

## Исследование доманиковых горных пород методом пиролитической газовой хроматомасс-спектрометрии

А.Е. Чемоданов<sup>1\*</sup>, Б.И. Гареев<sup>1</sup>, Г.А. Баталин<sup>1</sup>, Р.С. Герасимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Frontier Laboratories Ltd., Корияма, Япония

В настоящей статье приводится описание новой пиролитической системы EGA/PY-3030D, разработанной специалистами компании Frontier Lab (Япония). Экспериментальная часть содержит подробное описание схемы пиролиза, применяемый температурный режим и результаты пиролиза стандартного образца, в качестве которого был принят IFR 160000. Для применяемой методики пиролиза показаны метрологические параметры (точность, повторяемость, воспроизводимость). В работе приведены результаты сравнительных пиролитических исследований образцов нефтематеринской породы (доманика) и керогена, извлеченного из нее. Приведены пирограммы и масс-спектры исследованных образцов, а также основные пиролитические параметры, характеризующие долю свободных углеводородов в породе ( $S_1$ ), долю связанных углеводородов ( $S_2$ ) и максимальную температуру пиролиза ( $T_{max}$ ) керогена. На основании полученных данных сформулированы выводы об оценке нефтегенерационного потенциала и термической зрелости объектов исследования. Показано, что для керогена, по сравнению с нефтематеринской породой, происходит резкое уменьшение параметров  $S_1$  и  $S_2$ , а также увеличение параметра  $T_{max}$ . Кроме того, на представленной пиролитической системе можно снимать масс-спектры выделяющихся газов (продуктов пиролиза) с возможностью идентификации групп компонентов или отдельных соединений. В качестве примера рассмотрен состав серосодержащих соединений, которые образуются в результате пиролиза керогена, выделенного из пиритсодержащей нефтематеринской породы. Получены данные, показывающие, что проведение пиролиза горных пород на рассматриваемой пиролитической системе EGA/PY-3030D не уступает классическому пиролизу по определению параметров  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_{max}$ , а возможность снятия масс-спектров продуктов пиролиза позволяет значительно расширить круг возможностей данного оборудования.

**Ключевые слова:** пиролиз, нефтематеринские породы, пиро-ГХМС, термическая зрелость

**Для цитирования:** Чемоданов А.Е., Гареев Б.И., Баталин Г.А., Герасимов Р.С. (2019). Исследование доманиковых горных пород методом пиролитической газовой хроматомасс-спектрометрии. *Георесурсы*, 21(1), с. 71-76. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.71-76>

### Введение

Пиролиз в геохимии является важнейшим методом исследования горных пород. С момента его открытия, пиролитические исследования всегда применялись для оценки генерационного потенциала нефтематеринских пород и установления степени категенетического созревания органического вещества (Zhao et al., 2018).

Простейшим пиролизатором является система, состоящая из камеры сгорания и одного или нескольких детекторов исходящих газов. Во второй половине прошлого века во Французском Институте нефти под руководством Дж. Эспиталье, был разработан первый прибор типа Rock Eval. Самые первые приборы уже могли работать в двух циклах (пиролиз и окисление) и получили широкое применение в геохимии. В то же время в России уже применялся аналог французского прибора – пиролизатор «ГЕОХИ-2», созданный на базе хроматографа «Цвет-100» (Лопатин, Емец 1987).

В конце 90-х годов, применяемый долгое время пиролизатор Rock Eval 2, который работал в атмосфере гелия, был заменен на Rock Eval 6 VINCI (Франция), использующийся и по настоящее время. В Rock Eval 6

газом-носителем является более дешевый азот. На сегодняшний день компания VINCI предлагает несколько комплекций пиролизатора Rock Eval 6. Например, Rock-Eval 6 classic, оборудованный одним пламенно-ионизационным детектором, способен определять только параметры  $S_1$ ,  $S_2$  и  $T_{max}$  (Behar, Beaumont, Pentead, 2001).

Кроме инструментальных различий существует несколько вариантов самих пиролитических методов, применение которых зависит, в первую очередь, от характера исследуемого объекта. Главным образом, меняется температурная программа камеры пиролиза, а именно: температура, скорость и продолжительность нагрева. В работе (Romero-Sarmiento et al., 2015) показано, что для различных объектов целесообразно применять разные температурные режимы. Поэтому производители пиролизаторов обычно оставляют возможность создания пользовательской температурной программы, в то же время основные пиролитические методы (BulkRock, Reservoir и т.д.) уже заложены в прибор.

