

УДК 550.4.02

К ВОПРОСУ О ПОГРЕШНОСТЯХ МЕТОДА ROCK-EVAL**¹Кашапов Р.С., ^{1,2}Гончаров И.В., ¹Самойленко В.В., ¹Обласов Н.В., ¹Трушков П.В.**¹ОАО «ТомскНИПИнефть», Томск, e-mail: GoncharovIV@nipineft.tomsk.ru;²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

В соответствие с требованиями нормативных документов РМГ 61-2010 и ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002 проведена оценка показателей качества результатов исследования при определении основных пиролитических параметров осадочных пород (S_1 , S_2 , T_{max} , ТОС). Под оцениваемыми показателями качества подразумевают повторяемость, внутрилабораторную прецизионность, правильность и точность. Исследования проводились на приборе Rock-Eval 6 Turbo в цикле Bulk Rock. Для каждого пиролитического параметра на основе его графических зависимостей от значений показателей качества результатов анализа был выделен свой диапазон измерений. Каждому диапазону были приспаны максимальные значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, выраженные в относительных процентах. На основе сопоставления показателей точности для стандарта французского института нефти IFP 160000 и сопоставления значений интенсивности сигнала с показателем точности для основных пиролитических параметров даны рекомендации, позволяющие повысить качество исследований, проводимых на приборе Rock-Eval 6 Turbo.

Ключевые слова: нефтематеринская порода, пиролиз, Rock-Eval, погрешность, Западная Сибирь**ACCURACY OF ROCK-EVAL METHOD****¹Kashapov R.S., ^{1,2}Goncharov I.V., ¹Samoylenko V.V., ¹Oblasov N.V., ¹Trushkov P.V.**¹JSC «TomskNIPIneft», Tomsk, e-mail: GoncharovIV@nipineft.tomsk.ru;²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

In accordance with the requirements of regulations RMG 61-2010 and GOST R ISO 5725-1÷6-2002 measurement errors of research results in the determination of the basic parameters of pyrolytic sedimentary rocks (S_1 , S_2 , T_{max} , TOC) were assessed. The measurement errors are repeatability, laboratory precision, trueness and accuracy. The research was carried out with the Rock-Eval 6 Turbo cycle Bulk Rock. For each pyrolytic parameter was determined a range of measurements, based on its graphics depending of the values of measurement errors. The maximum values of repeatability, laboratory precision and accuracy, represented in relative percentage, were assigned for each range. Basing on a comparison of measurement errors of the standard of the French Petroleum Institute IFP 160000 and comparing the values of the signal intensity with the accuracy rate for the basic pyrolytic parameters, recommendations were obtained, which improve the quality of research carried out with the Rock-Eval 6 Turbo.

Keywords: source rock, pyrolysis, Rock-Eval, accuracy, West Siberia

Метод пиролиза керна в инертной атмосфере, предложенный Дж. Эспиталье в 1973 году, сегодня получил широкое распространение и является неотъемлемой частью большинства геохимических исследований. Прибор, выпущенный для реализации данного метода, получил название Rock-Eval (от английского Rock – порода и Evaluation – оценка), он особенно незаменим при оценке перспектив нефтегазоносности территорий [2, 4]. Все современные программные комплексы по моделированию термической эволюции осадочных бассейнов предполагают обязательное наличие информации, полученной этим методом. Как любые экспериментальные данные, результаты, полученные методом пиролиза, имеют определенную погрешность, которую необходимо учитывать при выполнении анализов и интерпретации результатов. Особенно нужно быть внимательным при использовании данных, полученных на приборах разных фирм или модификаций одного и того же прибора. Так, на приборах Rock-Eval 2 и Rock-Eval 6 различное расположение термопары влияет на точность определения температуры тигля. Также Rock-Eval 2 существенно занижает значения

массовой концентрации органического углерода для высокообогащенных пород, углей и горючих сланцев. С осторожностью следует пользоваться результатами разных лабораторий, полученными на одной модификации прибора. И даже, если весь материал получен в одной лаборатории на одном приборе, нужно быть уверенным в его качестве, постоянно контролировать метрологические характеристики прибора. Только в этом случае материалами, полученными в течение длительного времени, можно пользоваться при их обобщении. К сожалению, в инструкции по эксплуатации прибора этот вопрос освещен весьма скупо. В связи с этим методической стороне пиролиза должно уделяться особое внимание, так как единство измерений является одним из важнейших условий эффективности использования полученных экспериментальных данных.

