

**М. К. ДЖЕКСЕНОВ¹, Л. А. МЫЛТЫКБАЕВА², Р. Н. НАСИРОВ³,
Т. К. АХМЕДЖАНОВ, Г. Ж. СМАИЛОВА**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ПЛАСТОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ДОБЫВАЕМОЙ НЕФТИ

Надсолевые месторождения нефти и газа в междуречье Урал-Волга и Урал-Эмба характеризуются сложным геологическим строением, обусловленным влиянием соляного тектогенеза, в результате которого они разбиты многочисленными сбросами на отдельные крылья, блоки, поля. Ресурсы нефти и газа рассредоточены по этим блокам и полям.

При определении и пересчете запасов нефти, при выборе рациональной системы разработки месторождений необходимо уточнение их геологического строения.

Известно, что ресурсы нефти во многих нефтяных месторождениях вышеизложенных регионов находятся в разновозрастных нефтеносных толщах. Поэтому многие из них являются многопластовыми месторождениями. В практике эксплуатации многопластовых нефтяных месторождений в отдельных добывающих скважинах зачастую несколько продуктивных пластов объединяются в один объект разработки. На многих нефтяных месторождениях в одной скважине, как правило, вскрываются несколько (от 2 и более) продуктивных пластов. В этих условиях, особенно на месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки, весьма сложной и чрезвычайно важной проблемой является возможность определения доли каждого продуктивного пласта в общем дебите скважины. Достоверные или по возможности близкие к ним данные о количестве добываемой из каждого пласта нефти необходимы при периодических пересчетах запасов углеводородов (УВ) месторождения на основе определения остаточных запасов по каждому пласту (горизонту). Остаточные запасы в свою очередь являются чрезвычайно важными исходными данными для планирования технологических, финансово-экономических и других показателей разработки месторождения.

Выполненные экспериментальные результаты в работах [1, 2] подтвердили, что в объеме отдельного продуктивного пласта (горизонта) или

изолированного блока содержания парамагнитного ванадия и свободных радикалов (СР) изменяются в незначительных пределах, а в продуктивном горизонте, расположенном в нескольких блоках с плохой гидродинамической связью, концентрации варьируют в более широком диапазоне.

В работах [2, 3] методом ЭПР установлено, что ванадий в виде комплекса иона – ванадила концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти. Свободные радикалы относились к конденсированным ароматическим структурам асфальтенов. Отсутствие в спектре ЭПР исследуемых образцов нефтей и конденсатов одиночной линий без сверхтонкой структуры с $g = 2,0$ свидетельствует об отсутствии асфальтенов. Поэтому при групповом анализе применяется также метод определения асфальтенов в нефтях, основанный на корреляционной связи между интенсивностью сигнала ЭПР СР и концентрацией асфальтенов [4].

Как известно [5], в присутствие свободных радикалов в нефтях, обусловлено многими факторами – образованием свободных радикалов в результате облучения при распаде рассеянных в горных породах радиоактивных элементов, при нагревании в пластовых условиях, унаследованным характером от живого вещества и т. д.

Ванадий, по мнению ряда исследователей [6], наследуется нефтью из материнского органического вещества (ОВ) и его комплексы с порфирином в нефтях сохраняют свой углеродный скелет в течение длительного геологического времени.

Впервые Ф. Г. Унгер и К. С. Яруллин [7] использовали отношения интенсивности пика СР к интенсивности пика ванадиловых комплексов, названное «Параметр L» для оценки возраста нефти, исходя из следующих соображений: соотношение (L) этих двух устойчивых величин, указывающих на биогенное происхождение нефти, должно характеризовать именно ту среду, в которой она образовалась.

Статический характер изменения величин отношений интенсивности сигнала СР к интенсивности сигнала комплексов четырехвалентного ванадия также установлен при исследовании парамагнитных свойств нефти разновозрастных геологических отложений Прикаспийского региона [8].

В ранней работе [9] экспериментально показано, что взаимосвязь свободных стабильных радикалов с комплексами четырехвалентного ванадия в нефтях Прикаспийского региона имеет характер прямой зависимости. Такая прямая зависимость подтверждается данными М. Р. Якубова [10]. Содержание СР и ванадильных комплексов в нефтях Татарстана увеличивается при переходе от более древних отложений к молодым.

