

УДК 543.422.27:546.712

Р. НАСИРОВ, Г. СУЛТАНГАЛИЕВ, О. Д. ВЕЛЬК

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОД ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРЕЗА НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН

(Представлена академиком МАМР О. И. Серебряковым)

Результаты комплексного изучения парамагнитных свойств пород и органических веществ вмещающих отложений могут быть использованы для выявления нефтеносных толщ и диагностики нефтепроизводящих отложений.

Для успешного решения вопросов, связанных с диагностикой нефтеносности, при отсутствии видимых нефтегазопроявлений, определенный интерес представляют исследования органической и минеральной частей пород разбуриваемого разреза нефтегазовых скважин.

Составной частью геологических критериев нефтегазоносности геологического разреза нефтегазовых скважин являются геохимические показатели, позволяющие выявлять нефтегазопроизводящие и не нефтегазопроизводящие осадочные породы, причем для первых (генерирующих битумы и углеводороды нефтяного ряда) осадочных пород считается установленным наличие смол и асфальтенов, входящих в состав органического вещества (ОВ), которые во вторых практически отсутствуют.

Цель данной работы – изучение парамагнитных характеристик пород и выделенных из них битумоидов, а также и применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для выявления парамагнитных показателей нефтегазоносности геологического разреза нефтегазовых скважин. Для исследования были взяты осадочные породы надсолевых и подсолевых отложений Эмбинского региона и междуречья Урал-Волга.

Как показывает анализ спектров, из большого числа металлов, определенных методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА), методом ЭПР регистрируются ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} . Кроме того наблюдаются еще два типа сигналов с g-факторами, близкими к двойке; симметричный и асимметричный синглеты (рис. 1, а, б). По нашему мнению симметричный синглет относится к органическим компонентам пород, а асимметричный – к алюмосиликатным породам [1]. На рис. 1, в показана запись синглета из спектра рис. 1, б,

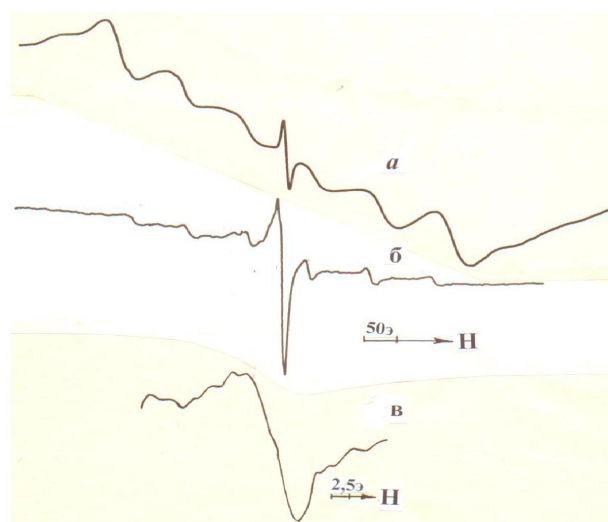


Рис. 1. Спектры ЭПР породы: а – аргиллит, месторождение Тортай, скв. 4 (3587-3591 м); б – керн взят из скв. 3 месторождения Южное Камышитовое, глубина 955-960 м, в – запись синглета из спектра 1 б при меньшем масштабе магнитного поля

записанного в меньшем диапазоне развертки магнитного поля при $-196^{\circ}C$, видна сложная структура асимметричного сигнала, связанная, по видимому, с проявлением сверхтонкого взаимодействия парамагнитного центра с атомами алюминия, входящими в состав алюмосиликатов. Выделение органической части в аппарате Сокслета по методике ВНИГНИ приводит к резкому уменьшению симметричного синглета (до 40%), что свидетельствует о содержании остаточных асфальтенов в образце породы, при этом в спектре выделенных битумов наблюдался аналогичный синглет, хорошо согласующейся со спектральными параметрами свободных радикалов (СР) нефтей и асфальтенов. В случае асимметричных

синглетов, где возможно наложение сигналов нескольких типов (СР от ОВ породы, А – центры каолинита с $g_{\perp} = 2,008$, наибольший пик 4_{\perp} от сверхтонкой структуры (СТС) иона ванадила VO^{2+}) важно выяснить, какая доля его интенсивности связана с органической частью. Выделение органической части из образца породы показало, что в оставшейся породе интенсивность асимметричного синглета также уменьшается.