В настоящее время нормативными документами, регламентирующими оценку показателей качества методик количественного химического анализа, являются РМГ 61-2010 [3] и ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002 [1]. Согласно этим документам оцениваемыми показателями качества любого метода коли-

чественного химического анализа являются показатели прецизионности (повторяемость, воспроизводимость или внутрилабораторная прецизионность), правильности и точности. Прецизионность – степень близости друг к другу результатов измерений, полученных в условиях вариации всех факторов, формирующих разброс результатов (различное время, лаборатории, операторы и т.д.). Под повторяемостью понимают степень близости друг к другу результатов измерений, полученных одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний (образцах пород), в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени. Внутрилабораторная прецизионность – прецизионность, полученная в одной лаборатории. Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению. Если разность между средним значением и опорным достаточно мала, то оценку смещения принимают равной нулю, в противном случае, может потребоваться введение поправки на результаты анализа. Точность – степень близости результата измерений к принятому опорному значению. Именно эта характеристика указывается при оформлении результатов измерений. Опорное значение – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения (например, аттестованное значение стандартного образца).

Цель работы

Цель работы – оценить внутрилабораторные погрешности при определении основных параметров осадочных пород на приборе Rock-Eval 6 Turbo (цикл Bulk Rock) в соответствии с [1, 3]. Под определяемыми параметрами осадочных пород подразумеваются:

– S_1 – количество свободных углеводородов в поровом пространстве породы, термодесорбирующихся при температуре 300 °C (мг УВ/г породы);

– S_2 – остаточный генерационный потенциал осадочной породы, то есть та ее часть, которая еще не успела превратиться в нефть и газ в ходе ее естественной эволюции (мг УВ/г породы);

– T_{max} – температура максимума пика S_2 (°C);

– TOC (total organic carbon) – массовая концентрация органического углерода в породе (% масс.).

Материалы и методы исследования

При планировании эксперимента были учтены основные факторы, которые могут влиять на результаты анализов. Так, неправильное или очень длительное хранение образцов пород может привести к уменьшению содержания легких углеводородов (S_1). Параметр T_{max} в значительной степени чувствителен к размеру зерна породы, а масса пород для анализа и качество тиглей могут оказать влияние на S_1 , S_2 и TOC [5]. Также важно отметить, что для пород с генерационным потенциалом (S_2) около 0.1 мг УВ/г породы T_{max} может определяться со значительной погрешностью. Нижний предел определения количества для S_2 , согласно инструкции по эксплуатации прибора, составляет 0.1 мг УВ/г породы [6]. Высокое содержание карбонатов, особенно с низкой температурой разложения, может существенно исказить результаты пиролиза. С другой стороны, необходимо было подобрать образцы с различными значениями пиролитических параметров, чтобы по результатам анализа, можно было охарактеризовать погрешности их измерения в достаточно широких диапазонах.

С учетом всего вышесказанного, для проведения пиролиза из скважин, расположенных на территории Западной Сибири, было отобрано 13 образцов керн из юрско-мелового разреза. Все они представляли собой куски аргиллитов или алевролитов массой от 20 до 50 г. В результате дробления и просеивания через сито для каждой породы была получена гранулометрическая фракция с размерами частиц 0.25 мм и менее.

Исследования выполнялись на пиролизаторе Rock-Eval 6 Turbo в цикле Bulk Rock, температурный режим которого представлен в табл. 1. В соответствии с рекомендациями [1,3] в течение 4 месяцев для каждого образца было выполнено 15 серий по 2 параллельных измерения, т.е. по одной серии в неделю. Совместно с подготовленными образцами анализировался и стандартный образец французского института нефти IFR160000. Чтобы избежать перегрузки пламенно-ионизационного детектора при анализе пород с высоким генерационным потенциалом (S_2), в соответствии с рекомендациями [5,6], масса навески для анализа обычно составляла (20–40) мг. Параллельные пробы анализировались последовательно в одинаковых условиях. Также раз в две недели проводилась юстировка пламенно-ионизационного детектора, термопары и инфракрасных ячеек. В работе принимали участие 2 оператора. Таким образом, для каждого образца было получено 15 результатов измерений пиролитических параметров.

