

Р. НАСИРОВ¹, Л. У. АМАНЖОЛОВА², Ж. М. ГАБДУЛЛИН¹, Г. О. СУЛТАНГАЛИЕВ¹

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭПР ПРИ ИЗУЧЕНИИ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ТОЛЩЕ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлена академиком МАМР О. И. Серебряковым)

В работе были использованы спектральные характеристики сигналов ЭПР, обусловленные парамагнитной формой марганца для обнаружения различных видов карбонатных минералов (доломит, кальцит, арагонит), содержащиеся в нефтяных породах.

Полное описание сложных смесей породообразующих минералов, какими являются нефтеносные осадочные породы представляет собой очень сложную задачу, и она будет решаться только при полном сочетании традиционных методов минералогических и петрографических исследований с современными физико-химическим методами. Не ставя перед собой цели решить эту сложную задачу, мы ограничились в данной работе изучением возможности применения метода ЭПР при анализе карбонатных минералов в толще осадочных отложений Прикаспийского бассейна. Данный метод дает возможность правильно оценить результаты, повысить надежность качественных и количественных интерпретаций и в ряде случаев повысить чувствительность, что необходимо для выяснения вопроса содержания парамагнитных форм марганца, ванадия и железа в осадочных породах [1].

В этой работе нами были использованы спектральные характеристики сигналов ЭПР, обусловленные парамагнитной формой марганца для диагностики различных видов карбонатных минералов, содержащиеся в осадочных породах. Отличительной особенностью используемого метода ЭПР от рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии является то, что спектральные характеристики сигналов ЭПР карбонатных минералов не влияют другие не парамагнитные минералы, присутствующие в исследуемых породах.

Как показывает анализ спектров ЭПР современных раковин моллюсков в отложениях Прикаспия, наряду с радиационно-индукционными сигналами регистрируются ионы Mn^{2+} . Повышенное содержание Mn^{2+} наблюдается в ископаемых образцах меловых отложений (кораллы, морской еж, белемнит, раковины двухстворчатых и

брюхоногих моллюсков). Наличие Mn^{2+} в спектрах биологических карбонатов обуславливается, по-видимому, близкими значениями радиуса иона Mn^{2+} ($0,91 \text{ \AA}$) и радиуса иона Ca^{2+} ($1,06 \text{ \AA}$), образующего кристаллическую структуру арагонитовых и кальцитовых карбонатов. Длительный диффузионный обмен веществ между ископаемыми организмами и окружающими породами сильно изменяет состав опорных и панцирных частей организмов, в результате чего общая концентрация ионов Mn^{2+} , внедренных в кристаллическую структуру биологических карбонатов, увеличивается с их геологическим возрастом.

Обнаружено, что в спектрах ЭПР голоценовых и плейстоценовых раковин, собранных в Прикаспийском регионе, фиксируются линии, относящиеся к двум ионам марганца с отличными спектральными параметрами. На рис. 1 а представлен спектр ЭПР раковины двухстворчатого моллюска *Cardium edule* новокаспийского яруса. Спектр представляет собой наложение двух

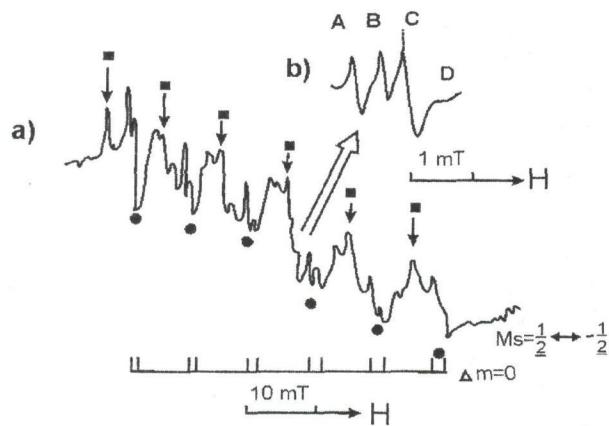


Рис. 1. а – спектр ЭПР раковин *Cardium edule* (*Cerastoderma sp.*) взятой из местности Манаш (Новокаспийская терраса); б – центральная часть спектра между 3 и 4 линиями Mn^{2+}