Помимо Франции, в других странах также разрабатывались и производились различные пиролитические системы. В качестве аналогов Rock Eval 6 в настоящее время можно назвать HAWK (Wildcat Technologies, США) и SRA (Weatherford Laboratories, США). Данные пиролизаторы имеют практически тот же принцип проведения анализа, как и Rock Eval 6, но также имеют свои преимущества и

\* Ответственный автор: Артем Евгеньевич Чемоданов  
E-mail: [chemodanov41659@mail.ru](mailto:chemodanov41659@mail.ru)

недостатки. Например, в пиролизаторах HAWK по умолчанию нагрев образца начинается с комнатной температуры, в связи с чем к пиролитическим показателям добавляется пик  $S_0$ , характеризующий количество сорбированных лёгких углеводородов  $C_1$ - $C_7$  (Козлова и др., 2017).

В Японии компанией Frontier Lab также разрабатываются пиролизаторы различных моделей, которые являются вполне применимыми для изучения геологических материалов, в том числе нефтематеринских пород. Целью настоящей работы является оценка возможностей пиролитического прибора, основанного на базе пиролитической ячейки EGA/PY-3030D (Frontier Lab, Япония) и обзор его применения при исследовании различных геологических объектов.

### Экспериментальная часть

**Объектами исследования** являются:

- образцы нефтематеринской породы образцов доломитовых отложений Бондюжской площади Камско-Кинельской системы прогибов Республики Татарстан;
- образцы керогена, извлеченного из нефтематеринской породы в соответствии с методикой, приведенной в ряде работ (Вахин и др., 2016; Vakhin et al., 2019).

**Пробоподготовка объектов пиролиза** включает измельчение образцов до размеров 0,2-0,25 мм и усреднение измельченных образцов, путем перемешивания.

**Применяемое оборудование и программное обеспечение.** Для пиролиза используется система для пиролитических исследований геологических объектов (Пиро-ГХ/МС), включающая (Рис. 1):

- пиролитическую ячейку Frontier Lab EGA/PY-3030D;
- хроматограф Agilent 7890B;
- масс-спектрометрический детектор Agilent 5977B.

Технология Пиро-ГХ/МС основана на пиролизе навески исследуемого образца в атмосфере инертного газа с последующим хроматографическим разделением (при необходимости) продуктов пиролиза и их идентификацией с помощью масс-селективного детектора. Главным элементом данной технологии является пиролитическая ячейка PY-3030D. Это многофункциональный инструмент для реализации нескольких аналитических методов с возможностью их комбинирования в одном эксперименте. PY-3030D позволяет имитировать работу системы для термоанализа, проводить исследование образца в режиме термодесорбции, одностадийного и много-стадийного пиролиза. С этой системой можно осуществлять пиролиз при повышенном давлении, проводить его в реакционной

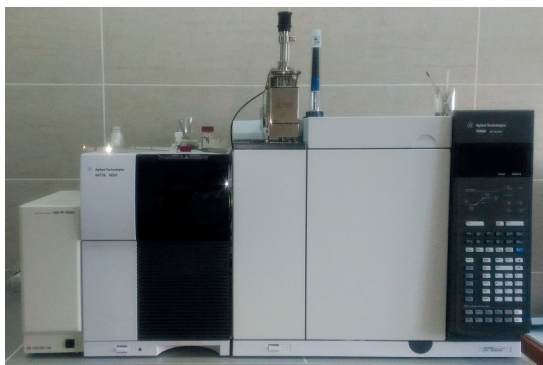


Рис.1. Система для пиролитических исследований геологических объектов

среде, а специальная модификация этого устройства превращает его в полноценный реактор.

Помимо геологических исследований данная технология применяется во многих других областях, например, изучение структуры полимеров, анализ пигментов и модификаторов, мониторинг вредных примесей в пластмассах и др. (подробная информация о приборе и методе Пиро-ГХМС на сайте производителя <https://frontier-lab.ru>).

Главные достоинства прибора – оптимальная конструкция (отсутствуют переходные линии, интерфейсы и т.д.), экспрессность (отсутствие пробоподготовки) в большинстве видов анализа, универсальность (можно прорабатывать различные режимы и варианты анализов), довольно понятный интерфейс программного обеспечения.

Общая схема пиролиза, применяемого в данной работе, представлена на рис. 2. Температурная программа пиролитической ячейки представлена на рис. 3:

I этап – изотерма при 300°C в течение 3,43 мин;

II этап – линейный подъем температуры от 300 до 650°C со скоростью 30°C/мин в течение 15,09 мин.