Таблица 1

Профиль температуры для цикла Bulk Rock

Стадия	Начальная температура, °C	Конечная температура, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Выдержка при начальной температуре, мин	Выдержка при конечной температуре, мин
Пиролиз	300	650	25	3	0
Окисление	300	850	20	1	5

Результаты исследования и их обсуждение

Результатом обработки экспериментальных данных в соответствии с пунктами 5.2-5.5 и приложением «К» РМГ 61-2010 [3] стали табл. 2, 3, а также функциональные зависимости приведенные ниже:

для показателя повторяемости (σ_r)

$$S_1 \sigma_r = 0,027 \times S_1 + 0,027 \quad r^* = 0,69 \quad (1)$$

$$S_2 \sigma_r = 0,028 \times S_2 - 0,138 \quad r^* = 0,98 \quad (2)$$

$$\text{ТОС } \sigma_r = 0,014 \times \text{ТОС} + 0,012 \quad r^* = 0,88 \quad (3)$$

для показателя внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{\text{Рл}}$)

$$S_1 \sigma_{\text{Рл}} = 0,054 \times S_1 + 0,025 \quad r^* = 0,89 \quad (4)$$

$$S_2 \sigma_{\text{Рл}} = 0,057 \times S_2 - 0,394 \quad r^* = 0,97 \quad (5)$$

$$\text{ТОС } \sigma_{\text{Рл}} = 0,027 \times \text{ТОС} - 0,010 \quad r^* = 0,88 \quad (6)$$

для показателя точности ($\Delta_{\text{л}}$)

$$S_1 \Delta_{\text{л}} = 0,107 \times S_1 + 0,050 \quad r^* = 0,89 \quad (7)$$

$$S_2 \Delta_{\text{л}} = 0,111 \times S_2 - 0,771 \quad r^* = 0,97 \quad (8)$$

$$\text{ТОС } \Delta_{\text{л}} = 0,053 \times \text{ТОС} - 0,020 \quad r^* = 0,88 \quad (9)$$

где r^* – коэффициент корреляции.

Для T_{max} зависимости установить не удалось, по той причине, что показатели качества являются почти постоянными в диапазоне температур от 410 до 460 °С.

Расчет показателя правильности был выполнен только для стандартного образца французского института нефти IFP160000 и показал, что оценка смещения – Θ_m незначима на фоне случайного разброса и может быть принята равной нулю (табл. 2).

Однако, при расчете показателей качества по уравнениям, приведенным выше, получаются значения, которые значительно отличаются от значений, полученных в ходе эксперимента. Например, для показателя повторяемости при S_2 равном 2,37 мг УВ/г породы по (2) получаем $\sigma_r = 0,028 \times 2,37 - 0,138 = -0,072$ мг УВ/г породы. Поэтому было принято решение по каждому пиролитическому параметру выбрать диапазон измерений и приписать ему максимальные значения показателей качества, выраженные в относительных процентах. Выделение диапазонов измерений определяемых пиролитических параметров осуществлялось на основе их графических зависимостей от показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, представленных на рис. 1.

Из табл. 3 и рис. 1 видно, что значения параметра S_1 менее 0,15 мг УВ/г породы соответствуют максимальные значения погрешностей (отмечены красным цветом). Тоже наблюдается для значений параметров S_2 менее 0,50 мг УВ/г породы и ТОС менее 0,5 % масс. Такие высокие значения погрешностей являются не приемлемыми, и поэтому значения пиролитических параметров, которые им соответствуют, не должны входить в диапазон измерений. Таким образом, параметру S_1 по полученным экспериментальным данным можно приписать значения погрешностей в диапазоне от 0,5 до 10,0 мг УВ/г породы; для S_2 – 1,0 до 200,0 мг УВ/г породы; для ТОС – 1,0 до 30,0 % масс. Каждому показателю было присвоено наибольшее значение погрешности в диапазоне. Так, для показателя повторяемости параметра S_1 получаем 10%, внутрилабораторной прецизионности 13% и точности 25%; S_2 – 6%, 9% и 18%; ТОС – 4%, 5% и 10% соответственно (табл. 4).

Таблица 2

Оценка показателя правильности для стандартного образца (IFP160000)

Параметр	X_{cp}	Аттестованное значение	Погрешность аттестованного значения	Θ_m	Значение t-критерия	Табличное значение t-критерия	Вывод о значимости Θ_m	$\sigma_{\text{сл}}$	$\Delta_{\text{сл}}$
S_1	0,155	0,140	0,070	0,015	0,37	2,15	не значима	0,041	0,079
S_2	12,515	12,430	0,500	0,085	0,27	2,15	не значима	0,311	0,610
T_{max}	415,90	416,00	2,00	0,10	0,08	2,15	не значима	1,180	2,314
ТОС	3,247	3,280	0,140	0,033	0,41	2,15	не значима	0,082	0,161

Примечание. X_{cp} – среднее значение результатов измерений; Θ_m – значение смещения; $\sigma_{\text{сл}}$ – среднее квадратическое отклонение (СКО) внутрилабораторной правильности; $\Delta_{\text{сл}}$ – значение показателя правильности.

