

P. НАСИРОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРЕЗА НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлена академиком МАМР О. И. Серебряковым)

Методом ЭПР при изучении пород (кернов) геологического разреза поисковых скважин месторождений Прикаспийского региона установлено, что помимо двухвалентного марганца в качестве индикатора нефтеносности может служить интенсивность сигналов ЭПР ванадия (IV) и органических свободных радикалов (СР) в битумах пород.

На современном этапе основным определяющим фактором экологической обстановки Казахстанской части Прикаспийского региона является интенсивное развитие нефтегазовой деятельности, особенно в области разведки и добычи нефти и газа. Усилившаяся в последнее время международная активизация нефтегазовой деятельности на акватории Каспийского моря в отсутствие общепризнанных норм и правил поведения крупных нефтегазовых фирм на Каспии без согласованных усилий стран, особенно России и Казахстана и области экологической безопасности данного региона, может привести к крупным и трагическим последствиям для всего биологического разнообразия Каспийского моря.

Последствия неупорядоченной нефтегазовой деятельности в этой области в условиях не налаженной системы мониторинга и ответственности (а в нужных случаях и солидарной ответственности, как минимум, наших двух стран) будут приводить к многолетним усилиям по их ликви-

дации и почти всегда – без ощутимых результатов. Другими словами, эти негативные последствия будут выглядеть как чрезвычайные ситуации, а на самом деле к этим событиям хозяйствующие субъекты на северном Каспии могут идти годами. Например, при дешифрировании космоснимков на дне Каспийского моря были зафиксированы две нитки трубопроводов, которые шли к центру моря от приливной АЭС г. Актау (бывшего Шевченко). Ни одно ведомство не призналось в их существовании (военные, Газпром, нефтяники и т.п.). Оказалось, что таким образом идет сброс законтурных и вторичных вод для их захоронения. Другой случай – знаменитого пожара буровой №38 на Тенгизе. Такое же дешифрирование показало, что после задавки этой скважины проявляются грифоны предположительно вредного углеводородного состава видны даже на побережье Каспия (Казахстанский берег).

Западный Казахстан, в частности Атырауская область, располагает богатейшими запасами

углеводородного сырья на суше и на шельфе Каспийского моря. В настоящее время региональная политика, политика ведущих хозяйствующих субъектов, главным образом, преследует интенсивное использование исчерпываемых углеводородных ресурсов. Причем ставка делается не на полный цикл технологической переработки углеводородного сырья и создание соответствующей инфраструктуры, а на добычу и экспорт нефти и газа из страны.

В настоящее время в Казахстане работает около 110 совместных и иностранных компаний, получивших лицензии на разведку и добычу углеводородного сырья, многие из них пользуются преимущественно инновационной технологией промышленно развитых стран.

Одним из определяющих факторов индустриально-инновационного развития разведки и добычи нефти в Прикаспийском регионе наряду с системным трансфертом зарубежных научных идей и технологий является внедрение в производство более применительных к условиям Прикаспийского региона конкурентоспособных отечественных научных разработок и технологий.

В работе предлагается системный геохимический подход, разработанный нами для выявления залежей нефти и газа в Прикаспийском регионе.

Наши исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показывают,

что парамагнитные свойства изученных пород осадочных отложений Прикаспийской впадины обуславливаются двухвалентным состоянием марганца, а также наличием органических свободных радикалов (СР) и ионом ванадила ( $\text{VO}^{2+}$ ), находящихся в породах [1, 2].

Ниже вкратце излагаются возможности использования парамагнитной формы марганца для выявления залежей нефти и газа. Сущность этого явления такова. Нефтяная залежь углеводородов, находящаяся в породах, в коллекторах испаряется, причем испаряются легкие углеводороды, и при этом над нефтяной залежью углеводородов образуется так называемое геохимическое поле.

Углеводороды, входящие в состав этого поля, взаимодействуют с породой. Порода, состоящая из различных ассоциаций минералов, содержит марганец в различных степенях окисления.