Представленная температурная программа применяется при выполнении измерений на приборе Rock-Eval 6 в режиме Bulk Rock. Однако при необходимости пиролитическая ячейка позволяет устанавливать любой температурный режим, с неограниченным количеством шагов и с максимальным пределом температуры – 1050°C. Это означает, что в зависимости от характера исследуемого объекта, прибор не только позволяет проводить все классические методы пиролиза, например, Bulk Rock, Reservoir, Shale Play, Pure Organic Matter и др. (Romero-Sarmiento et al., 2015), но и создавать собственные режимы.

На первом этапе происходит выделение из образца свободных углеводородов в поровом пространстве

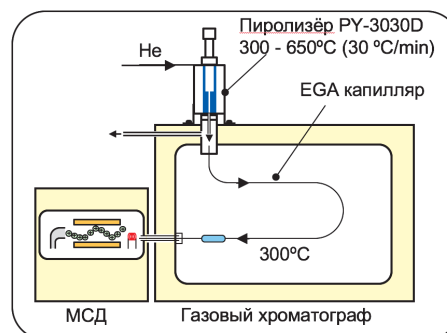


Рис. 2. Схема пиро-хроматографического комплекса в режиме анализа отходящих газов (EGA-MS)

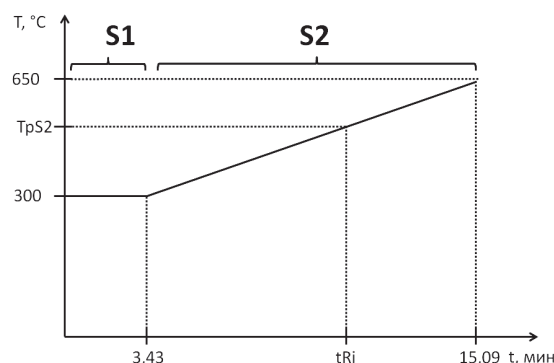


Рис. 3. Температурная программа пиролитической ячейки. Указаны временные интервалы регистрации пиков  $S_1$  и  $S_2$ .  $TpS_2$  – температура максимума пика  $S_2$ ,  $tRi$  – время максимума пика  $S_2$ .

породы. Их количество определяется с помощью масс-спектрометрического детектора Agilent 5977В и обозначается  $S_1$  (мг УВ/г породы).

На втором этапе определяется количество углеводородов, которые могут образоваться при полной реализации нефтематеринского потенциала горной породы. Это количество обозначается  $S_2$  и отражает остаточный генерационный потенциал породы, то есть ту ее часть, которая еще не успела превратиться в нефть и газ в ходе ее естественной эволюции. Кроме того, на втором этапе определяется параметр  $T_{max}$  – температура максимального выхода углеводородов при крекинге керогена.  $T_{max}$  является функцией температуры максимума пика  $S_2$ .

Пиролитическая система не оборудована хроматографической колонкой, вместо которой в термостате находится металлический капилляр. Капилляр исключает деление как свободных, так и связанных углеводородов на отдельные соединения, что позволяет получить отчетливые и симметричные пики  $S_1$  и  $S_2$ .

Результаты пиролитических исследований анализируются с помощью программного обеспечения Agilent MassHunter.

В качестве эталона для калибровки прибора и контроля точности измерений применяется стандартный образец нефтематеринской породы IFP 160000. Основные пиролитические показатели IFP 160000 приведены в табл. 1. Типичная пирограмма стандартного образца IFP 160000 приведена на рис. 4.

Методика проведения пиролиза на описанном оборудовании аттестована в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений». Свидетельство об аттестации выдано Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологической службы (г. Москва). Основные метрологические характеристики методики приведены в табл. 2. В качестве показателя точности приведены границы относительной погрешности, а показатели повторяемости и воспроизводимости представляют собой относительные среднеквадратичные отклонения. Метрологические показатели

Параметр	Значение, мг УВ/г породы	Допустимое отклонение, мг УВ/г породы
$S_1$	0,14	+/- 0,07
$S_2$	12,43	+/- 0,50
$T_{max}$	416	+/- 2

Табл. 1 Пиролитические характеристики стандартного образца IFP 160000

Измеряемая величина	Диапазон измерений, ед. изм.	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %
Массовая доля суммы свободных углеводородов ( $S_1$ ), мг/г	0,05 – 20	30-60	5-13	10-25
Массовая доля суммы нерастворимых органических веществ ( $S_2$ ), мг/г	1,0 -200	15-20	2-3	7-9
Температура крекинга ОВ ( $T_{max}$ ), °С	400 – 500	4	1	2

