Р. НАСИРОВ

МЕТОДЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРЕЗА НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН

К настоящему времени установлено, что промышленная нефтеносность Прикаспийской впадины связана как с надсолевыми (верхняя пермь, триас, юра, мел), так и с подсолевыми (средний, верхний девон; нижний, средний, верхний карбон) отложениями.

Развитие нефтяной и газовой промышленности, резкое увеличение добычи нефти и газа всегда связано с открытием и вводом в разработку новых нефтегазоносных регионов и зон нефтегазонакопления. В ближайшие годы реальные геологические предпосылки для подъема добычи нефти и газа в республике могут быть связаны с перспективами открытия новых зон нефтегазонакопления в подсолевых палеозойских отложениях Прикаспийской впадины, в пределах которой в последние годы открыты Жанажольское, Тенгизское, Карачаганакское и другие месторождения нефти и газа. Открытие этих месторождений подтвердило высокую оценку перспектив нефтегазоносности Прикаспийской впадины.

Поэтому повышение эффективности поисков и разведки новых нефтяных и газовых месторождений – задача первостепенная. В этой связи в России наряду с другими проблемами придается большое значение развитию и совершенствованию прикладных геохимических методов поисков углеводородных (УВ) залежей [1-3].

Методы прикладной геохимии, если не считать геохимию органических веществ, пока не нашли широкого применения при поисках залежей углеводородов. Между тем в практике поисков рудных полезных ископаемых прикладные геохимические методы используются для повышения эффективности поисковых работ. Такое положение объясняется, во-первых, более слабой выраженностью геохимических ореолов вокруг залежей углеводородов по сравнению с рудными месторождениями, во-вторых, более высокими требованиями к метрологическим и техническим параметрам аналитических методов, в-третьих, геохимические методы раньше рассматривались как самостоятельная разновидность геологоразведочных работ. В работе [4] предлагается использование нефтегазопоисковой геохимии как элемента системы управления и оптимизации геологоразведочных работ. Такой подход открывает качественно новый этап в развитии геохимических методов поисков месторождений нефти и газа, знаменующий их переход от чисто научных исследований к промышленной технологии.

Среди постседиментационных процессов, способных приводить к формированию геохимических ореолов вокруг залежей углеводородов, необходимо выделить окислительно-восстановительные реакции и процессы органического синтеза. В геохимических процессах наиболее значимы те элементы, геохимическая подвижность которых существенно меняется в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала, а также переходные металлы, активно участвующие в реакциях органического синтеза металлоорганических геополимеров. Интересно отме-тить, что ряд элементов принимает участие в широком спектре постседиментационных процессов. К числу таких элементов, безусловно, относится уран [5].

В условиях земной коры уран может быть в шести- и четырехвалентном состоянии. Четырехвалентный уран мало подвижен, шестивалентный, напротив образует легкорастворимые соединения. В природных условиях шестивалентный уран легко гидролизуется и образует комплексный двухвалентный катион UO_2^{2+}, играющий вследствие своей подвижности исключительную роль при миграции и концентрации урана. В восстановительной обстановке шестивалентный уран переходит в малоподвижную четырехвалентную форму, что приводит к концентрации урана на восстановительных барьерах. Геохимические эффекты были получены при детальном изучении распределения урана в терригенных отложениях мезозоя Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции [5].

Результаты распределения урана показали, что при переходе от нефтенасыщенных песчаников к водонасыщенным, концентрация урана в породах увеличивается в пять раз [5].

Следует отметить, что сейчас применяется широкий комплекс химических и физических методов определения урана в геологических объектах. Особенно высокими метрологическими и тектоническими возможностями отличаются ядерно-физические методы анализа.

Уран обладает уникальным физическим свойством: ядра урана – 235 делятся под действием тепловых нейтронов. Возникающие при делении осколки, в отличие от обычных радиоактивных изотопов, при распаде излучают нейтроны. На регистрации запаздывающих нейтронов основан один из наиболее эффективных ядерно-физических методов анализа геологических объектов. Метод определения урана по запаздывающим нейтронам используется геологическими службами США, Англии, Канады, ЮАР, Израиля и других стран.

