirs by IR spectroscopy and IR microscopy. *Geosciences*. **11**(7), 277.
<https://doi.org/10.3390/geosciences11070277>
- Taylor J.C. (1991) Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffr.* **6**, 2-9.
- Ufer K., Stanjek H., Roth G., Dohrmann R., Kleeberg R., Kaufhold S. (2008) Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method *Clays Clay Miner.* **56**, 272-282.
- Vakhin A.V., Onishchenko Y.V., Nazimov N.A., Kadyrov R.U. (2017) Thermal transformation of the mobile-hydrocarbon composition of domanic deposits of volga-ural oil- and gas-bearing province. *Chem. Technol. Fuels Oils*. **53**, 511-519.
- Volkov D.S., Rogova O.B., Proskurnin M.A. (2021) Organic matter and mineral composition of silicate soils: FTIR comparison study by photoacoustic, diffuse reflectance, and attenuated total reflection modalities. *Agronomy*. **11**, 1879.
<https://doi.org/10.3390/agronomy11091879>
- Washburn K.E., Birdwell J.E., Foster M., Gutierrez F. (2015) Detailed description of oil shale organic and mineralogical heterogeneity via Fourier transform infrared microscopy. *Energy Fuels*. **29**(7), 4264-4271.
- Yarbrough L.D., Carr R., Lentz N. (2019) X-ray fluorescence analysis of the Bakken and Three Forks Formations and logging applications. *J. Petrol. Sci. Eng.* **172**, 764-775.
- Zhang P., Misch D., Hu F., Kostoglou N., Sachsenhofer R.F., Liu Zh., Meng Q., Bechtel A. (2021) Porosity evolution in organic matter-rich shales (Qingshankou Fm.; Songliao Basin, NE China): Implications for shale oil retention. *Marine and Petroleum Geology*. **130**, 105139.
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105139>