Табл. 2. Метрологические характеристики аттестованной методики пиролиза

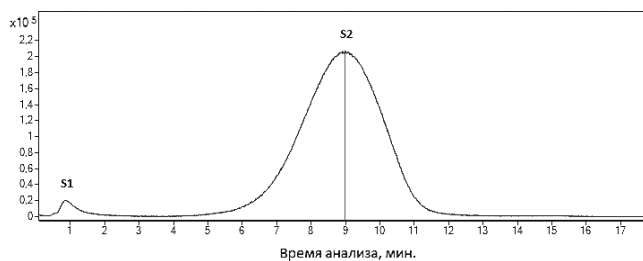


Рис. 4. Пирограмма стандартного образца IFP 160000

$S_1$  и  $S_2$  представлены в виде диапазонов значений, а не конкретных чисел ввиду очень широких диапазонов измерений, которым они соответствуют. Стоит отметить, что относительно высокая погрешность определения пика  $S_1$  в методике обуславливается широким диапазоном допустимого отклонения аттестованного значения  $S_1$  в стандарте IFP 160000 – 0,14+/-0,07, мг/г (Табл. 1).

По показателям  $S_1$ ,  $S_2$  определяется генерационный потенциал нефтематеринской породы, а по величине  $T_{max}$  – степень категенетического созревания органического вещества.

### Результаты и обсуждение

Результатом проведения одного пиролитического анализа является пирограмма – зависимость интенсивности выходного сигнала от времени анализа. В данном случае неуместно использовать термин «время выхода компонента», т.к. разделения на отдельные компоненты не происходит. Как известно, площадь хроматографического пика какого либо соединения (или группы соединений) прямо пропорциональна его массовому содержанию. Зная численные значения показателей  $S_1$  и  $S_2$  для стандартного образца IFP 160000, данные показатели определяются и в неизвестных образцах горных пород, при условии, что анализ проводится в одинаковых условиях. Немного сложнее обстоит дело с показателем  $T_{max}$ .

Как уже было сказано,  $T_{max}$  – это температура максимального выхода углеводородов при крекинге. По пирограмме определяется только время анализа, которое приходится на вершину пика  $S_2$ . Однако зная температурную программу пиролитической ячейки, которая является линейной в диапазоне 300-650, определяется температура максимума пика  $S_2$  из которой, в свою очередь, вычисляется  $T_{max}$ . На рисунке 5 приведены примеры пирограмм образцов доманиковых отложений Бондюжской площади Камско-Кинельской системы прогибов Республики Татарстан (Vakhin et al., 2018). Данные образцы были отобраны с одной скважины, но с различных глубин.

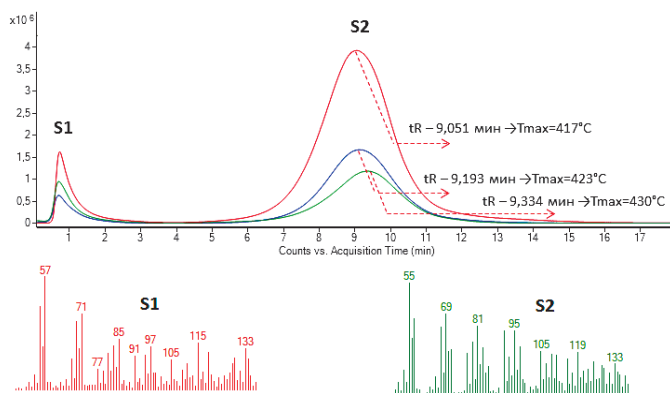


Рис. 5. Масс-спектры пиков  $S_1$  и  $S_2$  исследуемых образцов

Как видно из рисунка 5, вершина пика  $S_2$  смещается в правую сторону при увеличении степени катагенетической преобразованности породы. Указанное смещение обуславливается тем, что более зрелое органическое вещество породы требует более жестких условий термического разложения. Площадь пика  $S_2$ , в свою очередь, заметно уменьшается, что указывает на снижение нефтегенерационного потенциала органического вещества с увеличением его термической зрелости.

Описываемый метод пиролиза, помимо пирограмм, также позволяет определять масс-спектры образующихся соединений, регистрируемых масс-спектрометрическим детектором. Регистрация масс-спектров производится в диапазоне от 45 до 300 а.е.м. Начало диапазона определяется необходимостью исключения влияния  $\text{CO}_2$  на общий сигнал углеводородов.