Ванадий, по мнению ряда исследователей [2], наследуется нефтью из материнского органического вещества, а его комплексы с порфирином в нефтях сохраняют свой углеродный скелет в течение длительного геологического времени.

Как полагают авторы [3, 4] родоначальником ванадилпорфиринов послужил хлорофилл, попавший в осадочные породы и подвергшийся в дальнейшем преобразованию под действием различных геологических факторов.

В работе [5] на примере ОВ пород каменноугольных отложений севера Урало-Поволжья показана возможность использования сведений о структуре и концентрации ванадил- и никельпорфиринов для реконструкции геологогеохимических процессов, протекающих в земной коре и для оценки перспектив нефтегазоносности разведочных площадей.

Поэтому наряду со стабильными свободными радикалами, ванадиловые комплексы, содержащиеся в сырых нефтях и ОВ пород, приобретают актуальность как нетрадиционный геохимический показатель для выделения нефтенасыщенных и битуминозных пластов в разрезе нефтегазовых скважин.

Однако, как показывают наши экспериментальные результаты по исследованию парамагнитных свойств нефтеносных пород, ввиду существенного различия в интенсивностях наибольшего пика 4_{\perp} СТС VO^{2+} и А-центра, а также непредставленных линий Mn^{2+} , определение VO^{2+} методом ЭПР-радиоспектроскопии в исходной породе невозможно. Поэтому для его массового определения нами разработана комплексная методика, состоящая из двух последовательных этапов: выделения битумов из исследуемых пород [6] и определения иона ванадила при температуре жидкого азота [7].

В выделенных экстрактах наблюдаются симметричный синглет с $g=2$ от СР, связанный с конденсированной ароматической структурой

асфальтенов, и сверхтонкая структура, свидетельствующая о наличии в составе экстрактов соединений ванадия в виде иона ванадила VO^{2+} . В качестве примера на рис. 2 а показан спектр ЭПР исходной породы месторождения Котыртас, скв. 22 (глубина отбора проб 1301-1305 м), в котором отчетливо видно 6 линий сверхтонкой структуры Mn^{2+} . На рис. 2, б показана центральная часть спектра ЭПР экстракта, выделенного из этой породы, содержащая одну из компонент СТС четырехвалентного ванадия и синглет от СР.

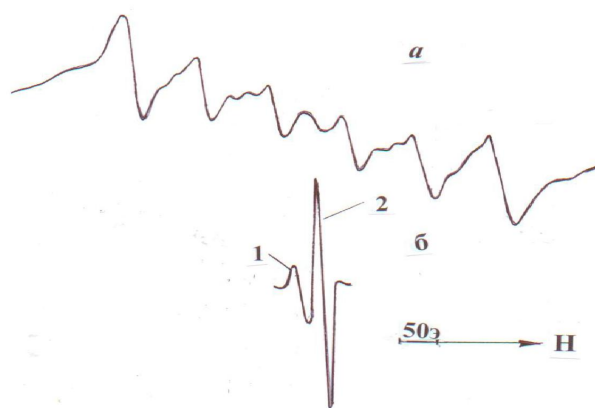


Рис. 2. Спектры ЭПР исходной породы (а) и выделенного экстракта (б), скв. 22 месторождение Котыртас, снятый при $-196^{\circ}C$. 1 – компонента СТС спектра ЭПР от комплексов ванадия; 2 – сигнал ЭПР от СР

Как отмечалось в работах [8, 9], остаточное содержание в породах асфальтенов после экстрагирования может служить основанием для отнесения этих пород к нефтематеринским.

В работе [10] на основании исследований парамагнитных свойств ОВ пород терригенных отложений Прикаспийской впадины методом ЭПР установлено, что продуктивный разрез нефтегазовых скважин характеризуется наличием ванадиловых соединений и СР, характерных для асфальтенов и смол нефтей.

В табл. 1 приведены результаты исследования пород месторождений Южное Камышитовое и Сазанкурак и анализа полученных из них хлороформных экстрактов. Приведены данные о процентном содержании битума в породах, содержании СР и иона ванадила VO^{2+} в экстрактах пород, а также двухвалентного марганца в породах.