В данной работе был использован метод ЭПР для распознавания пластовой принадлежности добываемой нефти с помощью содержащихся в ней ванадия и СР.

В нефтях изученных месторождений присутствуют сигналы ЭПР как ионов ванадия, так и СР.

В табл. 1 приводятся экспериментальные результаты определения концентрации ванадия и СР в нефтях Астраханской области.

Таблица 1. Содержание ванадия и СР в нефтях Астраханской области

Месторождение, номер скважины	Интервал отбора нефти, м	Содержание	
		V ⁴⁺ , г/т	СР·10 ⁻¹⁷ , спин/г
Маастрихт	600	0,47	6,59
Улан-Хольское	2700	Отс.	0,53
Разночиновское, 21	800	0,54	15,56
Верблюжье, 9	1154-1170	5,36	14,88
Верблюжье, 3	1600-1605	0,40	5,8
Верблюжье, 4	1638-1640	0,80	4,87
Володарское, 2	5961	13,39	3,28
Астраханское, 1	4600	Отс.	Отс.
Мартышки, 132 (эталон)	652-670	7,32	4,69

На рис. 1, а, б показаны центральные части спектров ЭПР исследуемой и эталонной нефти (Мартышки, скв. 132), содержащих одну из компонентов сверхтонкой структуры ванадия (наиболее интенсивная линия) и синглет от СР (условие записи одинаково). Содержание (C_x) свободных радикалов определяли по эталону $C_{эт}$, сравнивая площади соответствующих сигналов ЭПР по формуле:

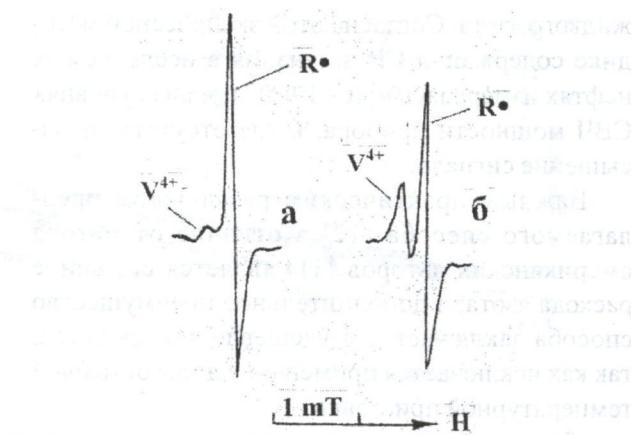


Рис. 1. Спектры ЭПР нефтей, записанные при 25°C:

а – Верблюжье, скв. 3 (1600-1605);
б – Мартышки, скв. 132 (652-669 м)

$$C_x / C_{эт} = \Delta S_x / \Delta S_{эт} = \Delta H_x^2 \cdot I_x / \Delta H_{эт}^2 \cdot I_{эт},$$

где ΔH_x – ширина линии СР между точками максимального наклона при записи спектра образца анализируемой нефти; I_x – высота этого сигнала; $\Delta H_{эт}$ – ширина линии СР между точками максимального наклона при записи спектра эталона; $I_{эт}$ – высота той же линии при записи спектра ЭПР эталона.

Если учесть, что ширина спектральных линий образца анализируемой и эталонной нефти одинаковы: $\Delta H_x = \Delta H_{эт}$, тогда формула принимает более удобную форму для экспрессного определения СР:

$$C_x = \frac{C_{эт} \cdot I_x}{I_{эт}},$$

где I_x – определяется из спектра исследуемой нефти (рис. 1, а), а $I_{эт}$ определяется из спектра эталонной нефти (рис. 2, б). Подставляя экспериментальные данные в формулу, получим: $C_x = 5,8 \cdot 10^{17}$ спинов/г. Используемая формула определения содержания СР была использована также для определения содержания ванадия (V^{4+}) в нефтях.

По рекомендации американских авторов [11] спектры ЭПР V^{4+} принято измерять при температуре – 90°C, при которой нефть затвердевает и амплитуда измеряемого сигнала не зависит от ее вязкости. Термостатирование образца осуществлялось обдувом газообразным азотом нагретым до заданной температуры. В работе [12] предложен способ одновременного определения содержания ванадия и СР в нефтях при температуре

жидкого азота. Согласно этой экспрессной методике содержания СР и ванадия в исследуемых нефтях измерялась при -196°C с малых уровнях СВЧ мощности прибора, когда отсутствует насыщение сигнала.