Состав продуктов пиролиза может отличаться в зависимости от температуры нагрева. В нижней части рис. 5 приведены масс-спектры в вершинах пиков  $S_1$  и  $S_2$ . Как можно видеть, в продуктах низкотемпературного пиролиза образцов преобладают насыщенные углеводороды (алканы и изоалканы), для которых характерны массовые числа 57, 71, 85 и т.д. Для пика  $S_2$  заметно увеличение соединений с массовыми числами 55, 69, 83 и т.д., которые соответствуют нафтеновым углеводородам.

Ниже приведены данные пиролиза керогена, выделенного из образца доломитовых отложений Бондюжской площади Республики Татарстан. Кероген выделялся по методике, приведенной в работе (Vakhin et al., 2019), без стадии выделения пирита, входящего в состав его минеральной составляющей. В данном случае, содержащийся в образце пирит (его присутствие подтверждается рентгенофазовым анализом) влияет на состав продуктов как низкотемпературного, так и высокотемпературного пиролиза.

На хроматограмме (Рис. 6) появляются дополнительные пики на времени анализа на первой и двенадцатой минутах с максимумами при температурах 230 и 560°C, соответственно. Масс-детектор регистрирует несколько интенсивных ионов с  $m/z$  48, 60, 64, 76. Эти ионы показывают присутствие в продуктах низкотемпературного и высокотемпературного пиролиза соединений  $\text{SO}_2$  ( $m/z$  48 и 60),  $\text{COS}$  ( $m/z$  60) и  $\text{CS}_2$  ( $m/z$  76)  $m/z$ . При этом оксид серы – в обоих случаях. Их относительное содержание в выделяющихся газах можно легко установить, применяя метод внешнего стандарта в режиме SIM. Кроме того, при

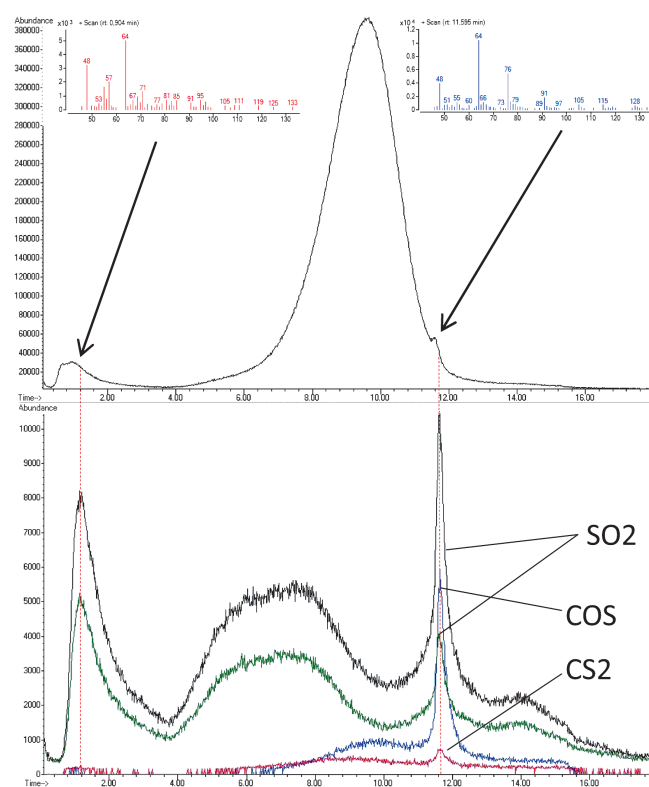


Рис. 6. Появление серосодержащих соединений на хроматограмме образцов

создании метода хроматографирования можно вообще исключить запись этих ионов, что позволит получить более точную картину пиролиза. Отсюда следует, что содержание в горных породах серосодержащих минералов может существенно влиять на результаты пиролитических исследований.

На рис. 7 приведены пирограммы образца доломита и выделенного из него образца керогена. На пирограмме заметно практически полное исчезновение пика  $S_1$ , а также значительное уменьшение пика  $S_2$ . При этом положение вершины пика  $S_2$  незначительно смещается влево. Пиролитические характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 3.

Уменьшение параметров  $S_1$  и  $S_2$  в керогене обусловлены тем, что часть углеводородов нефтематеринской породы удаляются в результате экстракции, которая является одним из этапов процесса извлечения керогена из породы. Небольшое увеличение показателя  $T_{\max}$ , вероятно, обусловлено увеличением доли нерастворимой части органического вещества в связанных углеводородах.