Как видно из этой таблицы, содержание СР, пропорциональное концентрации асфальтенов, в битумоидах пород месторождений Сазанкурак и Южное Камышитовое довольно высокое, кроме

Таблица 1. Характеристика пород и битумов месторождения Сазанкурак и Южное Камышитовое

Глубина отбора проб, м	Описание керна	Глубина залегания нефти, м	Выход битума, %	Содержание СР·10 ⁻¹⁷ , спин/г битума	Уменьшение синглета в исходной породе, %
<i>Скважина 7, месторождение Сазанкурак</i>					
377-382	Песчаник крепкий с гнездообразной нефтью	456-459	0,49	9,7	Огромный сигнал от Mn ²⁺
460-470	Песок глинистый		0,67	14,8	60
480-490	Песок пропитан нефтью	483-490	0,89	24,6	30
<i>Скважина 2, месторождение Сазанкурак</i>					
420-430	Глинистый алевролит		0,07	1,0	Отс.
430-434	Глина слабо-алевролитистая		0,08	Следы	Отс.
442-447	Песок пропитан нефтью	438-449	0,17	23,8	50
447-452	Песок пропитан нефтью	464-470	0,17	32,4	54
481-492	Глина с гнездами песка и нефти	485-492	0,18	46,5	46
<i>Скважина 3, месторождение Южное-Камышитовое</i>					
105-111	Глина мергелепо-добная, слабопесчанистая	0,13	Следы	Отс.	
181-186	Мергель		0,05	Отс.	Отс.
219-224	Мергель (30-50% глина и известняк)		0,40	13,3	Огромный сигнал от Mn ²⁺
275-280	Глина слабоалевролитистая, слюдястая		0,15	3,8	59
290-296	Глина плотная, слабоглинистая	389-400	0,81	4,4	41

того в обработанных породах, судя по уменьшению интенсивности синглета, высоко остаточное содержание асфальтенов (40-70%), это свидетельствует о том, что битумоид, вероятно является сингенетичным, и породы могут быть охарактеризованы как нефтематеринские. Для проверки этой гипотезы выделенные из пород хлороформные экстракты исследовались методом ЭПР при температуре жидкого азота на наличие иона ванадила.

Ванадиловые комплексы были обнаружены в хлороформных экстрактах, выделенных из образцов пород триасовых отложений разреза скв. 22 месторождения Котырмас, нижнемеловых отложений разреза скв. 2 и 7 месторождения Сазанкурак и юрских отложений разреза скв.3 месторождения Южное Камышитовое.

При изучении геологического разреза скв. 7 месторождения Сазанкурак (рис. 3) на границе глинистой покрывки в глинах с прослоями мергеля обнаружено, что аномальное содержание Mn²⁺ соответствует глубине 442-446 м. Далее фиксируемый песчаный слой по каротажу ограничивается верхним нефтяным слоем (456-477 м). Следующий резкий рост содержания Mn²⁺ наблюдается в известняковых слоях на границе с поверхностью нижнего нефтяного пласта

(483-490 м). Как видно из этой диаграммы, в двух слоях разреза на глубинах 450-476 и 483-492 м находящихся ниже глинистой покрывки с толщиной 440-492 м обнаруживается аномально – высокое содержание ванадия и СР. Необходимо отметить, что их высокое содержание в указанных разрезах коррелируется не только друг с другом, но также и с расположением нефтяных пластов в разрезе этой скважины. Действительно из глубин разреза 456-477 м и 483-490 данного разреза получен промышленный приток нефти с содержанием ванадия 37,1 и 51,3 г/т соответственно.

Установленная зональность в количественном распределении ванадиловых комплексов и СР и прослеживаемая тенденция взаимосвязи зон высокой концентрации этих парамагнитных центров с нефтенасыщенными пластами, дала возможность нам рекомендовать их как индикаторы возможных скоплений углеводородов при геохимических поисках нефти.

Правомерность этого нового подхода подтверждается при исследовании разрезов нефтегазовых скважин месторождений Котырмас, Южное Камышитовое и Кемерколь (табл. 2), где ОВ породы характеризуются повышенным содержанием СР и ванадиловых комплексов. Как видно из данных табл. 2, интервалы пород с

Таблица 2. Изменение содержания ванадия (IV) и СР по разрезам нефтегазовых скважин

