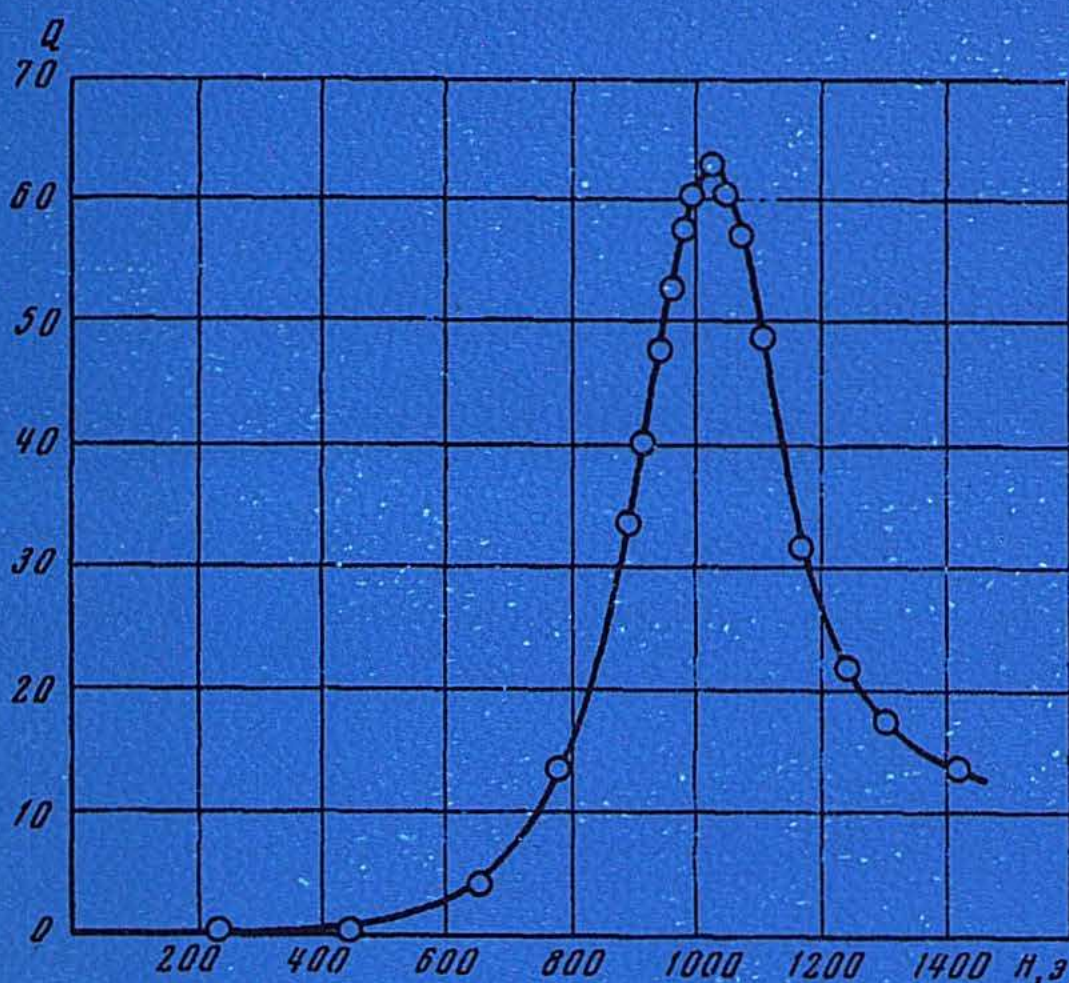


553.982.2К

Т 213

К 100-летию со дня рождения академика Е.К. Завойского



Леонид Те, Рахметула Насиров

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ ПАРАМАГНЕТИЗМА  
НЕФТЕЙ И ПОРОД  
ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ**

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АБЫ-ФАРАБИ

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ АЛҒАШҚЫ  
ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ АЛҒАШҚЫ



*M. Zivovskiy*

*К 100-летию со дня рождения  
академика Е.К. Завойского*

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени АЛЬ-ФАРАБИ

---

Л. А. Те, Р. Н. Насиров

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
ПАРАМАГНЕТИЗМА НЕФТЕЙ И ПОРОД  
ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