Возможность количественных измерений содержания урана практически во всех типах осадочных горных пород, высокая производительность установки и экспрессность метода, достигаемая путем полной автоматизации аналитического цикла, делают метод запаздывающих нейтронов одним из наиболее перспективных аналитических методов, который должен найти широкое применение при прикладных геохимических исследованиях залежей углеводородов.

Во ВНИИ геоинформсистем [6] разработан способ поисков залежей нефти и газа, получивший название порошковой феррометрии, основанный на исследовании аутигенных железосодержащих химических соединений магнитным методом, в частности, путем измерения магнитной восприимчивости порошковых проб пород. Теоретические основы метода базируются на фазовом равновесии оксидных и закисных форм железа, которые в условиях восстановительной обстановки, создаваемой мигрирующими из залежей углеводородами, сдвигаются в сторону последних.

Экспериментальными и опытно-методическими работами установлено, что в породах, находящихся в зоне влияния мигрирующих из недр углеводородов, образуется ряд железистых минералов, основными из которых являются магнетит, маггемит, пирит, шамозит, маркизит. Большинство из них ферромагнетики и могут быть зафиксированы высокочувствительной аппаратурой.

Кроме того, в зонах подтока углеводородов в приповерхностных условиях идет интенсивный процесс карбонатообразования. Среди новообразованных минералов карбонатного ряда существенная роль принадлежит сидериту. Он, будучи неустойчивым, в зоне свободного водогазобмена, в поверхностных отложениях трансформируется в магнетит.

Как правило, скопления углеводородов на глубине в поверхностных образованиях фиксируется повышенными значениями магнитной восприимчивости пород.

Методика порошковой феррометрии прошла опытно-методическое опробирование на разных уровнях среза в различных геолого-тектонических, ландшафтно-геохимических и климатических условиях СССР при оценке перспектив нефтегазоносности локальных объектов до поставки на них глубокого бурения [6].

Несомненным достоинством метода порошковой феррометрии является независимость его работоспособности от различного рода добавок, используемых при бурении скважин и существенно снижающих информативность ряда традиционных геохимических исследований, осуществляемых при прогнозировании нефтегазоносности недр.

Геохимия d-элементов периодической системы Д. И. Менделеева имеет важнейшее значение в поиске месторождений нефти и газа. Суммарное накопление или рассеяние всей группы элементов, изменения отношений между их подгруппами, появление аномалий в распределении отдельных форм элементов являются чувствительными индикаторами выявления нефтегазоносности геологических разрезов нефтегазовых скважин.

В работах [7, 8] Р. Насировым и С. П. Солодовниковым были исследованы типы спектров электронного парамагнитного резонанса(ЭПР) высокоспиновых ионов Mn^{2+}, регистрируемые в терригенных породах кернов, полученных из разных нефтегазовых скважин Прикаспийского региона с различной глубины. Обнаружено, что в близко расположенных к продуктивным горизонтам пластах пород резко увеличивается содержание Mn^{2+}, находящегося в решетках минералов кубической симметрии. Можно полагать, что такое явление связано с восстановительным действием углеводородной среды на окислительно-

восстановительное равновесие между различными ионами марганца:

$$Mn^{4+} \rightleftharpoons Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

Это предположение подтверждается сопоставлением данных рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) об общем содержании марганца с данными ЭПР о двухвалентном марганце. Наблюдение за общим содержание марганца не выявляет никаких закономерностей, которые бы можно было связать с нефтеносностью горизонтов. В последующих работах [9-13] установлена возможность использования парамагнитной формы марганца для прогнозирования залежей нефти при изучении геологического разреза терригенных отложений триасового и нижнемелового возраста указанного региона.