Важным практическим результатом предлагаемого способа [12] в отличие от метода американских авторов [11] является снижение расхода азота, а дополнительное преимущество способа заключается в удешевлении процесса, так как исключается применение дорогостоящей температурной приставки.

Очень интересное изменение в концентрациях V^{4+} и СР происходит по геологическим разрезам нефтегазовых скважин. Для иллюстрации на рис. 2 показаны центральные части спектров ЭПР нефти по геологическим разрезам месторождения Верблюжье (Россия), снятых при -196°C , содержащих одну из компонент сверхтонкой структуры V^{4+} и синглет от СР. Как видно, интенсивность сигнала ЭПР V^{4+} и СР с увеличением глубины залегания нефти уменьшается.

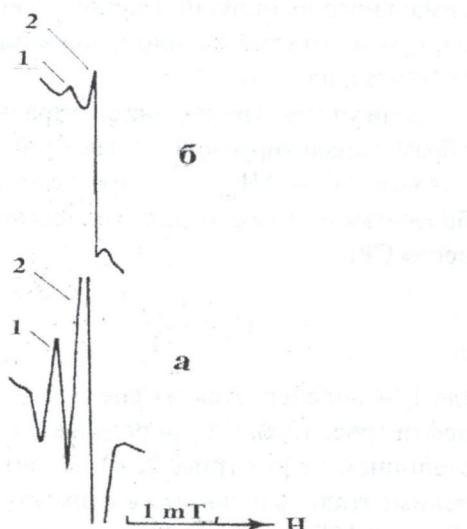


Рис. 2. Изменение ЭПР-сигнала нефти по разрезу месторождения Верблюжье. Глубина: а – 862-1348 м (скв. 9); б – 1638-1640 м (скв. 4).

1 – компонента СТС спектра ЭПР V^{4+} ; 2 – сигнал ЭПР СР

Следует отметить, что содержание СР в исследованной нефти Разночинского месторождения довольно высокое (табл. 1). Как видно, из этой таблицы очень низкое содержание СР наблюдается в нефтях Улан-Хольского и Астраханского месторождений, здесь также отсутствует четырехвалентный ванадий. Этот эксперимен-

тальный факт однозначно свидетельствует о том, что изучаемые пробы относятся к газовому конденсату.

Для нефти Западного Казахстана зависимость физико-химических свойств нефти от глубины залегания и возраста рассматривалась на примере высоковязких и высокованадиевых нефти полуострова Бузачи [13]. Было установлено, что с увеличением глубины и возраста нефти, содержащих пород проходит уменьшение плотности нефти, содержания в ней серы и смол. С ростом глубины уменьшается также содержание в нефти четырехвалентного ванадия и СР, несколько менее четко проявляется уменьшение содержания ванадилпорфириновых комплексов [14].

Для изучения направленности колебаний концентрации СР и V^{4+} в нефтях по разрезу были рассмотрены результаты содержания СР и V^{4+} в нефтях междуречья Урал-Волга. В качестве примера рассмотрим различия свойств нефти месторождений Мартыш и Камышитово Юго-Западное. Нефтеносность многопластового месторождения Мартыш связана в основном с отложениями нижнего мела и средней юры, в которых выявлено пять нефтеносных горизонтов. Апт-неокомский горизонт наиболее значительный по площади, толщине и содержащимся в нем запасам нефти (рис. 3). По электрокаротажным диаграммам между I и II неокомскими горизонтами выделяется промежуточный пласт, ниже этих горизонтов – среднеюрский нефтеносный горизонт.

По физико-химической характеристике дегазированные нефти месторождения Мартыш можно подразделить на две группы: масляные – апт-неокомские и неокомские нефти и бензиновые – среднеюрские нефти. Нефти апт-неокомского и неокомского горизонтов малосернистые, вязкие, малопарафинистые, смолистые, содержащие высоконицеские масла. Нефти среднеюрского горизонта легкие, малосернистые, малосмолистые, маловязкие (табл. 2).

В нефти апт-неокомского горизонта среднее содержание ванадия 6,78 г/т, тогда как в нефти нижележащего юрского горизонта всего 2,1 г/т, с ростом глубины уменьшаются плотность нефти, содержание серы, увеличивается выход легких фракций.