Как уже было сказано,  $S_1$ ,  $S_2$  определяют генерационный потенциал нефтематеринской породы, а  $T_{\max}$  – степень катагенетического созревания органического вещества. В таблицах 4 и 5 (Тиссо, Вельте, 1981) показано, каким образом показатели данных параметров связаны с генерационным потенциалом.

На основании данных таблиц 3, 4, 5 можно сделать вывод, что генерационный образец исследуемого образца доломита является отличным как по показателю  $S_1$ , так и по  $S_2$ .

Для более точных корреляций необходимо использовать также содержание общего органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в исследуемых образцах. На описываемом в статье приборе вполне возможно измерять этот показатель, однако при этом необходимо изменять газовую схему

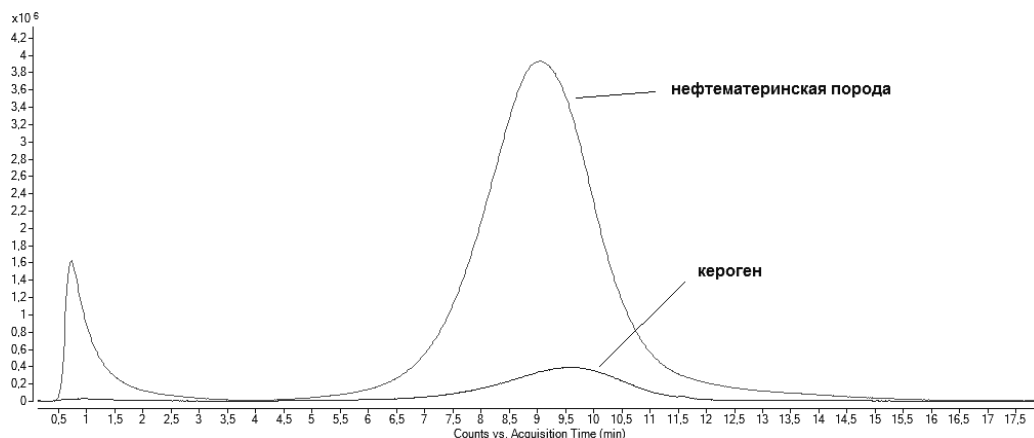


Рис. 7. Пирограммы образцов нефтематеринской породы и керогена

Образец	S <sub>1</sub> , мг УВ/г породы	S <sub>2</sub> , мг УВ/г породы	T <sub>max</sub> , °C
Нефтематеринская порода	15,39	173,04	416
Кероген	0,36	17,31	435

Табл. 3. Результаты пиролитических исследований образцов

Генерационный потенциал нефтематеринской породы	Пиролитические показатели, мг УВ/г породы	
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
Бедные	<0,5	<2,5
Удовлетворительные	0,5-1,0	2,5-5
Хорошие	1-2	5-10
Очень хорошие	2-4	10-20
Отличные	>4	>20

Табл. 4. Зависимость генерационного потенциала породы от показателей S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>

Степень созревания органического вещества	T <sub>max</sub> , °C	Характер продуктов генерации	
Незрелое	<435	тяжелые нефти	
Зрелое	ранней зрелости	435-445	нефти
	пик нефтегенерации	445-450	нефти
	поздней зрелости	450-470	легкие нефти
Сверхзрелое	>470	газы	

Табл. 5. Зависимость зрелости органического вещества пород от величины T<sub>max</sub>

пиролизатора перед каждой серией образцов. В связи с этим, более целесообразным решением будет проводить измерение C<sub>орг</sub> на элементном CHN-анализаторе после предварительного удаления карбонатов из исследуемого образца. В любом случае, показатель C<sub>орг</sub> обычно напрямую связан с показателями S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>.

Таким образом, можно сформулировать основные преимущества использования представленной пиролитической системы. Во-первых, в настоящей работе показано определение пиролитических параметров S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> и T<sub>max</sub> с одновременным снятием масс-спектров выделяющихся газов (продуктов пиролиза) с возможностью идентификации групп компонентов или отдельных соединений. Во-вторых, конструкция данного прибора позволяет заменить металлический капилляр на хроматографическую колонку, что дает возможность разложить пики S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> на составляющие компоненты с дальнейшей

идентификацией соединений. В третьих, определяя состав продуктов пиролиза в зависимости от температуры и времени можно изучать кинетику химических реакций преобразования органического вещества. Такая совокупность преимуществ позволяет применять данный прибор для решения широкого спектра научных задач, характерных для геохимических лабораторий.