Глубина залегания, м	Содержание ванадия, г/т		Содержание СР·10 ⁻¹⁷ , спин/г	
	в нефти	в экстракте	в нефти	в экстракте
Скв.22, Котыртас				
1119,5-1128,5	2,26		0,69	
1138,2-1155	3,05		1,06	
1176-1185,7	5,05		2,37	
1208-1213		59		18,7
1301-1306		117		67,4
Скв. 9, Кемерколь				
1350-1355		77		2,5
1347-1355	126,8		39,8	
Скв. 3, Южное-Камышито-вое				
181-186		Отс.	Отс.	
219-224		28,7		13,3
290-296		2,2		4,4
275-280		3,8		Отс.
269-275		0,4		Отс.
389-400	10,3		5,0	
Скв. 4, Тортай				
3956-3965		35,4		17,9
3280-3288	90,0		Не опр.	
Скв.8, Равнинное				
3189-3193		Отс.		4,0
3279-3298	117,2		22,3	

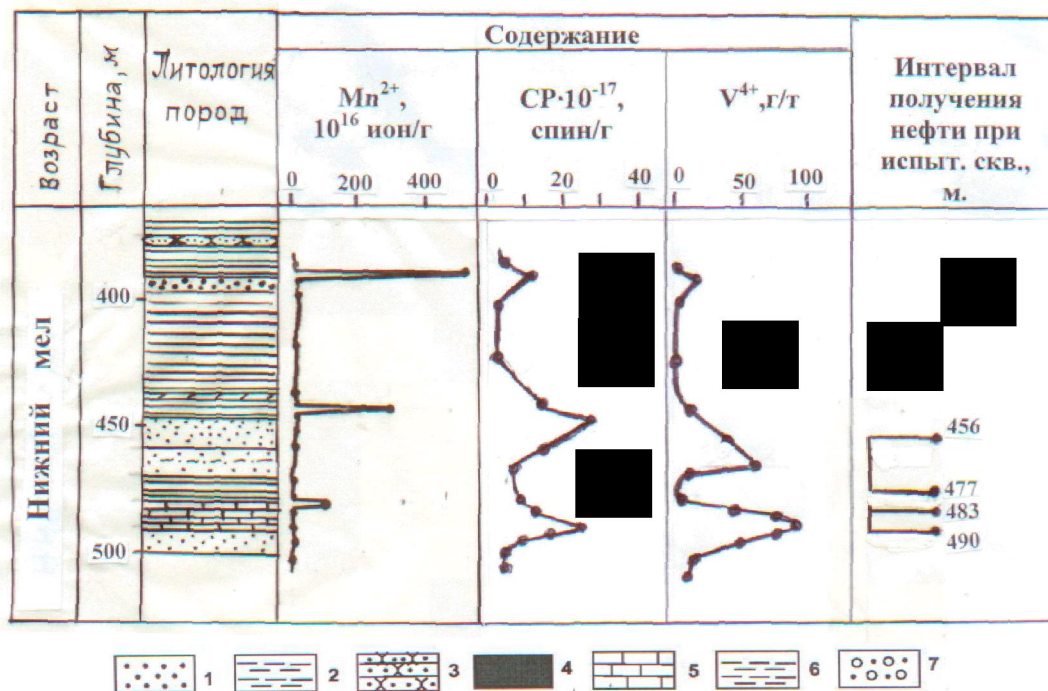


Рис. 3. Диаграмма изменения содержания Mn²⁺ в породах и СР и V⁴⁺ в выделенных из них экстрактах по разрезу скв. 7 месторождения Сазанкурак

повышенными содержаниями V^{4+} и СР коррелируются с интервалами нефтеносности разрезов, установленной по прямым признакам (по керну или по данным испытания скважин в колонке).

Повышенной концентрацией СР при сравнительно невысоком содержании битумов характеризуются отложения карбона разрезов скважин месторождений Тортай и Равнинное Эмбинского региона (табл. 3).

Таблица 3. Парамагнитные характеристики пород и выделенных из них битумоидов подсолевых отложений Прикаспия

Месторождение, номер скважины	Интервал отбора керна, м	Глубина залегания нефти, м	Содержание, $Mn^{2+} \cdot 10^{16}$ ион/г породы	Выход битумоида, %	Содержание, $СР \cdot 10^{17}$ спин/г битума	Содержание $C=O$ в битумоиде, отн. ед.
Равнинное, 8	3451-3455	3279-3298	337,6	0,17	1,1	49
	3515-3520		115,4	0,10	3,2	33
	3650-3655		Следы	0,19	2,1	50
Тортай, 4	2926-2932	3280-3288	48,7	0,17	3,8	2
	3068-3076		2,8	0,12	0,8	8
	3352-3357		Следы	0,06	2,7	Не опр.
	3441-3445		Отс.	0,12	5,2	3
	3587-3591		81,1	0,11	0,4	Не опр.
	3956-3965		Отс.	0,08	17,9	Не опр.