Таблица 3

Результаты оценки показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности

Образец	S ₁				S ₂			
	X _{ср}	σ _{г.отн.}	σ _{Рл.отн.}	δ _л	X _{ср}	σ _{г.отн.}	σ _{Рл.отн.}	δ _л
	мгУВ/г	%	%	%	мгУВ/г	%	%	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,40	3,68	6,09	11,93	2,37	3,48	7,58	14,86
2	0,83	2,03	7,10	13,91	4,58	4,27	7,25	14,22
3	0,05	16,25	23,19	45,46	0,22	8,31	13,28	26,03
4	0,12	5,27	14,91	29,21	1,57	2,76	6,13	12,01
5	4,85	7,79	10,54	20,65	68,96	1,55	2,73	5,36
6	6,34	1,42	3,80	7,45	22,04	1,13	2,28	4,47
7	6,60	1,20	4,00	7,85	13,21	1,43	2,35	4,61
8	0,47	6,36	9,42	18,46	8,02	5,96	8,75	17,15
9	2,76	4,21	5,35	10,50	85,66	1,96	3,19	6,25
10	1,21	4,16	6,56	12,86	3,92	4,05	5,41	10,59
11	0,04	17,53	22,51	44,12	0,47	5,86	10,61	20,79
12	2,32	9,98	12,60	24,70	45,75	1,51	2,74	5,38
13	9,83	3,05	6,05	11,85	228,88	2,95	6,06	11,88
14*	0,16	6,56	9,52	18,65	12,52	2,48	4,36	8,55

Окончание табл. 3

T _{max}				ТОС			
X _{ср}	σ _г	σ _{Рл}	Δ _л	X _{ср}	σ _{г.отн.}	σ _{Рл.отн.}	δ _л
°С	°С	°С	°С	% масс.	%	%	%
10	11	12	13	14	15	16	17
436,43	1,14	1,65	3,23	1,46	3,21	3,56	6,99
439,20	1,18	1,43	2,80	2,04	3,71	4,62	9,06
435,67	1,88	2,43	4,75	0,22	20,17	23,93	46,90
433,47	1,07	1,39	2,72	2,04	2,26	3,59	7,04
425,77	1,00	1,61	3,16	10,07	2,00	2,54	4,99
453,30	0,78	1,24	2,42	12,59	0,78	1,08	2,11
445,27	1,00	1,30	2,55	11,41	0,75	1,53	3,00
429,07	1,03	1,49	2,91	1,38	3,51	4,92	9,64
426,07	1,27	1,84	3,60	21,71	0,89	1,54	3,01
438,03	1,05	1,41	2,75	1,16	3,22	4,18	8,20
430,20	0,86	1,37	2,68	0,43	10,40	13,03	25,54
430,90	1,14	1,38	2,71	6,58	1,65	2,30	4,51
435,27	1,21	1,64	3,21	29,50	1,98	3,66	7,18
415,90	0,80	1,24	2,43	3,25	1,12	2,04	4,00

Примечание. X_{ср} – среднее значение результатов измерений; σ_{г.отн.} – относительное СКО повторяемости; σ_{Рл.отн.} – относительное СКО внутрилабораторной прецизионности; δ_л – относительное значение показателя точности; σ_г – СКО повторяемости; σ_{Рл} – СКО внутрилабораторной прецизионности; Δ_л – значение показателя точности; *- стандартный образец французского института нефти IFP160000.

Параметр T_{max} характеризует температуру максимума пика S₂, поэтому в случае, если S₂ близок к 0,1 мг УВ/г породы, то этот параметр может определяться некорректно или не определяться вовсе. Соответственно, погрешность определения параметра T_{max} может значительно варь-

ровать при низких значениях S₂. Практика показывает, что для значений S₂ более 1,0 мг УВ/г породы параметр T_{max} определяется достаточно точно. Поэтому допустимо исключить значение T_{max} отмеченное красным цветом на рис. 1, для которого S₂ равно 0.215 мг УВ/г породы. Таким об-

разом, данному параметру по полученным экспериментальным данным можно приписать значения погрешностей в диапазоне от 410 до 460 °С при условии, что $S_2 \geq 1$ мг УВ/г породы. Также отметим, что параметр T_{\max} измеряется термопарой с точностью до 1 °С. Поскольку каждому показателю присваиваем наибольшее значение, то для показателя повторяемости получаем 2 °С, внутрилабораторной прецизионности 2 °С и точности 4 °С (табл. 4).