В литературе отсутствуют сведения о соотношении содержания общего марганца и марганца (II) в нефтеносных породах Прикаспийского региона. Для определения валового содержания марганца в породах были использованы методы химического и рентгено-флуоресцентного (РФА) анализов, а определение  $\text{Mn}^{2+}$  осуществлено методом ЭПР. В табл. 1 представлено содержание общего марганца в породах, залегающих в продуктивных и непродуктивных разрезах различных скважин месторождений междуречья Урал-

Таблица 1. Результаты определения марганца в породах разными методами

Месторождение, скважины	Глубина отбора кернов, м	Содержание марганца по РФА, г/т	Содержание марганца (II) по методу ЭПР, г/т	
			Исходная порода	После обработки породы HCl
Эмбинский район				
Кемерколь, 9	1155-1160	61,9	2,7	60
Кемерколь, 9	1350-1355	4,9	3,0	3,4
Кемерколь, 9	1420-1425	32	31,0	32
Кемерколь, 20	1120-1125	5,0	Отс.	4,0
Кожа Южный, 3	1080-1085	200	177,1	177
Кожа Южный, 3	1150-1155	33,2	Ост.	32
Кожа Южный, 3	1255-1260	104 (150)*	7,2	11,5
Кожа Южный, 6	350-355	130 (112)	Ост.	120
Кожа Южный, 6	375-380	54,4	6,6	12
Кожа Южный, 6	435-440	8,1	Ост.	8
Молдабек, 16	512-515	87	70,7	88
Междуречье Урал-Волга				
Камышитовое Южное, 3	407-412	1500 (1360)	496,8	1370
Забурунье, 1	875-880	69 (90)	0,6	100

\* В скобках приведены данные химического анализа.

Эмба и Урал-Волга, определенное методами РФА и химически, и данные ЭПР по  $Mn^{2+}$ .

Как видно из табл. 1, в пределах точности методов для большинства измерений характерно многократное превышение общего содержания марганца по отношению к двухвалентному марганцу, что свидетельствует о нахождении в породах данного региона наряду с двухвалентной формой марганца форм более высокой степени окисления. В тех случаях, когда в породе присутствует нефть или остатки органических веществ, количество в ней общего и двухвалентного марганца очень близки (табл. 2). Высокое содержание  $Mn^{2+}$  наблюдается в породах, где соседствуют нефтеносные горизонты. Исследовались образцы пород шлама и керна из разведочных скважин нефтяных месторождений Сазанкурак, Кемерколь, Кожа Южный, Онгар Восточный, Таган Южный и Кырыкмылтык, в которых продуктивны терригенные отложения юрского, триасового и нижнемелового возраста. Особенно тщательно исследовались разрезы, примыкающие к продуктивным пластам.

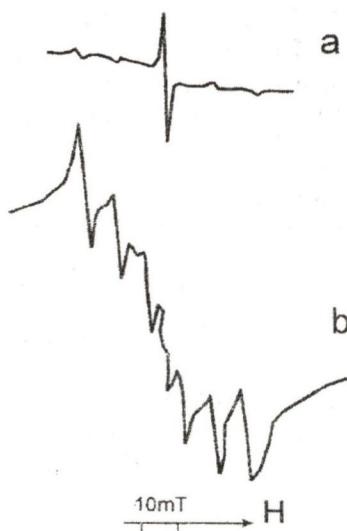
Каждый образец (керн) горной породы из дискретной выборки, составленной по глубине

4 точки из 5-метрового интервала, подвергается сушке при  $t = 105^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса, чтобы избежать влияния влажности на чувствительность спектрометра. Концентрация ионов  $Mn^{2+}$  определялась по эталону ВИСИ-3.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что в результате влияния восстановительной обстановки произошло практически полное восстановление марганца до двухвалентного. Для подтверждения существования более высоких степеней окисления марганца некоторые породы подвергались обработке концентрированной соляной кислотой: при этом была установлена глубина восстановления марганца в изучаемых породах. Как видно из табл. 1 и 2, после обработки породы концентрированной соляной кислотой содержание двухвалентного марганца становится сравнимым по величине с общим содержанием марганца, определенного методами РФА и химическим. На рис. 1, а приведен спектр ЭПР двухвалентного марганца из непродуктивного разреза. Как видно, содержание  $Mn^{2+}$  очень низкое. После обработки этой породы концентрированной соляной кислотой содержание в ней  $Mn^{2+}$  резко увеличивается (рис. 1, б).