В работе [14] исследование методом ЭПР-радиоспектроскопии аномальных изменений парамагнитных свойств пород получает дальнейшее развитие при исследовании сложнопостроенных карбонатных разрезов подсолевых отложений Прикаспийской впадины. Авторами [14] установлено, что в качестве показателей прогноза нефтенасыщенных и битуминозных пластов в разрезе нефтегазовых скважин могут быть использованы также свободные радикалы(СР) органической природы, присутствующие в пластах наряду с ионами Mn^{2+}.

В настоящей работе стабильные свободные радикалы были обнаружены в других карбонатных разрезах подсолевых отложений этого региона.

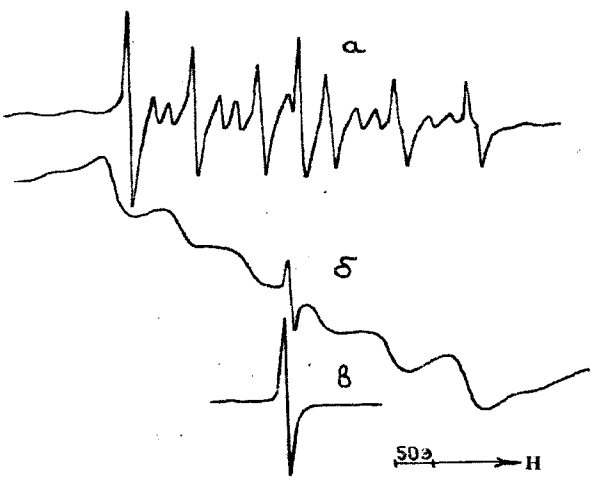

Рис. 1. Спектры ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллах породы кубической симметрии из кернов по разрезам скважины 4 месторождения Тортай при различной глубине, м: *а* – 3068-3076; *б* –2863-2871; *в* – 3352-3357

Как показали экспериментальные исследования, метод ЭПР-спектроскопии может использоваться и для непосредственного определения концентрации СР в анали-зируемом образце горной породы (шлам или керн), отобранном в процессе бурения в карбонатных разрезах месторождений Тортай и Равнинное (Эмбинский регион).

На рис. 1 представлены некоторые спектры из нескольких десятков зарегистрированных из разреза скв. 4, месторождения Тортай с различной глубины. На рис. 1*а* представлен спектр, который может быть отнесен к Mn^{2+}, включенному в решетку кубической симметрии. Характеристиками этого спектра являются величина g = 2,003, константа СТВ, измеренная между первой и второй компонентами, a_{Mn} = 87,5 э, мало интенсивные запрещенные переходы, регистрируемые между линиями основного секстета, связанного с СТВ ядром ^{55}Mn (I = 5/2). Эти характеристики типичны для Mn^{2+} в высокоспиновом состоянии d^5, с величинами тонкой структуры D и E, малыми по сравнению с величиной СТВ. Параметр D является мерой аксиального, а E – ромбического искажения кубической симметрии. Как видно из спектра, величины D и E малы не только по сравнению с параметром a_{Mn}, но и с шириной линии. Можно предполагать, что малое расщепление пятой и шестой компонент связано с незначительной величиной D.

Спектр, представленный на рис. 1,*б*, характеризуется теми же константами спин-гамильтониана, но резко различается по ширине спектральных линий. Различие в ширине может быть вызвано как величинами концентрации, так и некоторым различием величины D. Возникновение спектров с различной шириной линии возможно связано с включением Mn^{2+} в различные породы.

В центральной части спектров 1 *а*, *б* наблюдается синглет безсверхтонкой структуры от СР. В некоторых кернах разреза наблюдается только синглет от СР (рис. 1,*в*). Отнесение этих линий к органическому веществу, в частности к «угольному радикалу» подтверждается на основании наличия насыщения сигнала при увеличении мощности.