Отдельного внимания заслуживает сравнение показателей точности, рассчитанных для стандартного образца французского института нефти IFR160000 и приведенных в сертификате на него (табл. 5). Если для параметров S_1 , T_{\max} и ТОС рассчитанные значения этого показателя близки или даже меньше аттестованных значений (значений, указанных в сертификате), то для параметра S_2 рассчитанное значение в два раза больше, что не является ошибкой, но требует пояснения.

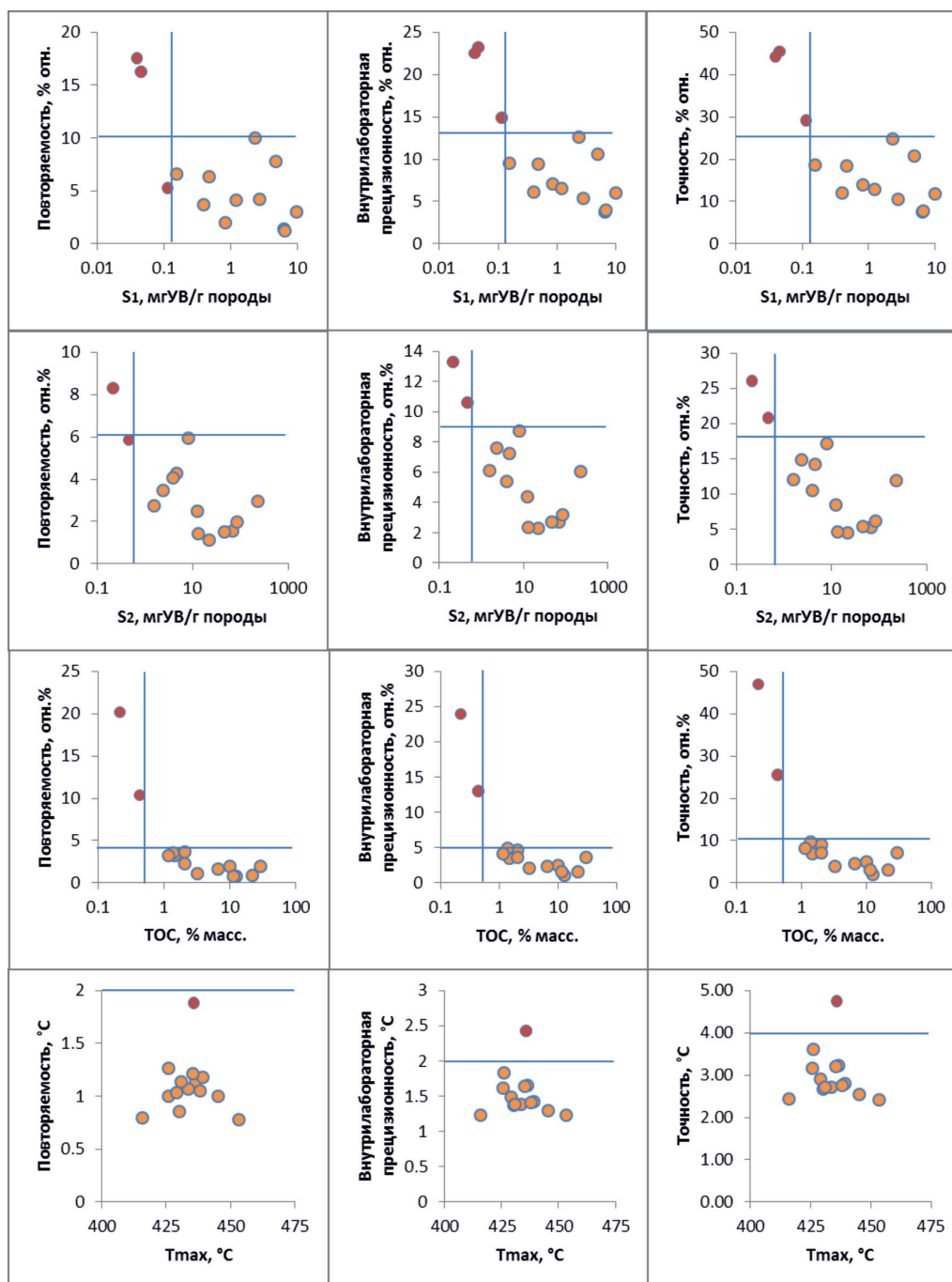


Рис. 1. Выделение диапазонов измерений определяемых пиролитических параметров

Таблица 4

Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Определяемый параметр	Диапазон измерений	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гл.отн}}$	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{Рл.отн}}$	Показатель точности, $\delta_{\text{л}}$
S_1	(0,5–10,0) мг УВ/г породы	10%	13%	25%
S_2	(1,0–200,0) мг УВ/г породы	6%	9%	18%
ТОС	(1,0–30,0)% масс,	4%	5%	10%
Определяемый параметр	Диапазон измерений	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гл}}$	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{Рл}}$	Показатель точности, $\Delta_{\text{л}}$
T_{max}	(410–460)°С при $S_2 \geq 1,0$ мг УВ/г породы	2°С	2°С	4°С

Таблица 5

Сопоставление показателей точности для стандарта французского института нефти IFP160000

Определяемый параметр для стандарта IFP160000	Значение, указанное в сертификате	Показатель точности, указанный в сертификате	Рассчитанное по результатам эксперимента значение	Рассчитанный показатель точности
S_1	0,14 мгУВ/г породы	$\pm 0,07$ мг УВ/г породы	0,16 мг УВ/г породы	$\pm 0,03$ мг УВ/г породы
S_2	12,43 мг УВ/г породы	$\pm 0,50$ мг УВ/г породы	12,52 мг УВ/г породы	$\pm 1,07$ мг УВ/г породы