Алматы  
Қазақ университеті  
2007

~~УДК 541.515~~  
~~ББК 24.5я7~~  
~~Т 26~~

*Рекомендовано к изданию  
Ученым советом Атырауского государственного  
университета им. Х. Досмухамедова*

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор **С. П. Солодовников**;  
академик Международной академии минеральных  
ресурсов РФ, доктор геолого-минералогических наук,  
профессор **О. И. Серебряков**

**Те Л. А., Насиров Р. Н.**

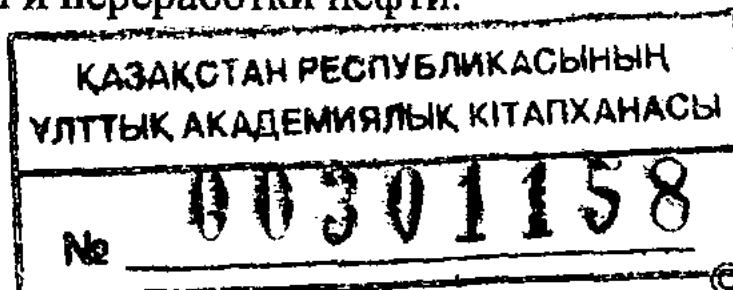
**Т 26** Физико-химический анализ парамагнетизма нефтей и пород Прикаспийской впадины. - Алматы: Казак университеті, 2007. - 146 с.

**ISBN 9965-30-399-1**

Монография посвящена недостаточно изученной проблеме: физико-химическому анализу парамагнитных свойств нефтей и нефтеносных пород Прикаспийской впадины.

Изложены результаты обобщения возможности использования ЭПР-, ЯМР, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и РФА для оперативного изучения геологического разреза нефтегазовых скважин. Систематизированные данные показывают, что эффективность решения прикладных и фундаментальных задач в области поисков, добычи и нефтепереработки в значительной степени зависит от информации о физико-химических свойствах нефти и вмещающих ее осадочных породах.

Книга предназначена для студентов химических, геологических, геохимических, физико-химических специальностей вузов, для специалистов, работающих в области исследования природных смесей, а также в области поиска, добычи и переработки нефти.



**ББК 24.5я7**

ISBN 9965-30-399-1

© Те Л. А., Насиров Р. Н., 2007

## ВВЕДЕНИЕ

Сейчас является очевидным, что экономическое могущество и энергетическая мощь суверенного Казахстана ближайшие десятилетия будут возрастать, прежде всего, за счет нефтегазового комплекса. Развитие нефтяной промышленности, резкое увеличение добычи нефти всегда связано с повышением эффективности поисков и разведки новых месторождений. Надсолевые и подсолевые отложения Прикаспийской впадины являются высокоперспективным нефтегазоносным районом Республики Казахстан.

Эффективность решения прикладных и фундаментальных задач в области поисков, добычи и нефтепереработки в значительной степени зависит от информации о физико-химических свойствах нефти и вмещающих ее осадочных породах.

В последние годы наряду с традиционными методами прогнозирования нефтегазоносности геологических отложений придается большое значение развитию и совершенствованию прикладных физических и геохимических методов поисков углеводородных залежей, основанных на исследовании особенностей распределения аномалий некоторых физических и химических свойств пород и нефти.

Физико-химические изменения осадочных пород отмечались над многими месторождениями нефти и газа и неоднократно освещались в литературе. Несмотря на это, до сих пор процессы, происходящие над скоплениями углеводородов и приводящие к аномальному изменению парамагнитных свойств отложений, изучены слабо.

Однако в последнее время с использованием широкого арсенала современных физико-химических методов исследования пород установлено, что в поверхностных отложениях над нефтегазовыми скоплениями под влиянием миграционного потока углеводородов происходит количественное перераспре-

деление отдельных форм таких химических элементов, как уран, ванадий, железо, марганец. Следовательно, любая возможность введения в известный комплекс параметров, определяющих нефтегазоносность разреза, новых разделительных признаков, позволяющих расчленять породы на продуктивные и непродуктивные, значительно повышает достоверность прогноза. К таким признакам следует отнести осадочные породы с парамагнитными свойствами, которые соседствуют с продуктивными горизонтами.