Таблица 2. Изменение содержания  $Mn^{2+}$  в породах до и после их обработки концентрированной соляной кислотой

Номер скважины	Глубина отбора кернов, м	Содержание $Mn^{2+} 10^{16}$ ионов/г		Признаки нефти и органических остатков по керну
		до обработки	после обработки	
<i>Кемерколь</i>				
9	1080-1085	193,2	193	Песчаник с обуглившимся детритом
9	1350-1355	3,3	3,6	Песок пропитан густой нефтью
9	1355-1360	2,9	21	Отс.
9	1420-1425	35,1	36	Песчаник с обуглившимся детритом
20	1120-1125	Отс.	4	Отс.
20	1240-1245	5,1	4	Отс.
<i>Кожа Южный</i>				
3	1150-1155	0,4	28	Отс.
3	1255-1260	7,8	125	Отс.
<i>Молдабек</i>				
16	368-371	Отс.	Отс.	Отс.
16	418-420	Следы	Следы	Отс.
16	512-515 (верх)	7,8	450	Отс.
16	512-515 (вниз)	77,2	96	Песок пропитан нефтью
<i>Котыртас</i>				
22	1060-1065	Следы	15	Отс.
22	1296-1301 (верх)	4,0	156	Отс.
22	1301-1306	231,3	218	Песчаник пропитан нефтью



Спектры ЭПР пород, взятой с глубины 800–805 м месторождения Забурунье, скв. 1:  
а – исходная порода; б – после обработки HCl

Аналогичный случай наблюдается для кернов, полученных из других непродуктивных горизонтов.

Обогащение прилегающих к нефтяному горизонту разрезов ионами  $Mn^{2+}$  связано с химическими воздействиями органических веществ на окислительно-восстановительное равновесие в системе:



Наличие этого высокоинформативного разделительного признака установлено при изучении пород разрезов рядов надсолевых нефтяных месторождений Прикаспия методом ЭПР – радиоспектроскопии [3, 4].

Вышеприведенная реакция показывает, что марганец в породах находится в основном в более высоких, чем  $Mn^{2+}$ , степенях окисления. По этой причине представляло интерес проверить, в какой степени восстановительные компоненты нефти способны уменьшать степень окисления марганца в породах. С этой целью нами исследованы восстановительные свойства Тенгизской нефти, содержащей достаточно много сероводорода (0,2 масс. %) и меркаптанов (0,06 масс. %). Воздействие этой нефти на породу скв. 22 Котыртасского месторождения (1296–1301 м), содержащую  $4 \cdot 10^{16}$  ионов/г  $Mn^{2+}$ , приводит к увеличению его концентрации до  $14,2 \cdot 10^{16}$  ионов/г. Обработка породы нефтью проводилась при кипячении в течение 12 ч.

Более глубокое восстановление (до  $65,8 \cdot 10^{16}$  ионов/г) осуществлено при обработке измельченной породы потоком сероводорода в

течение 24 час. Обработке Тенгизской нефтью подвергалась также порода из скв. 3 месторождения Кожа Южный (1255–1260 м), содержащая  $7,8 \cdot 10^{16}$  ионов/г  $Mn^{2+}$ . В результате обработки концентрация двухвалентного марганца увеличилась до  $24 \cdot 10^{16}$  ионов/г.