На месторождении Камышитово Юго-Западное с ростом глубины снижаются содержа-

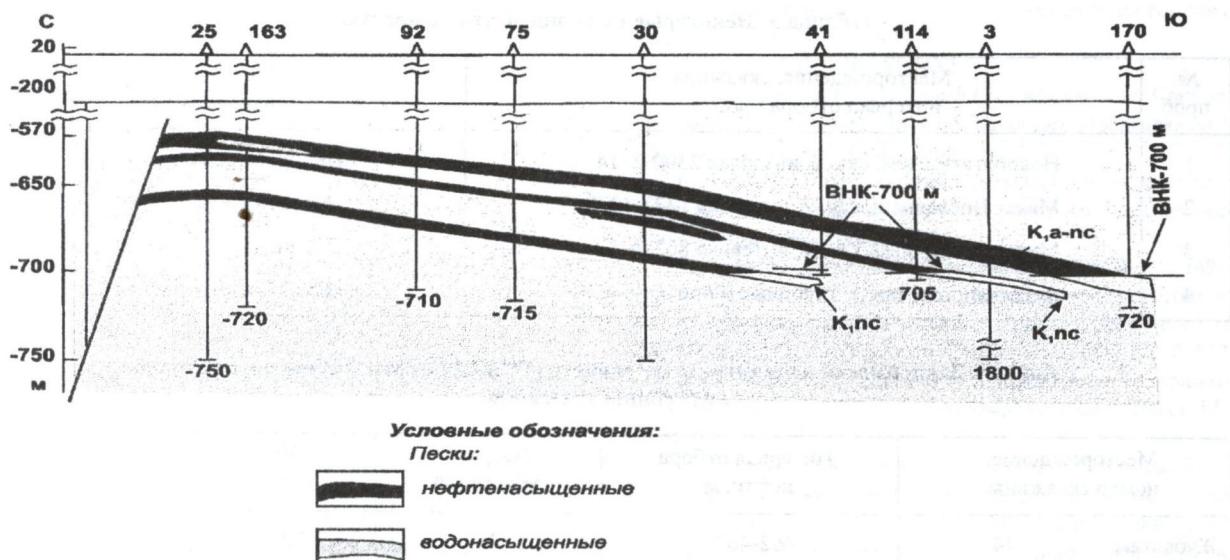


Рис. 3. Геологический профиль через месторождение Мартышки по линии скважин 25 - 170

Таблица 2. Содержание СР, V⁴⁺ и физико-химические характеристики нефти междуречья Урал-Волга

Месторождение, горизонт	Интервал отбора нефти, м	Плотность нефти, г/см ³	Содержание в нефти, %			Выход фракции до 300°C, %	СР·10 ⁻¹⁷ спин/г	Содержание в нефти V ⁴⁺ , г/т
			серы	смол сернокислых	асфальтенов			
<i>Мартышки</i>								
Апт-неокомский	620-715	0,895	0,34	20,9	0,29	23,4	5,71	6,8
Неокомский I	634-720	0,888	0,30	23,8	Не опр.	25,7	—	—
Неокомский II	657-706	0,884	0,25	20,7	То же	25,8	4,17	5,6
Среднеурский	870-930	0,809	0,15	8,0	«	58,0	2,0	2,1
<i>Камышитовое Юго-Западное</i>								
Верхний альбский	210-218	0,919	0,43	34,0	2,6	16,0	5,35	9,8
Средний альбский	230-240	0,879	0,36	—	—	—	4,85	6,9
Аптский	484-487	0,851	0,14	7,0	0,38	36,0	1,91	1,0
Среднеурский	522-640	0,803-0,846	0,09-0,13	2,0	—	55,0	0,1-1,0	0,03-0,51

ния в нефти ванадия и СР параллельно уменьшению плотности нефти и содержания смол и серы (табл. 2).

При разведке газоконденсатных месторождений с нефтяной оторочкой (подушкой) важно как можно раньше определить, содержит ли залежь (месторождение) только газоконденсат или газоконденсат и нефть.

Использование для этой цели предлагаемый экспресс- метод недеструктивного анализа позволяет путем отбора и исследования небольших проб пластовых углеводородов методом ЭПР определить характер насыщения залежи (месторождения), то есть наличие в них конденсата или

нефти. Пример использования этого экспресс- метода для определения типа залежи приведен в табл. 3. Как видно из этих данных в отличие от нефти газоконденсатные залежи не содержит как свободных радикалов так и четырехвалентного ванадия.