Настоящая работа посвящена недостаточно изученной проблеме: физико-химическому анализу парамагнитных свойств нефтей и нефтеносных пород Прикаспийской впадины. Актуальность работы возрастает и в связи с тем, что предложенный метод определения парамагнитных центров (ПЦ) в нефтях и методология по изучению их природы существенно помогают решить общую проблему определения и извлечения микроэлементов. Анализ содержания ванадия играет существенную роль в вопросах переработки нефти и определения перспективных месторождений для выделения ценного металла.

С развитием научно-технического прогресса методы контроля за разработкой нефтяных месторождений совершенствуются, появляются новые. Если несколько десятков лет назад контроль за выработкой запасов нефти осуществлялся в основном гидродинамическим и геофизическими методами, то в настоящее время используются такие методы, как спектрофотометрический, ЭПР и ЯМР-спектроскопии, основанные на изучении соответственно оптических и магнитных свойств нефти. Использование магнитных свойств нефти на основе ЭПР и ЯМР-спектроскопии позволяет получать дополнительную, а иногда и единственную возможную информацию не только при поисках и оценке месторождений нефти, но также и при решении задач по контролю за разработкой на различных этапах эксплуатации нефтяных месторождений. Поэтому столь важной является задача по использованию парамагнитных свойств нефтей и нефтеносных пород Прикаспия, имеющая отношение к решению проблем поиска, добычи и переработки нефти.

# 1 СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРАМАГНЕТИЗМА НЕФТЕЙ И ПОРОД ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

## 1.1 Состояние исследованности парамагнитных свойств нефтей и нефтеносных пород

Парамагнетизм сырых нефтей и нефтепродуктов. Первое сообщение о парамагнетизме сырых нефтей было сделано И.С. Гарифьяновым и Б.М. Козыревым в 1956 г. [1], которые при изучении нефти Бавлинского месторождения в спектре ЭПР обнаружили единичную линию поглощения с  $g$ -фактором, равным 2 (рисунок 1). Х.К. Гутовский с сотрудниками [2] установили, что большинство сырых нефтей дают спектр ЭПР, причем этот спектр состоит из одиночной линии с  $g$ -фактором, равным 2,009, шириной около 4,5 э, а также линии сверхтонкой структуры.

Последняя приписывалась парамагнитному ванадилловому иону, а синглет был обусловлен свободными связями углерода в конденсированных ароматических структурах, находящихся в коллоидных частицах асфальтенов.

Большое число линий свидетельствует об анизотропном характере сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ванадия (спин ядра  $I_v=7/2$ ). Анизотропия сверхтонкого взаимодействия вызвана высокой вязкостью нефти. Р. Насировым и С.П. Солодовниковым [3]



Рис. 1. Электронный парамагнитный резонанс в образцах нефти Бавлинского месторождения (Татарстан). Одиночная линия обусловлена свободным радикалом ( $R\cdot$ ) асфальтеновой структуры



установлено, что растворение нефти в толуоле (1:3,55) и нагревание до  $120^{\circ}\text{C}$  в запаянной ампуле приводит к тому, что сложный анизотропный спектр превращается в простой изотропный спектр, состоящий из 8 линий сверхтонкой структуры (СТС), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ванадия (спин ядра  $I_V=7/2$ ), что видно на рисунке 2. Узкая ( $\Delta H = 7 \pm 0,5$  э) интенсивная линия в центре спектра принадлежит так называемому «свободному радикалу» ( $R\cdot$ ).