T_{max}	416°С	$\pm 2,00$ °С	415,90°С	$\pm 2,43$ °С
ТОС	3,28% масс,	$\pm 0,14$ % масс,	3,25% масс,	$\pm 0,13$ % масс,

Таблица 6

Сопоставление значений интенсивности сигнала с показателем точности для основных пиролитических параметров

Образец	Масса породы для анализа ¹ , мг	Среднее значение интенсивности сигнала ² , мВ						S_1	S_2	T_{max}	ТОС
		Пламенно-ионизационный детектор (FID)		ИК ячейка пиролиза		ИК ячейка окисления					
		S_1	S_2	CO	CO ₂	CO	CO ₂				
1	21,1-46,1	1,45	3,73	0,01	0,01	0,75	2,50	11,93	14,86	3,23	6,99
2	21,2-44,8	3,15	7,75	0,02	0,02	0,90	2,85	13,91	14,22	2,80	9,06
3	20,4-40,2	0,19	0,26	0,02	0,00	0,08	0,26	45,46	26,03	4,75	46,90
4	19,8-37,3	0,58	2,25	0,00	0,02	0,78	3,00	29,21	12,01	2,72	7,04
5	19,5-34,5	42,50	91,00	0,07	0,02	1,35	6,40	20,65	5,36	3,16	4,99
6	19,3-31,3	25,00	18,50	0,02	0,02	6,90	36,50	7,45	4,47	2,42	2,11
7	16,4-30,6	23,00	10,50	0,02	0,03	5,50	24,45	7,85	4,61	2,55	3,00
8	21,3-45,0	3,50	14,65	0,01	0,02	0,17	0,98	18,46	17,15	2,91	9,64
9	16,4-25,6	5,50	75,00	0,16	0,12	6,50	28,00	10,50	6,25	3,60	3,01
10	21,0-43,1	5,40	6,15	0,01	0,03	0,24	1,25	12,86	10,59	2,75	8,20
11	20,9-41,5	0,21	0,68	0,00	0,02	0,24	0,50	44,12	20,79	2,68	25,54
12	20,3-35,9	12,00	67,50	0,04	0,02	0,75	3,63	24,70	5,38	2,71	4,51
13	10,6-25,1	46,00	209,50	0,07	0,01	4,13	13,50	11,85	11,88	3,21	7,18
14	32,3-69,3	0,78	26,00	0,08	0,14	0,80	4,25	18,65	8,55	2,43	4,00

Примечание. ¹ – указаны минимальная и максимальная масса навешиваемой породы для анализа в ходе эксперимента; ² – за среднее значение интенсивности сигнала принято среднеарифметическое значение показаний детектора для анализов в ходе эксперимента. Учитывался сигнал при пиролизе (окислении) органического углерода в соответствии с условиями интегрирования площадей [6].