секстетов сверхтонкой структуры (СТС) от двух различных ионов Mn^{2+} , возникающих в результате сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренных электронов Mn^{2+} с ядром ^{55}Mn , спин которого равен $5/2$. Два спектра, по-видимому, соответствуют двум кристаллическим структурам, в которые включены ионы марганца Mn^{2+} . Константы СТС, измеренные между третьей и четвертой компонентами, равны соответственно 94 и 96 mT, а g-факторы – $g_1=2,0047$, $g_2=2,0069$. На рис. 1 б представлена центральная часть спектра ЭПР радиационно-индукционных парамагнитных центров, записанного при меньшей развертке магнитного поля. Сопоставление интенсивностей двух крайних линий, представленных произведением $\Delta H^2 l$, где ΔH -ширина линии, а l - ее амплитуда, показывает, что интенсивность линии, отмеченной кружочком, составляет около 8% от суммарной интенсивности двух линий, отмеченных квадратиком и кружочком. Таким образом, если связывать различные спектральные параметры с ионами марганца, внедренными в арагонитовые и кальцитовые структуры раковины, то линии, отмеченные квадратиками, естественно отнести к первой, а линии, отмеченные кружочками, - ко второй кристаллическим структурам.

Этот вывод согласуется с данными ИК-спектров и рентгеноструктурного анализа порошков изученных раковин двустворчатых моллюсков, отобранных из голоценовых и хвалынских отложений Прикаспийской впадины. Следует отметить, что недостатком метода рентгеновской дифрактометрии является низкая чувствительность обнаружения минерала кальцита в смеси. Так на дифрактограммах арагонитовых раковин хвалынского яруса наблюдается незначительное проявление самого интенсивного пика характерного для кальцитовой структуры ($3,033 \text{ \AA}$).

При рентгеноометрическом анализе арагонитовых двустворчатых моллюсков и кальцитовых ископаемых образцов было установлено, что их дифрактограммы отличаются друг от друга по положению дифракционных максимумов.

Основные межплоскостные расстояния и индексы плоскостей для арагонитовых раковин составляют: d в \AA (hkl) $3,396 (111)$; $3,273 (021)$; $2,699 (012)$; $2,484 (200)$; $2,37 (112)$; $1,97 (211)$; $1,813 (132)$; $1,742 (113)$; $1,724 (231)$, а для кальцитовых образ-

зов: $3,846 (102)$; $3,035 (104)$; $2,489 (110)$; $2,285 (113)$; $2,094 (202)$; $1,914 (108)$; $1,876 (116)$.

В работе [2] было показано, что рентгеноискровым исследованием можно не обнаружить присутствие в смеси даже 5% кальцита.

Следует отметить, что в природе арагонит встречается реже кальцита; он менее стабилен и при повышенной температуре монотропно превращается в кальцит. По данным работы [3], при 470°C превращение арагонита в кальцит совершается полностью в течение нескольких минут; при 425°C – в течение полутора часов. При 100°C это же превращение занимает несколько суток. В присутствии молекул воды скорость перехода увеличивается.

Отсутствие минерала арагонита в обломках раковин меловых и более древних отложений Прикаспийской впадины связано с превращением их арагонитовой структуры в кальцит.

Нагревание исследуемых голоценовых и плейстоценовых раковин в течение 5 мин. при 450°C вызывает исчезновение спектра, отнесенного нами к арагонитовой структуре; в спектре остаются только возросшие по интенсивности линии Mn^{2+} , характерные для кальцитовой структуры (рис. 2 б).