Аномально высокие концентрации Mn^{2+} в образцах горных пород нижнего мела были выявлены и при исследований разведочной скв. 2 южного крыла структуры Сазанукрак. Поисковым бурением установлен нефтеносный горизонт

в валанжинских отложениях нижнего мела. Для изученной части месторождения Сазанкурак в качестве стандартного разреза был взят разрез пород скв. 2. С целью исследования изменения содержания Mn^{2+} методом ЭПР в разрезе скв. 2 были взяты образцы горной породы по глубине при общей толщине разреза 60 м. Чтобы взятая проба породы характеризовала прослои довольно значительной толщины, учитывались данные каротажа скважины и литологический состав породы, поскольку тонкие прослои не могут иметь корреляционного значения, так как могут быть легко пропущены при бурении в соседней скважине.

Каждый образец (керн) горной породы из дискретной выборки, составляемой по глубине 4-х точек из 5-ти метрового интервала, подвергался сушке при t=105°С до постоянного веса, чтобы избежать влияния влажности на чувствительность спектрометра. Размельченная порода помещалась в кварцевые ампулы диаметром 4 мм. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре Е-12 фирмы «Varian» с использованием двойного резонатора. В одном из резонаторов находился исследуемый образец, а во втором – эталон для контроля общей добротности, незначительно изменявшейся при смене образцов.

Спектры ЭПР регистрировались как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Для проведения измерений при 77К использовался кварцевый сосуд Дьюара.

Концентрация ионов Mn^{2+} определялась по эталону ВИСИ-3.

При бурении скв. 2 на глубине от 443 м и выше в нижнемеловых отложениях была выделена глинистая покрышка. Результаты геофизических методов исследований скважин (ГИС) показывают, что ниже глубины 433 м залегает однородный песчаный слой толщины 5 - 6 м, переходящий далее в нефтенасыщенный коллектор (рис. 2).

На рис. 2 приведена диаграмма изменения содержания Mn^{2+} в разрезе скв. 2 на глубине от 430 до 500 м. Высокое его содержание обнаружено в глинистых алевролитах над нефтяным слоем А. По данным каротажа в разрезе скв.2 нижний нефтяной пласт Б расчленяется глинистым слоем на два прослоя Б-I и Б-II. Из рисунка видно, что нефтеносным пластам(Б-I) также соответствует аномальное содержание Mn^{2+}. Нижний пик его аномальное содержание наблюдается в известняковых слоях над прослоем Б-II и сверху ограничивается глинистым слоем.

В отличие от карбонатных разрезов подсолевых отложений Прикаспийской впадины, в терригенных отложениях, ввиду существенного различия в интенсивностях линий СР и А-центра каолинита от других центров полевых шпатов, а также непредставленных линий Mn^{2+}, определение СР в исходной породе невозможно. В связи с этим было проведено выделение битумов из образцов исследуемого разреза скв.2 месторождения Сазанкурак и изучение методом ЭПР их парамагнитных свойств.