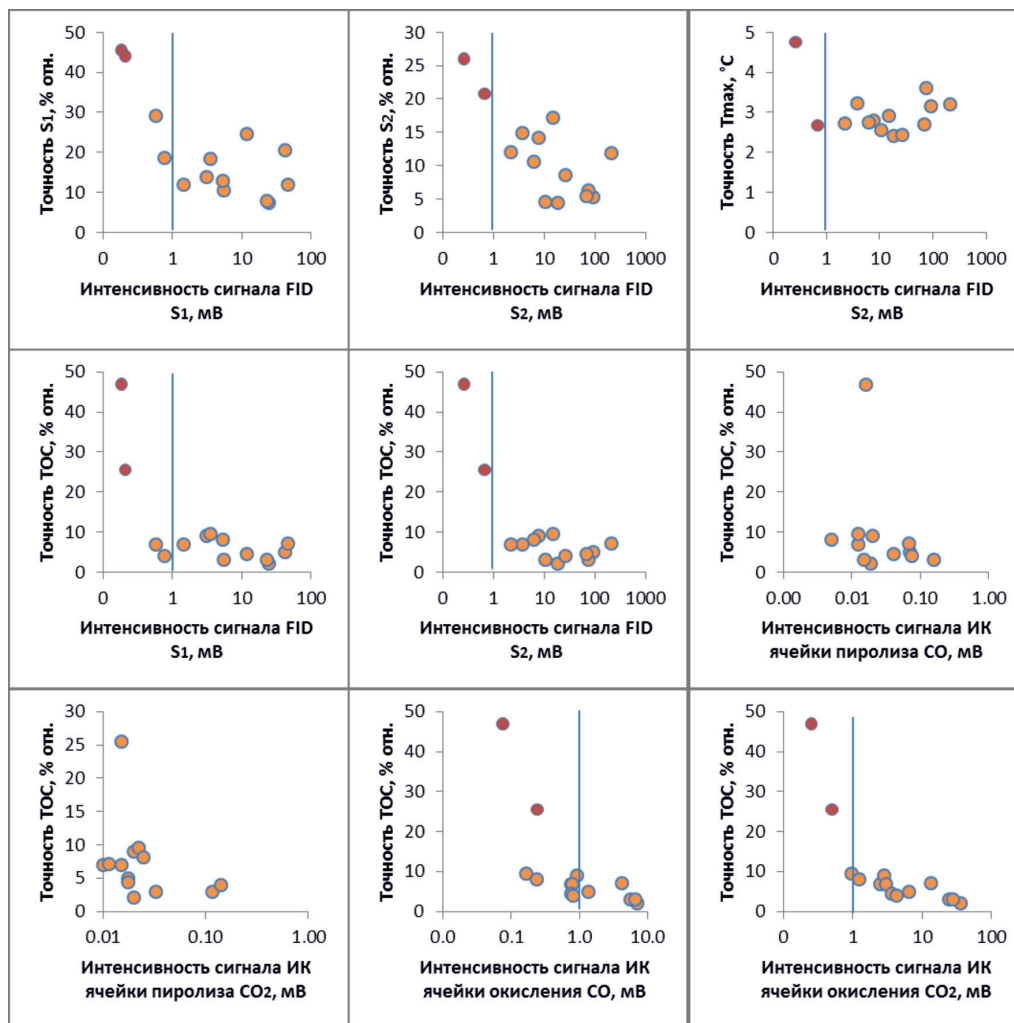


Рис. 2. Зависимость точности определения основных пиролитических параметров от интенсивности сигналов пламенно-ионизационного детектора и инфракрасных ячеек

Поскольку юстировка пламенно-ионизационного детектора и термопары пиролизатора Rock-Eval 6 Turbo осуществляется с использованием этого стандарта, то по результатам юстировки любой полученной площади пика S_2 присваивается значение 12,43 мг УВ/г породы, хотя в действительности оно варьируется от 11,93 до 12,93 мг УВ/г породы. Так, если реальное значение генерационного потенциала для навески породы составляет 11,93 мг УВ/г породы, ему по результатам юстировки будет присвоено значение 12,43 мг УВ/г породы, т.е. прибор будет работать уже в области значений (12,43-13,43) мг УВ/г породы. При этом совершенно не обязательно, что значения больше 12,93 мг УВ/г породы быстро себя проявят. Эти же рассуждения справедливы и в обратном случае, когда реальному значению генерационного потенциала 12,93 мг УВ/г породы будет присвоено зна-

чение 12,43 мг УВ/г породы, и прибор уже будет работать в области значений (11,43-12,43) мг УВ/г породы. Таким образом, если юстировка прибора проводится на том же стандарте, которым его и поверяют, возникает дополнительная погрешность. Чтобы нивелировать данную проблему, и, следовательно, уменьшить погрешность измерений, рекомендуется приготовить собственный внутрилабораторный стандартный образец со значением генерационного потенциала (40-80) мг УВ/г породы и анализировать его совместно с IFR160000 при различных юстировках, и, желательно, в разных лабораториях. Органическое вещество породы для стандартного образца должно быть зрелым ($T_{\max} < 430^\circ\text{C}$), и храниться он должен при температурах близких к 0°C . Это обеспечит стабильность пиролитических параметров во времени. Для начала будет достаточно выполнить по 10 анализов соб-