В нефтях месторождений Эмбенского района концентрация СР так же уменьшается с глубиной залегания нефти, как и в нефтях междуречья Урала и Волги, залегающих на небольших глубинах (табл. 4). На рис. 4 видно, что интенсивность обеих линий спектра ЭПР нефти месторождения Молдабек Восточный уменьшается с ростом глубины залегания нефти.

Таблица 3. Некоторые газоконденсатные пласти

№ проб	Месторождение, скважина, интервал отбора проб, м	Наличие сигнала ЭПР
1	Новобогатинское, скв. 7, интервал 2300-2314	Нет сигнала (конденсат)
2	Макат Восточный, скв. 7, интервал 1272-1278	Нет сигнала (конденсат)
3	Макат Восточный, скв. 4, интервал 802-805	Нет сигнала (конденсат)
4	Астраханское, скв. 1, глубина отбора проб 4600	Нет сигнала (конденсат)

Таблица 4. Зависимости параметров свойств (V^{4+} и СР) нефти Эмбенского региона от глубины залегания

Месторождение, номер скважины	Интервал отбора нефти, м	Возраст отложений	V^{4+} , Г/т	$СР \cdot 10^{-17}$ спин/см ³
Жубантам, 14	462-467	K_1	8,54	11,81
	477-480	K_1	6,62	13,29
Котыртас, 28	425-429	J_2	1,64	0,92
1	1114-1119	T_2	7,81	3,77
Кырыкмылтык, 16	491-495	K_1	17,88	5,90
15	930-932	J_2	5,13	2,46
Орысказган, 19	870-876	T_1	0,72	4,71
36	941-954	T_2	0,05	0,50
Таган Южный, 1	240-262,8	J_2	30,71	35,91
2	597-601	T	11,82	12,41
Тогыз, 1	271-277	J_2	20,42	23,67
	3820	T	4,19	2,65
Ботахан, 11	1194-1198	J_2	24,3	8,5
68	1205-1210	J_2	21,9	8,3
Прорва, 169	2205-2212	J_2	11,0	9,4
314	2720-2735	J_2	9,0	8,0

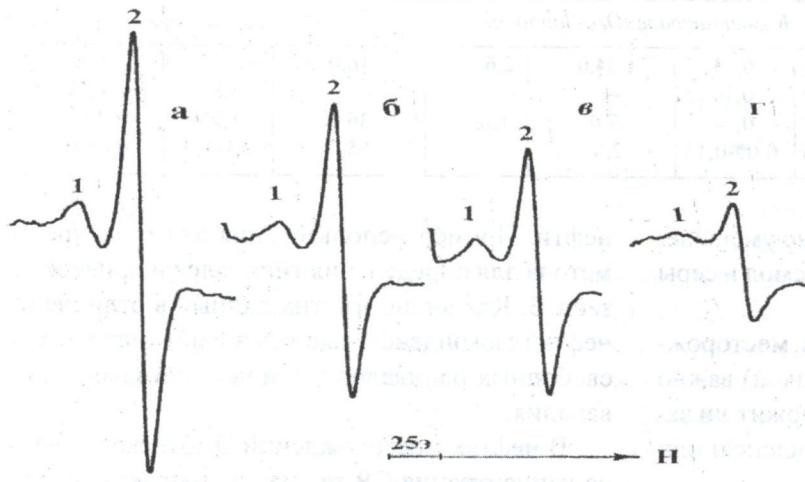


Рис. 4. Изменение ЭПР-сигнала нефтей по разрезу месторождения Молдабек Восточный, скв. 5
Глубина, м: а – 238-250, б – 268-271,
в – 347-354, г – 512-518;
сигналы ЭПР: 1 – от V^{4+} , 2 – от СР

Такая закономерность наблюдается по разрезу месторождения Котыртас и других нефтей Эмбенского региона (рис. 5).