На основании полученных данных можно предложить разработку нового метода датирования карбонатных ископаемых по соотношению

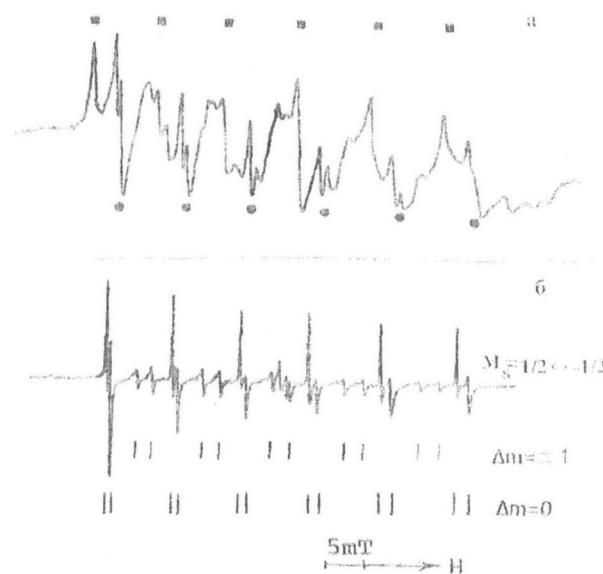


Рис. 2. Спектр ЭПР раковины двустворчатого моллюска *Cardium edule*, взятой из Новокаспийской террасы Прикаспийской впадины: при комнатной температуре (а) и после прогревания при 450°C (б)

арагонитовой и кальцитовой структур, определенное по интенсивности соответствующих ЭПР Mn^{2+} и ИК-спектров.

Подобные спектры (рис.2 б) часто наблюдаются в мергелях, известняковых породах осадочных отложений Прикаспийской впадины и могут быть отнесены к Mn^{2+} , включенному в решетку минерала кальцита. Процентное содержание кальцита в породе можно определить по интенсивности сигнала первого компонента СТС иона Mn^{2+} .

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

В таблице приводятся результаты определения содержания кальцита методом ЭПР по Mn^{2+} , а также содержание кальцита в нефтяных породах определенное методом рентгенофазового анализа. Как показывают полученные данные, содержание кальцита по Mn^{2+} в осадочных породах Прикаспийской впадины коррелируется с данными рентгенофазового анализа.

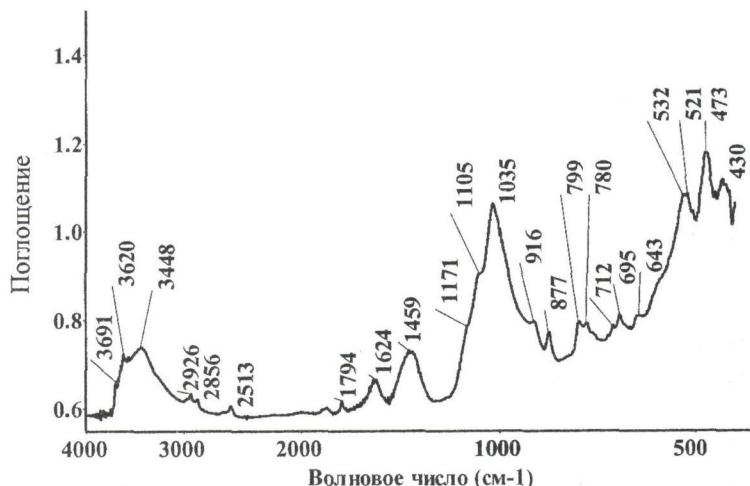
Результаты определения кальцита в осадочных нефтяных породах Прикаспийского региона

Месторождение, номер скважины	Интервал отбора, м	Содержание кальцита, %	
		по рентгенофазовому анализу	по ЭПР
Южно-Камышитовое, 3	152-158	10,7	11
Южно-Камышитовое, 3 (эталон)	181-186	90,0	90
Южно-Камышитовое, 3	219-224	50,3	52
Сазанкурак, 5	443-448	29	28
Сазанкурак, 2	476-481	16	17
Тортай, 4	2863-2871	30	30
Тортай, 4	2926-2932	12	13
Имашевское, 1	3744-3746	10	10

В минералогических исследованиях для качественной диагностики карбонатных минералов часто используются ИК-спектроскопия [4]. На рис. 3 приведен полный ИК-спектр осадочной породы месторождения Кожа Южный, скв.6 (интервал 375-380 м). Здесь на полосу v_4 колебания кальцита при волновом числе 712 см^{-1} [5] накладываются полосы каолинита и кварца. Сопоставление расположения полос на участке ИК-спектра исследуемого образца с эталонными образцами мономинеральных фракций као-

линита и кальцита [6] в диапазоне волновых чисел $2000-450 \text{ см}^{-1}$ (рис.4) подтверждает присутствие кальцита и каолинита в пробе. По данным рентгенофазового анализа содержание кальцита в исследуемой породе составляет 25,2%, каолинита - 9,1%. В присутствии других минералов: кварца, монтмориллонита, ангидрита, мусковита, альбита и др. качественная диагностика карбонатных минералов с помощью ИК-спектроскопии становится более сложной задачей.