ственного стандартного образца при 10 различных юстировках (в сумме 100 анализов). По результатам пиролиза рассчитать среднее значение, погрешности параметра S_2 , и в дальнейшем выполнять юстировку прибора на стандартном образце IFP160000, а совместные результаты двух стандартных образцов использовать для контроля стабильности работы прибора. Так, по нескольким результатам пиролиза стандартных образцов будет ясно, завышаются или занижаются значения параметра S_2 и требуется ли новая юстировка. Поскольку при проведении юстировки необходимо указывать еще и температуру T_{\max} , то все вышеизложенные рассуждения необходимо применить к этому параметру и так же контролировать его значения. Со временем, по мере накопления статистического материала, среднее значение для параметров стандартного образца нужно корректировать.

Для образцов пород с очень низкими значениями основных пиролитических параметров ($S_1 < 0,5$ мг УВ/г породы, $S_2 < 1,0$ мг УВ/г породы, ТОС $< 1,0\%$ масс.) существует возможность существенно снизить погрешность измерения. Для этого необходимо увеличить массу анализируемой породы. С одной стороны, это позволит нивелировать эффект адсорбции выделяющихся в ходе пиролиза углеводородов на остаточном углероде и минеральной матрице, а с другой стороны, за счет увеличения массы увеличатся интенсивности сигналов фиксируемых пламенно-ионизационным детектором и инфракрасными ячейками, что приведет к существенному увеличению точности измерения. Этот вывод можно сделать при анализе табл. 6 и рис. 2.

Так для образцов № 3, 11 с наименьшей интенсивностью сигнала S_1 на рис. 2 наблюдаются максимальные значения погрешностей (отмечены красным цветом), а по мере увеличения интенсивности величина погрешности снижается. Таким образом, можно констатировать, что при интенсивности сигнала пламенно-ионизационного детектора (ПИД) в области интегрирования пика S_1 более 1,0 мВ точность определения этого параметра не превышает 25%. Аналогичные рассуждения применимы для интенсивности сигнала S_2 , т.е. при интенсивности сигнала ПИД в области интегрирования пика S_2 более 1,0 мВ точность определения этого параметра не превышает 18%. Поскольку параметр T_{\max} связан

с интенсивностью сигнала ПИД в области интегрирования пика S_2 , то для него, в случае, если она более 1 мВ, точность не будет превышать 4°C. Содержание общего органического углерода является функцией следующих переменных – S_1 , S_2 , количества СО и СО₂, выделившихся на стадиях пиролиза и окисления. Поэтому анализ точности определения ТОС стоит вести поэтапно по каждой из переменных. При интенсивности сигнала ПИД в областях интегрирования пиков S_1 и S_2 более 1 мВ точность определения ТОС не превышает 10%. Интенсивность сигналов инфракрасной (ИК) ячейки пиролиза является очень низкой и может не учитываться при анализе точности определения ТОС. Интенсивность ИК ячейки окисления по СО и СО₂ должна быть выше 1 мВ, чтобы точность определения ТОС не превышала 10%.

Таким образом, для образцов пород с низкими значениями пиролитических параметров массу навешиваемой породы нужно подбирать так, чтобы интенсивность сигналов S_1 , S_2 и ИК ячейки окисления по СО и СО₂ была больше 1 мВ, это приведет к существенному увеличению точности измерений и приблизит значения погрешностей измерения к значениям, приведенным в табл. 4.

Заключение

Рекомендации авторов статьи позволяют повысить качество пиролитических исследований, проводимых на приборе Rock-Eval 6 Turbo.

Выполненная оценка значений показателей точности, правильности и прецизионности будет полезна специалистам при интерпретации и использовании результатов пиролиза.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
2. Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. – М.: Наука, 1987. – 144 с.
3. РМГ 61-2010 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». – М.: Стандартинформ, 2012.
4. Espitalie J., Laporte J., Madec M. Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution // Ibid, 1977. – Vol. 32. № 1. – P. 23–42.
5. Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // AAPG Bulletin, 1986. Vol. 70. P. 318–329.
6. Rock-Eval 6 Turbo. User Guide. Vinci Technologies, 2013.