Некоторые закономерности распределения содержания СР и V^{4+} по разрезу месторождений нефтей с различными физико-химическими свой-

ствами были выявлены для низкованадиевых нефтей месторождения Молдабек Восточный (рис. 4), расположенного в юго-восточной части Прикаспийской впадины в бассейнах нижнего течения рек Сагиз и Эмба. В результате детальной пластовой корреляции с привлечением

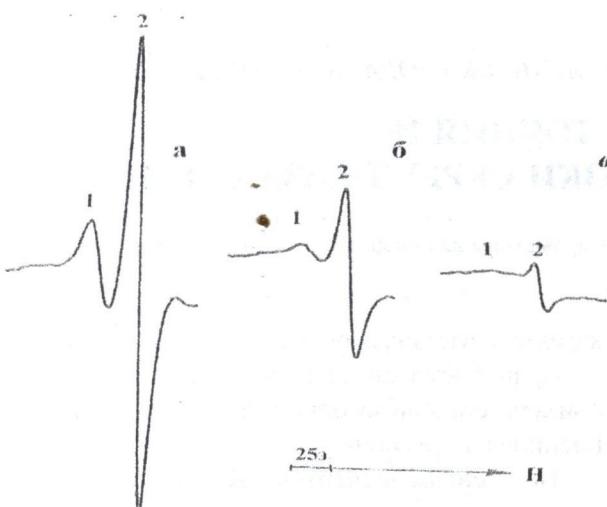


Рис. 5. Изменение ЭПР-сигнала нефти по разрезу месторождения Котыртас Северный, скв. 22. Глубина, м: а – 1053-1058, б – 1176-1185,7, в – 1226-1228,5; сигналы ЭПР: 1 – от V⁴⁺, 2 – от V⁵⁺

данных опробования и интерпретации материалов геофизических методов исследования скважин (ГИС) в разрезе этого месторождения выделено 10 продуктивных горизонтов: три в меловом комплексе М-I – М-III, семь в юрском комплексе – Ю-I – Ю-VII.

ЛИТЕРАТУРА

- Насиров Р., Куспангалиев Т.К., Намазов С. Использование парамагнетизма ванадия при решении задач разработки нефтяных месторождений Западного Казахстана // Геология нефти и газа. 1991. №8. С. 19-20
- Насиров Р.Н., Кынынов Л.К., Ескалиев У.Е., Куспангалиев Т.К. Определение содержания ванадия методом ЭПР // Нефтяное хозяйство. 1991. №3. С. 27-29.
- Насиров Р.Н., Вельк О.Д., Соловьевников С.П. Определение содержания ванадия и ванадилпорфириров в неф-
- тепродуктах методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 11. С. 30-31
- Патент США № 2909482.
- Вдовыкин Г.П., Дубров Ю.Н., Маров И.Н. Свободные радикалы в нефтях Северо-Западного Предкавказья // Геохимия. 1967. №7. С. 861-866.
- Пунанова С.А. Микроэлементы нефти, их использование при геохимических исследованиях и изучение процессов миграции. М.: Недра, 1974.
- Унгер Ф.Г., Яруллин К.С. // Геохимия. 1978. № 9. С. 1424.
- Kalinko M.K., Nasirov R. Paramagnetic properties of oils of European Part of Pricaspian Hollow // Abstracts. 3rd EAPG conference and Technical Exhibition. Italy, 1991. P. 157.
- Насиров Р., Джексенов М.К. Электронный парамагнитный резонанс нефти месторождений Казахстана. М.: ВНИИОНГ, 1991. 61 с.
- Якубов М.Р., Галимов Р.А., Морозов В.И., Ганеева Ю.М. Связь органических радикалов и ванадиловых комплексов в нефтяных объектах // В сб. трудов «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». КГТУ. Нижнекамск: ИПЦ, 1998. С. 81-84.
- Saraceno A.T., Fanale D.T., Coggesshall N.D. An electronic paramagnetic resonance investigation of vanadium in petroleum oils // Anal. Chem. 1961. V. 33. P. 500-505.
- Предварительный патент РК, №15051. опубл. 15.11.2004. Бюл. №11. Способ определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах / Насиров Р., Джексенов М.К., Т. А.Л.
- Надиров М.К., Котова А.В., Камынов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: металлы в нефтях. Алматы: Наука, 1984. 448 с.
- Shambilova G., Makhatova V., Kudaikulov U., Tyo L., Nasirov R. Modeling of nature and properties of oils of Caspian region on a base of appraisal of their paramagnetic characteristics changing // Book of Abstracts of 6th European Federation of EPR Groups Meeting. Madrid, Spain, 2006. 75 p.

Департамент природных ресурсов
и регулирования природопользования
Акимата Атырауской области;
АО «Центр наук о земле,
металлургии и обогащения»;
Атырауский государственный
университет им. Х. Досмухamedова Поступила 10.07.08г.