### Благодарности

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Авторы выражают признательность профессору, д. хим. н. Каюковой Галине Петровне за помощь в подготовке и написании статьи.

### Литература

- Вахин А.В., Онищенко Я.В., Чемоданов А.Е., Ситдикова Л.М., Нургалиев Д.К. (2016). Термическое преобразование битумоида домашиковых отложений татарстана. *Нефтяное хозяйство*, 10, с. 32-34.
- Козлова Е.В., Спасенных М.Ю., Калмыков Г.А., Гутман И.С., Потемкин Г.Н., Алексеев А.Д. (2017). Баланс углеводородных соединений нефтяного ряда в пиролизуемом органическом веществе баженовской свиты. *Нефтяное хозяйство*, 3, с. 18-21. DOI: <http://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-3-18-21>
- Лопатин Н.В., Емец Т.П. (1987). Пиролиз в нефтегазовой геохимии. Москва: Наука, 144 с.
- Тиссо Б. Вельте Д. (1981). Образование и распространение нефти. Москва: Мир, 501 с.
- Behar F., Beaumont V., Penteado H.L. De B. (2001). Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), pp. 111-134. DOI: <http://doi.org/10.2516/ogst.2001013>
- Romero-Sarmiento M.-F., Pillot D., Letort G., Lamoureux-Var V., Beaumont V., Huc A.Y., Garcia B. (2015). New Rock-Eval Method for Characterization of Unconventional Shale Resource Systems. *Oil and Gas Science and Technology*, 71(37), pp. 1-9. <http://doi.org/10.2516/ogst.2015007>
- Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Aliev F.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Sitnov S.A., Chemodanov A.E., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. (2018). Aquathermolysis of Heavy Oil in Reservoir Conditions with the Use of Oil-Soluble Catalysts: Part II – Changes in Composition of Aromatic Hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), pp. 1850-1856. DOI: <http://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>
- Vakhin A.V., Onishchenko Y.V., Chemodanov A.E., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Nazimov N.A., Sharifullin A.V. (2019). The Composition of Aromatic Destruction Products of Domanic Kerogen after Aquathermolysis. *Petroleum Science and Technology*, 37(4), pp. 390-395. DOI: <http://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760>
- Zhao X., Zhou L., Pu X., Jiang W., Jin F., Xiao D., Han W., Zhang W., Shi Z., Li Y. (2018). Hydrocarbon-Generating Potential of the Upper Paleozoic Section of the Huanghua Depression, Bohai Bay Basin, China. *Energy & Fuels* 32(12), pp. 12351-12364. DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03159>

## Сведения об авторах

Арте́м Евге́ньевич Че́моданов – главный инженер проекта НИЦ «ГеоЛаб», Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Була́т Ире́кович Га́реев – главный инженер проекта НИЦ «ГеоЛаб», Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Гео́ргий Алекса́ндрович Ба́талин – инженер-проектировщик, НИЦ «ГеоЛаб», Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Рома́н Серге́евич Ге́расимов – специалист по продукции, Frontier Laboratories Ltd. 4-16-20 Сайкон, Корияма, Фукусима, 963-8862, Япония

Статья поступила в редакцию 17.02.2018;  
Принята к публикации 07.03.2019; Опубликовано 30.03.2019

IN ENGLISH

## Research of domanic source rock by pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry method

A.E. Chemodanov<sup>1\*</sup>, B.I. Gareev<sup>1</sup>, G.A. Batalin<sup>1</sup>, R.S. Gerasimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Frontier Laboratories Ltd., Koriyama, Japan

\*Corresponding author: Artem E. Chemodanov, e-mail: chemodanov41659@mail.ru

**Abstract.** We applied new novel approach based on pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry technology (Py-GCMS) developed by Frontier Lab company (Japan) in order to get the same data as it can be acquired by using conventional core analyzer. Experimental part describes the detailed measurement procedure, temperature program and outcomes acquired by using IFP 160000 as a standard sample. We have managed to demonstrate accuracy and reproducibility of tests for the domanic source rock samples and its kerogen extracted respectively. In results of this analytical challenge we were able to get pyrograms providing the S<sub>1</sub> (free hydrocarbons), S<sub>2</sub> (potential hydrocarbons), T<sub>max</sub> (temperature at which the maximum rate of hydrocarbon generation is reached) information with level of confidence we usually could see doing conventional core analyzer tests. Some important conclusions regarding petroleum generation and thermal maturity have been made. S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> significantly decrease for kerogen samples with T<sub>max</sub> growth at the same time. Moreover mass spectra data of core samples pyrolyzates can be collected easily to detect certain groups of compounds. Sulfur-containing compounds temperature extracted by Py-GCMS can be measured for example. Py-GCMS technology fully comply with mainstream analytical protocol for whole-rock or kerogen analysis and even more, Py-GCMS has a lot of advantages against conventional approach providing us additional valuable information about a sample.