Таким образом, не вызывает сомнения, что накопление двухвалентного марганца в породах терригенных надсолевых отложений Прикаспия является результатом восстановленного действия углеводородных компонентов вмещающих отложений. Наблюдение за общим содержанием марганца не выявляет определенных закономерностей, которые можно было бы связать с нефтегенерностью горизонтов.

В целом по большинству исследованных геологических разрезов нефтегазовых скважин отмечается совпадение повышенных концентраций  $Mn^{2+}$  с доказанной нефтегазоносностью этих же интервалов разрезов.

Перспективность парамагнитной формы марганца, иона ванадила и органических свободных радикалов для выявления залежи нефти и газа в разрезах нефтегазовых скважин апробирован на Астраханском месторождении (Россия) и месторождениях Молдабек Восточный и Сазанкурак (Казахстан) и получил положительную оценку специалистов, отметивших его более высокую эффективность и экономичность в поиске нефти и газа [5–7].

Результаты данных исследований как способ прогнозирования залежей нефти и газа в разрезах нефтегазовых скважин защищены двумя патентами Российской Федерации и одним предварительным патентом Республики Казахстан [8–10]. В этих патентах показано, что данный способ удачно дополняет существующие традиционные геохимические методы поисков нефти и газа, однако отличается более высокой экспрессностью и оперативностью получения информации.

В заключении хотелось бы отметить, что наша цель далека от мысли показать, что предложенный геохимический способ превосходит другие геолого-геофизические методы. Наша цель – развить новое научное направление применительно к процессу бурения морского дна Каспия, а также бурению подсолевых отложений Казахстанской части Прикаспийской впадины. Внедрение предложенного способа для этих целей

обеспечит не только достоверность, эффективность поисковых работ, но и сохранность экологической обстановки во время процесса бурения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Насиров Р. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 128 с.
2. Насиров Р., Килибаев М.Б. Основы метода ЭПР и его применение в химии и геологии. М.: изд. «Нефть и газ» РГУ Нефти и газа им. И. М. Губкина, 2000. 260 с.
3. Насиров Р. Прогноз продуктивности пласта по распределению ионов двухвалентного марганца в породах // Экспресс-информация, серия Разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи. 1992. №9. С. 14-16.
4. Насиров Р., Соловьевников С.П. Двухвалентный марганец – спутник нефтеносных горизонтов // Нефтяное хозяйство. 1991. №11. С. 31-32.
5. 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 48<sup>th</sup> Rocky mountain conference on analytical chemistry, Breckenridge, Colorado, July 23-27, 2006. P. 65.
6. Nasirov R., Kudaikulov U., Shambilova G.K., Makhatova V., Zhuldyev M. New method of determination residual oil saturation in sedimentary rocks // Book of Abstracts, 5<sup>th</sup> Asia-Pasific EPR/ESR Symposium, August 24-27, 2006, Novosibirsk, Russia.
7. Насиров Р. Использование метода ЭПР для выявления возможных скоплений углеводородов при изучении геологических разрезов поисковых скважин // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №4. С. 143-144.
8. Пат. 2068188 РФ. Способ прогнозирования нефтесносности терригенных разрезов скважин / Насиров Р.Н., Соловьевников С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е.; опубл. 20.10.96, Бюл. №29.
9. Пат. 2068190 РФ. Способ прогнозирования залежей нефти в разрезах скважин / Насиров Р.Н., Соловьевников С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е.; опубл. 20.10.96, Бюл. №29.
10. Предпатент РК 16208. Способ экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород / Джакиев К. Т., Джексенов М. К., Текел А. А., Насиров Р., Тавризов В. Е.; опубл. 15.09.2005. Бюл. № 9.

#### Summary

By the EPR method was studied geological section of wells of Pricaspian region oil deposits. Using of EPR method shows, that in the capacity indicators of prognosis oil and gas bearing rocks-layers may be used also vanadium (IV) and organic free radicals (FR), which are presented in layers together with ions Mn (II).

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

*Поступила 20.06.07г.*