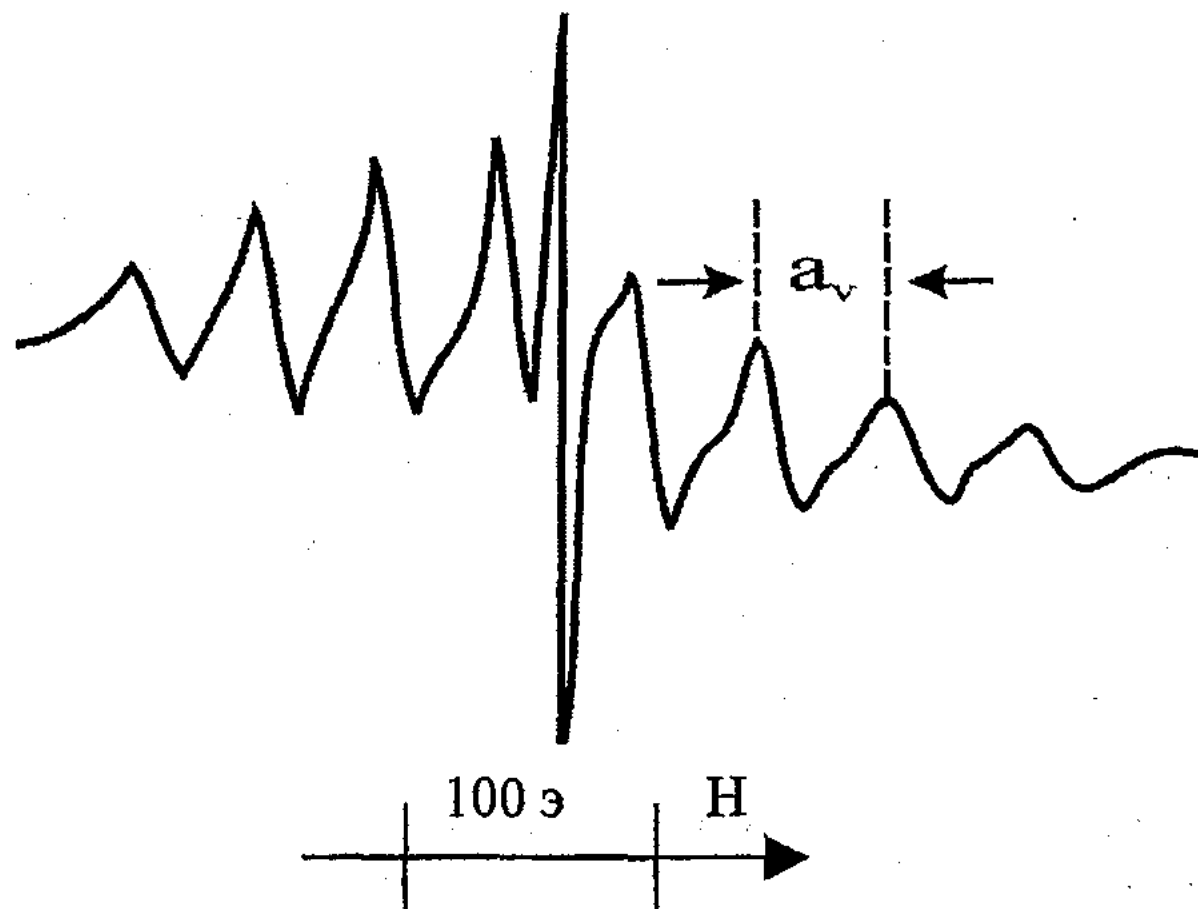


Рис. 2. Спектр ЭПР ванадиловых комплексов ( $\text{VO}^{+2}$ ) смесей Каражанбасской нефти с толуолом (1:3,55) при  $+120^{\circ}\text{C}$

Гутовский с сотрудниками [2] также сообщили, что парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтеновой фракции.

В дальнейшем целый ряд работ был посвящен определению ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР [4-8] и этот метод признан самым экспрессным, воспроизводимым и чувствительным по сравнению с химическими и другими спектральными методами.

*Свободные радикалы в нефтях.* Содержание стабильных свободных радикалов (СР) в нефтях колеблется в широких пределах и составляет обычно  $10^{17}$ - $10^{19}$  спинов в 1 г сырой нефти. В нефтях с повышенной ароматичностью концентрация

свободных радикалов, как правило, выше, чем в нефтях с преобладанием метановых углеводородов.