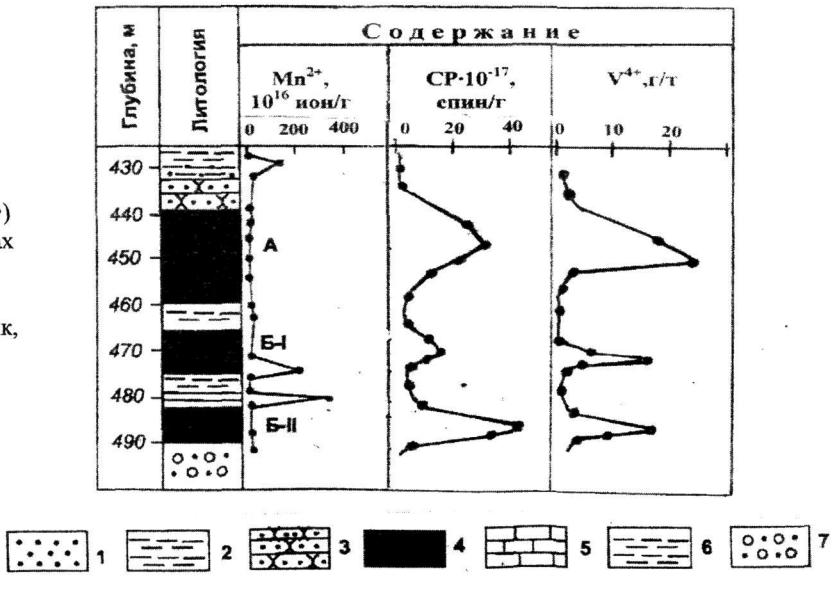

Рис. 2. Диаграмма изменения содержания Mn^{2+} в породах и СР (R•) и V^{4+} в выделенных из них экстрактах по разрезу скв. 2 месторождения Сазанкурак: 1 – песок, 2 – глина, 3 – известняк, 4 – нефть, 5 – песчаник, 6 – песчанистая глина, 7 – водонасыщенный песок

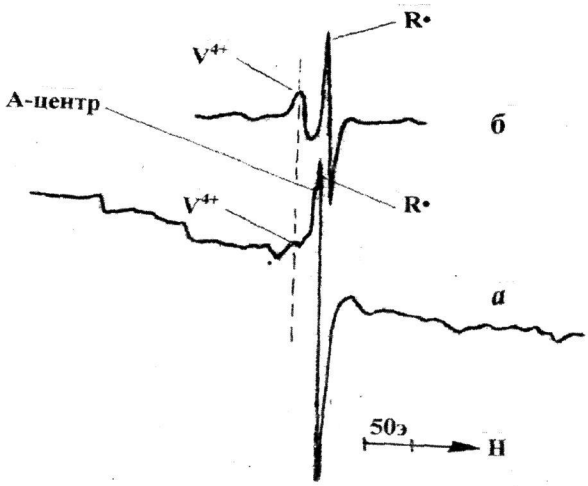

Рис. 3. Спектры ЭПР исходной породы (*а*) и выделенного экстракта (б), скв.2 месторождения Сазанкурак (447-452 м), записанные при –196°С. Где V^{4+} – самая интенсивная компонента 4⊥ СТС от ванадия, R• – одиночная линия ЭПР от СР

На рис. 3 в качестве примера приведены спектры ЭПР породы, взятой из скважины 2 месторождения Сазанкурак до экстракции (рис.3*а*) и выделенного из нее битумоида (рис. 3б). Симметричный синглет относится, по всей видимости, к парамагнитному А – центру каолинита (по данным рентгенофазового анализа, содержание каолинита в этой породе составляет 40%). Параметры спектра $g_{\parallel} = 2{,}0490$ и $g_{\perp} = 2{,}0028$ соответствуют А – центру[15]. Как показывают результаты экстракции, сигнал, соответствующий $g_{\perp}$, накладывается на сигнал свободного радикала. На рис.3б представлен спектр 25%-го бензольного раствора битума, выделенного из взятого образца. В нем присутствуют линии свободного радикала (СР) и линии ванадила (VO^{2+}). Ввиду существенного различия в интенсивностях линий VO^{2+} и А – центра, а также не представленных линий Mn^{2+}, определение VO^{2+} в исходной породе также невозможно. Подобная ситуация наблюдается при исследовании методом ЭПР образцов (кернов), отобранных в процессе бурения скв. 7 месторождения Сазанкурак, скв. 22 Котыртас, скв. 4 Кемерколь, скв.6 Кожа Южный, скв. 1 и 2 Таган, скв. 6 Онгар Восточный и скв.11 Кырыкмылтык, в которых продуктивны терригенные отложения триасового и нижне-мелового возраста. Поэтому для оценки концентрации СР и V^{4+} в исходных породах нами разработана комплексная методика, состоящая из двух последовательных этапов: выделение битумов из исследуемых пород [16] и определении иона ванадила при температуре жидкого азота [17].