В спектрах ЭПР пород данного месторождения остаточное содержание асфальтенов после экстракции низкое, о чем свидетельствует резкое уменьшение (до 90%) интенсивности синглета. Следует отметить, что в отличие от надсолевых отложений в разрезе подсолевых отложений в хлороформных экстрактах за исключением разреза (3189-3193) скв. 4, месторождение Тортай не обнаружены комплексы ванадия. В то же время в некоторых изученных интервалах разрезов (скв. 4, Тортай и скв. 8, Равнинное) установлено высокое содержание двухвалентного марганца в породах, что свидетельствует о наличии глубоководных фаций, образованных в условиях явно-го недостатка кислорода [11] на стадии седиментогенеза. Интересно отметить, что нефти полученные из разрезов скв. 4 месторождения Тортай и скв. 8 месторождения Равнинное характеризуется кондиционным содержанием ванадия в виде ванадилового комплекса (табл. 2) и относятся к тяжелым нефтям. Что касается разрезов скважин, ОВ которых не содержит ванадиловых комплексов то, можно предположить, что ОВ этих разрезов формировалось в условиях окислительной обстановки, не способствующей накоплению ванадия в органическом веществе в виде иона ванадила. Для проверки этой гипотезы экстракты, извлеченные из породы месторождений Равнинное и Тортай исследовались методом

ИК-спектроскопии (табл. 3). Анализ ИК-спектров выделенных битумоидов показал высокую степень их окисленности.

Результаты комплексного изучения парамагнитных свойств пород [10, 12, 13] и ОВ вмещающих отложений могут быть использованы для выявления нефтеносных толщ и диагностики нефтепроизводящих отложений.

При этом несомненными преимуществами используемой методики являются экспрессность, малый объем изучаемой горной породы и отсутствие необходимости ее разрушения. Поэтому, можно рекомендовать комплексное использование рассмотренных парамагнитных показателей при детальном изучении геологического разреза нефтегазовых скважин для выявления нефтенасыщенных и битуминозных пластов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рочинский В.А., Туников В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. 407 с.
2. Пуанова С.А. Микроэлементы нефтей и их использование при геохимических исследованиях и изучение процессов миграции. М.: Недра, 1974.
3. Treibs A. Chlorophyll and hemin derivatives in dituminous rock, petroleum coals and phosphate rock // Justus Lied. Annal. Chem. 1934. V. 509. P. 103-108.
4. Серебрянникова О.В. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. Новосибирск: Наука, 1988. 139 с.

5. *Серебрянникова О.В., Белоконь Т.В.* Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука, 1984. 85 с.

6. *Те Л.А., Насиров Р., Джакиев К.Е., Тавризов В.Е., Джексенов М.* Способ для экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород // Предварительный патент РК. № 16208. Бюл. №9. 2005.

7. *Насиров Р., Джексенов М.К., Те Л.А.* Способ определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах // Предварительный патент РК. №15051. Бюл. №11. 2004

8. Проблемы нефтяной геологии и метода лабораторных исследований. Труды ВНИГНИ. Вып. 11. Недра, 1964.

9. Миграция углеводородов и условия формирования коллекторов нефти. Труды ИГИРГИ. М.: Наука, 1982.

10. *Насиров Р.Н.* Углеводородные парамагнитные индикаторы нефтеносности пород // Доклады МН-АН РК. 1993. №2. С. 61-63.

11. *Барташевич О.В.* Нефтегазопищевая битуминология. М.: Недра, 1984. 244 с.

12. *Насиров Р.Н., Тавризов В.Е., Солодовников С.П., Стрельченко В.В.* Способ прогнозирования нефтеносности терригенных разрезов скважин. Патент Российской Федерации. №2068188.

13. *Насиров Р.Н., Тавризов В.Е., Солодовников С.П., Стрельченко В.В.* Способ прогнозирования залежей нефти в разрезах скважин. Патент Российской Федерации. № 2068190.

Резюме

Тау жынысының және ондағы органикалық шөгінді заттардың парамагниттік қасиетін кешенді зерттеу нәтижелерін мұнай бергіш қабаттарды және мұнай беретін шөгінділерді анықтауға қолдануға болатындығы дәлелденген.

*Атырауский государственный
университет им. Х. Досмухамедова,
г. Атырау*

Поступила 27.03.08г.