К концу 50-х годов тот факт, что парамагнетизм нефтей и нефтепродуктов концентрируется в асфальтенах, утвердился. Это привело к появлению ряда работ, демонстрирующих возможность оценки количества асфальтенов по синглету свободных радикалов спектра ЭПР [9-11]. Однако отсутствие пропорциональной зависимости между количеством парамагнитных молекул и массой высаживаемых асфальтенов делает эту методику условной, пригодной только в ряде конкретных случаев [12, 13].

Развитие методологии определения состава химических соединений, входящих в нефть, довольно благополучно справившейся с масляно-дистиллятной частью нефтей и нефтепродуктов, натолкнулось на ряд трудностей при изучении химического состава асфальтенов.

При исследовании остатков перегонки как природных нефтей, так и от вторичных процессов обнаружилось, что элементный состав мальтеновой и асфальтеновой частей похожи. В асфальтенах остатков перегонки нефтей присутствуют микроэлементы, тогда как в асфальтенах некоторых продуктов вторичного происхождения их нет.

Результаты исследования тяжелых нефтепродуктов с помощью физико-химических методов масс-, ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии еще более глубоко подчеркивают сходство молекулярной структуры мальтенов и асфальтенов [12-14].

В то же время известно, например [14-15], что для асфальтенов характерны большая склонность к ассоциированию и большая химическая активность.

Небольшое отличие химического строения никак не объясняет огромной разницы в других свойствах асфальтенов и мальтенов. Мальтены – вязкие жидкости, асфальтены – твердый порошок. Присутствие асфальтенов сильно изменяет реологические свойства, обнаруживает гораздо большую склонность к ассоциированию.

Методом рентгеновской дифракции в асфальтенах обнаружены пачечные образования [16], содержащие 4-6 слоев, удаленных на  $3,6 \text{ \AA}$ , диаметром  $9-15 \text{ \AA}$ .

Работы по изучению микроструктуры асфальтенов с

помощью электронного микроскопа и рентгеновской дифракции [17], проведенные Витерсспуном, Виннифордом, Виллифордом, Бартом, Алексанианом, а также русскими исследователями [18-19], подтвердили отсутствие структуры в мальтенах и признаки кристаллической структуры в асфальтенах.

В мальтенах молекулярные массы определяются воспроизводимо и независимо от метода. В асфальтенах же криоскопический, эбуллиоскопический и другие методы дают различную величину молекулярных масс, намного большую по сравнению с мальтенами, и связанную с ассоциированием молекул [20].

В некоторых работах упоминается, что свободные радикалы нефтей и нефтепродуктов связаны с ассоциированием [20, 21]. Другие исследователи парамагнетизм асфальтенов связывают с дефектами структур [22] и с комплексами переноса заряда. Последняя версия, однако, не является верной по той причине, что отсутствие полимерных свойств асфальтенов было доказано в работах Уэльса и Ван-дер-Ваардена [17, 23], проводивших центрифугирование асфальтенов при различных температурах и показавших, что с увеличением температуры молекулярные массы падают. С понижением температуры начала опытов молекулярные массы восстанавливают свои исходные значения.

Унгер [24] высказал оригинальную точку зрения на процесс возникновения и существования смолисто-асфальтеновых веществ в нефти. Нефти и нефтяные системы, содержащие САВ, по его мнению, термодинамически лабильные парамагнитные ассоциированные растворы. Ядра ассоциаторов таких растворов образованы асфальтенами, в которых локализованы стабильные свободные радикалы, а окружающие ядра сольватные слои состоят из спин поляризованных диамагнитных молекул смол. Часть диамагнитных молекул смол способна переходить в возбужденное триплетное состояние и подвергаться гомолизу. Поэтому смолы являются потенциальным источником асфальтенов, что объясняет отмеченную еще Гурвичем [24] легкость превращения смол в асфальтены.

Итак, новизна изложенных представлений связана с утверждением особой роли обменных взаимодействий для объяснения природы САВ. Тем самым в отличие от пачечной модели развивается идея о центрально-симметричном устройстве частицы САВ. Впервые она была постулирована Д. Пфайфером

и Р. Саалем [25], предложившими статистическую модель строения структурной единицы асфальтенов. Согласно ей, ядро структурной единицы образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности. Нейман подчеркивал [26], что энергетически выгодно обращение полярных групп внутрь структурной единицы, а углеводородных радикалов – наружу, что находится в согласии с правилом уравнивания полярности по Ребиндеру.