Рис. 3. ИК-спектр породы месторождения Кожа Южный, скв.6 (интервал 375-380 м)



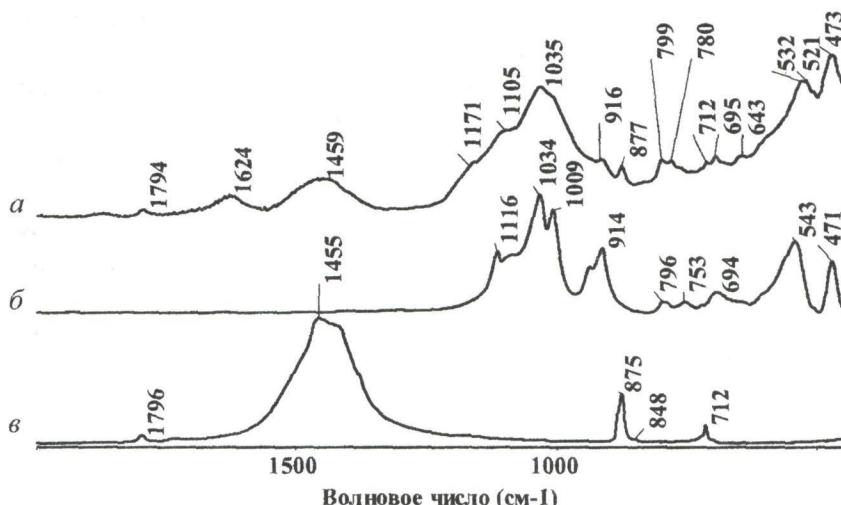


Рис. 4. Часть ИК-спектров, записанная при меньшей развертке волновых чисел (см^{-1}):
а – скв. 6 (375-380 м) месторождения Кожа Южный; б – стандартный ИК-спектр каолинита; в – стандартный ИК-спектр кальцита

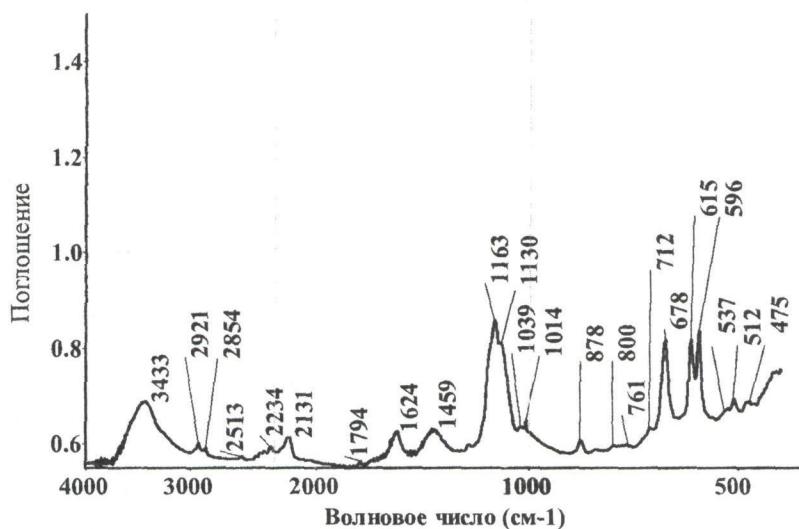


Рис. 5. Полный ИК-спектр породы Имашевского месторождения, скв. 1 (3593-3596)

На рис. 5 приведен полный ИК-спектр породы Имашевского месторождения, скв. 1 (глубина 3593-3596 м), как показывают результаты анализа этого спектра, основными породообразующими минералами являются: ангидрит $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ – 1163, 1130, 678, 615, 596, 512 см^{-1} ; кальцит CaCO_3 – 1794, 1459, 878, 712 см^{-1} ; каолинит – $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ – 1039, 1014, 800, 761, 537, 475 см^{-1} ; бассанит $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ – 1163, 1014 см^{-1} [6, 7].