**Keywords:** pyrolysis, source rock, Py-GCMS, Bulk Rock, thermal maturity

### Acknowledgements

The authors are grateful to the Doctor of Chemical Sciences, Professor Galina P. Kayukova for help in preparing and writing an article.

The studies were carried out using the funds of subsidies allocated to Kazan Federal University as part of the State Program to improve the competitiveness of the Kazan Federal University among the world's leading research and education centers.

**Recommended citation:** Chemodanov A.E., Gareev B.I., Batalin G.A., Gerasimov R.S. (2019). Research of domanic source rock by pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry method. *Georesursy = Georesources*, 21(1), pp. 71-76. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.71-76>

### References

Behar F., Beaumont V., Penteado H.L. De B. (2001). Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), pp. 111-134. DOI: <http://doi.org/10.2516/ogst:2001013>  
Kozlova, E.V., Spasennykh M.Yu., Kalmykov G.A., Gutman I.S., Potemkin G.N., Alekseev A.D. (2017). Balance of the Petroleum Hydrocarbon

Compounds in Pyrolyzed Organic Matter of the Bazhenov Formation. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil Industry*, 3, pp. 18-21. DOI: <http://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-3-18-21> (In Russ.)

Lopatin, N.V., Emets T.P. (1987). *Piroliz v neftegazovoy geokhimii* [Pyrolysis in oil and gas geochemistry]. Moscow: Nauka, 144 p. (In Russ.)

Romero-Sarmiento M.-F., Pillot D., Letort G., Lamoureux-Var V., Beaumont V., Huc A.Y., Garcia B. (2015). New Rock-Eval Method for Characterization of Unconventional Shale Resource Systems. *Oil and Gas Science and Technology*, 71(37), pp. 1-9. <http://doi.org/10.2516/ogst/2015007>

Tisso, B. Velte D. (1981). *Образование и распространение нефти* [The formation and distribution of oil]. Moscow: Mir, 501 p. (In Russ.)

Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Aliev F.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Sitnov S.A., Chemodanov A.E., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. (2018). Aquathermolysis of Heavy Oil in Reservoir Conditions with the Use of Oil-Soluble Catalysts: Part II – Changes in Composition of Aromatic Hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), pp. 1850-1856. DOI: <http://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>

Vakhin, A.V., Onishchenko Y.V., Chemodanov A.E., Sitdikova L.M., Nurgaliev D. K. (2016). Thermal Transformation of Bitumoid of Domanic Formations of Tatarstan. *Neftyanoe Khozyaystvo = Oil Industry*, 10, pp. 32-34. (In Russ.)

Vakhin A.V., Onishchenko Y.V., Chemodanov A.E., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Nazimov N.A., Shariullin A.V. (2019). The Composition of Aromatic Destruction Products of Domanic Shale Kerogen after Aquathermolysis. *Petroleum Science and Technology*, 37(4), pp. 390-395. DOI: <http://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760>

Zhao X., Zhou L., Pu X., Jiang W., Jin F., Xiao D., Han W., Zhang W., Shi Z., Li Y. (2018). Hydrocarbon-Generating Potential of the Upper Paleozoic Section of the Huanghua Depression, Bohai Bay Basin, China. *Energy & Fuels*, 32(12), pp. 12351-12364. DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03159>

### About the Authors

Artem E. Chemodanov – Chief Project Engineer, R&D Center “GeoLab”, Kazan Federal University 4/5, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Bulat I. Gareev – Chief Project Engineer, R&D Center “GeoLab”, Kazan Federal University 4/5, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Georgy A. Batalin – Design Engineer, R&D Center “GeoLab”, Kazan Federal University 4/5, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Roman S. Gerasimov – Product Manager Frontier Laboratories Ltd. 4-16-20, Saikon, Koriyama, Fukushima, 963-8862, Japan

Manuscript received 17 February 2018;

Accepted 07 March 2019;

Published 30 March 2019