На рис. 2 представлена схема реализации предлагаемого способа, полученная при исследовании методом ЭПР хлороформных экстрактов пород, отобранных в процессе бурения скважины 2 месторождения Сазанукрак. После окончания изменений содержания СР и V^{4+} во всех образцах выборки, строим диаграмму изменения их содержания по глубине скважины. Как видно из этой диаграммы, в разрезе этой скважины хлороформные экстракты породы, находящиеся ниже глинистой покрышки, характеризуются аномально высоким содержанием СР и V^{4+}, и эти параметры являются прямыми признаками выявления верхнего нефтеносного слоя А. Следующие резкие росты содержания СР и V^{4+} соответствуют нефтяным слоям Б-I и Б-II.

Установленная зональность в количественном распределении ванадиловых комплексов и СР и прослеживающаяся тенденция взаимосвязи зон высокой концентрации этих парамагнитных центров с нефтенасыщенными пластами подтверждается при исследовании разрезов других нефтегазовых скважин месторождений Сазанкурак, Котыртас и Кемерколь.

Использование этих нетрадиционных методов в практике изучения геологического разреза нефтегазовых скважин не только способствует получению более однозначных результатов при решении теоретических и прикладных задач нефтегазопоисковой геохимии, но также позволяет оптимизировать место заложения последующих поисково-оценочных и разведочных скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гордадзе Г.Н., Соломатина И.П.* Термолиз дебитуминизированных пород как метод исследования нефтематеринских толщ. // Геол. нефти и газа. 1994. №8. С. 41-48.

2. *Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И.* Легкие углеводороды C_5–C_8 в продуктах термолиза дебитуминизированных пород-геохимические показатели нефтегенерации // Геол. нефти и газа. 1994. №10. С. 34-41.

3. *Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е.* Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд. МГУ, 2004. 415 с.

4. *Ручнов В.И.* Метрологическое обеспечение и стандартизация нефтегазопоисковой геохимии. М.: Недра, 1991. 207 с.

5. *Столбов Ю.М., Фомин Ю.А., Бадретдинов Т.Х.* и др. Геохимия урана залежей углеводородов // В сб. науч. трудов: «Нетрадиционныве методы геохимических исследований на нефть и газ». М.: ВНИИ Геоинформсистем, 1989. С. 61-73.

6. *Зверева О.В.* Прогнозирование нефтегазоносности разреза методом порошковой феррометрии // В сб. науч. трудов: «Нетрадиционныве методы геохимических исследований на нефть и газ». М.: ВНИИ Геоинформсистем, 1989. С. 73-78.

7. *Насиров Р.* Прогноз продуктивности пласта по распределению ионов двухвалентного марганца в породах // Экспресс-информация. Сер. Разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи. М.: ВНИИОЭНГ, 1992. №9. С. 14-17.

8. *Насиров Р., Солодовников С.П.* Двухвалентный марганец – спутник нефтеносных горизонтов // Нефтяное хозяйство. 1992. №11. С. 31-32.

9. *Насиров Р.Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 128 с.

10. *Насиров Р.* Изучение марганца в породах, находящегося в различных степенях окисления в связи с прогнозом нефтеносности // Комплексное использование минерального сырья. 1994. №6. С. 77-81.

11. *Насиров Р.* О взаимосвязи прогноза нефтегазоносности пород со степенью окисления ионов марганца // Комплексное использование минерального сырья. 1995. №2. С. 77-81.

12. Патент РФ №2068188. Способ прогнозирования нефтеносности терригенных разрезов скважин // Насиров Р.Н., Солодовников С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е.; опубл. 20.10.96, Бюл. №29.

13. Патент РФ № 2068190 Способ прогнозирования залежей нефти в разрезах скважин / Насиров Р.Н., Солодовников С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е.; опубл. 20.10.96, Бюл. №29.

14. *Nasirov R., Jexsenov M.K., Tyo L.A., Kuspanova B.K., Batirbaev I.M.* Paramagnetic criterions of prognosis for oil and gas rocks content // Доклады НАН РК. 2002. №6. С. 93-98.

15. *Ikeya M.* New Applications of Electron Spin Resonance (Dating, Dosimetry and Microscopy) // World Scientific. Singapore, 1993. 500 p.

16. *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

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

Атырауский институт нефти и газа

Поступила 2.02.08г.