Этот образец также изучен методом ЭПР. На рис. 6 а приведен спектр ЭПР данного образца, который полностью совпадает со спектром от доломита из резервуара месторождения Бекбулат (содержание доломита по данным рентгенофазового анализа составляет 98%), приведенном на рис. 6 б. Здесь наблюдаются спектры двух ионов Mn^{2+} , различающиеся величинами

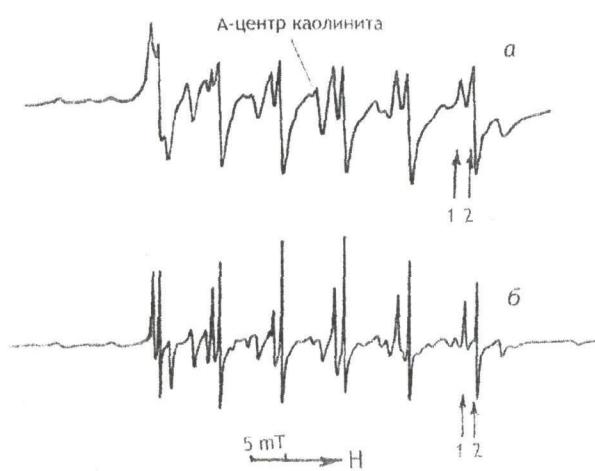


Рис. 6. Спектры ЭПР доломита: а – Имашевского месторождения; б – месторождения Бекбулат (глубина 3825-3832 м, нижний слой); $\alpha = 15 I_1/I_2$, где I_1 и I_2 – интенсивности линий 1 и 2 соответственно

g – факторов (2,0100 и 2,0028); Линии 1 и 2 в «высокополовой» части спектра принадлежит ионам Mn^{2+} , замещающим в кристаллической решетке доломита ионы Mn^{2+} и Ca^{2+} соответственно. В центральной части спектра кальцит – доломитовой породы Имашевского месторождения (рис. 6а) наблюдается несимметричный синглет от А-центра каолинита. С помощью метода ЭПР-спектроскопии доломит был обнаружен в девонских отложениях месторождений Тортай, скв.4, Равнинная, скв.8, Володарское, скв.2 и др.

Таким образом, идентификация методом ЭПР карбонатных минералов в разрезах скважин позволяет получать оперативную информацию о качественном и количественном составе карбонатных образований.

Применение метода ЭПР позволит получить экономическую эффективность геолого-геохимических и петрофизических исследований, так как карбонатные породы как коллекторы нефти и газа уверенно конкурируют с терригенными образованиями. По различным данным, от 50 до 60% современных мировых запасов углеводородов (УВ) приурочено к карбонатным образованиям. Поэтому геолого-геохимическая и петрофизическая информация, полученная при помощи метода ЭПР, приобретает важное практическое значение в общем объеме информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nasirov R. The Paramagnetic Indicators for Determination of Oil and Gas Bearing Capacity of Deposits During EPR Analysis of Geological Cross Sections of Exploration Wells // Abstract of 48th Rocky mountain conference on analytical chemistry. Breckenridge, Colorado, 2006. P. 65.
2. Webb T.L., Heystek T. The carbonate minerals; The differential thermal investigation of clays. London, 1957. 363 p.
3. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964. 167 с.
4. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд. МГУ, 1977. 174 с.
5. Nakamoto K. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 412 с.
6. Aldrich Condensed Phase Library Edition I (10607 spectra), 1998.
7. Moenke H., Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962. 394 p.

Резюме

Жұмыста мұнайлы шөгінді жыныстардағы карбонатты минералдарды анықтауға, марганецтің paramagnитті формасы өсерінен пайда болатын ЭПР сигналының спектральды сипаттамалары пайдаланылған.

¹Атырауский государственный университет им. Х. Досмухamedова;

²АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащении»

Поступила 26.08.08г.