Высказывание Унгера [24] получило подтверждение в последующих исследованиях. В результате изучения методом ЭПР-спектроскопии более 35 месторождений Татарстана М.Т. Якубов [27] установил, что свободные стабильные радикалы концентрируются в высокомолекулярной части асфальтенов, а ванадиловые комплексы в составе асфальтенов распределены пропорционально. При экстракционном разделении асфальтенов в полученных фракциях сумма парамагнитных центров сохраняется как и в исходных асфальтенах. Работа Г.В. Гальцева [28] посвящена экспериментальному изучению ассоциации асфальтеновых молекул в нефти при естественных условиях. В ней описана разработанная в работе методика изучения ассоциации асфальтеновых молекул в нефти, базирующаяся на применении спектроскопии матричного двойного электронно-ядерного резонанса. Исследованные образцы отличались самыми различными величинами содержания асфальтенов (от 0,1% до 12%), смол (от 1 до 26). Содержание ванадия было от необнаружимых величин (менее 0,03 г/т) до аномально высоких (850 г/т). В спектрах всех образцов доминирует узкая линия. Это позволило сделать вывод, что асфальтены в нефти находятся главным образом в виде ассоциатов асфальтеновых молекул, и лишь небольшая часть их находится в виде отдельных асфальтеновых молекул, окруженных средой углеводородных молекул нефти.

Фильтрация нефти через пористую среду (песчаная насыпная модель) не приводит к разрушению сколько-нибудь заметного количества ассоциатов.

В работе [29] удалось экспериментально установить локализацию комплексов ванадила ( $\text{VO}^{2+}$ ) в конденсированных ароматических структурах смолисто-асфальтеновых веществ

нефти. Для исследования был выбран ряд нефтей месторождений северного куста и филипповской группы Ульяновской области, отличающихся аномально высокими концентрациями ванадия, и нефтей южного куста месторождений Ульяновской области с меньшим содержанием ванадия. В работе были измерены времена релаксации парамагнитных центров в исследованных образцах методом непрерывного насыщения в условиях быстрого прохождения в предположении взаимодействующих спин-пакетов. Оказалось, что получаемые из этих данных по формуле Виярда локальные концентрации ванадиловых комплексов вблизи парамагнитных центров для образцов нефти превышают средние концентрации ванадиловых комплексов в нефти. Это позволило предложить модель, в которой плоские молекулы ванадиловых комплексов образуют устойчивые ассоциаты с молекулами асфальтенов, имеющими плоские концентрированные ароматические фрагменты [30].

Спиновая природа смол и асфальтенов и вопрос об отношении парамагнетизма к этим двум классам нефтяных систем методами ЭПР и ЯМР-радиоспектроскопии более подробно исследованы в работе [31]. Установлена спиновая природа коллоидных частиц НДС, соответствующая центрально-симметричной конструкции молекулярных слоев с убыванием энергии взаимодействия молекул от центра до периферии. Основной тип взаимодействия – обменные взаимодействия радикалов ядра ССЕ и последующих сольватных слоев, образованных диамагнитными соединениями с убывающими спиновыми дипольными моментами.

Ранее Ф.Г. Унгером было показано [32, 33], позднее подтверждено новыми экспериментами [34, 35], что причина возникновения и существования осадка, называемого асфальтенами, заключается в том, что в нефтях и нефтепродуктах существуют или образуются в гомологических реакциях парамагнитные молекулы, которые отторгаются из среды примененных в качестве растворителя молекул, содержащих только s-связанные атомы (например, насыщенные углеводороды).

Последний представляет собой концентрат парамагнитных молекул, содержащий примесь соосажденных диамагнитных молекул (с хорошо развитой системой p-связей, металлокомплексы гетеросистемы). Эта закономерность хорошо прослежи-

вается на генетически зависимых (или связанных) образцах. На рисунке 3 показана зависимость массы высаживаемого осадка асфальтенов от его парамагнетизма для ряда остатков перегонки  $>450^{\circ}\text{C}$ .

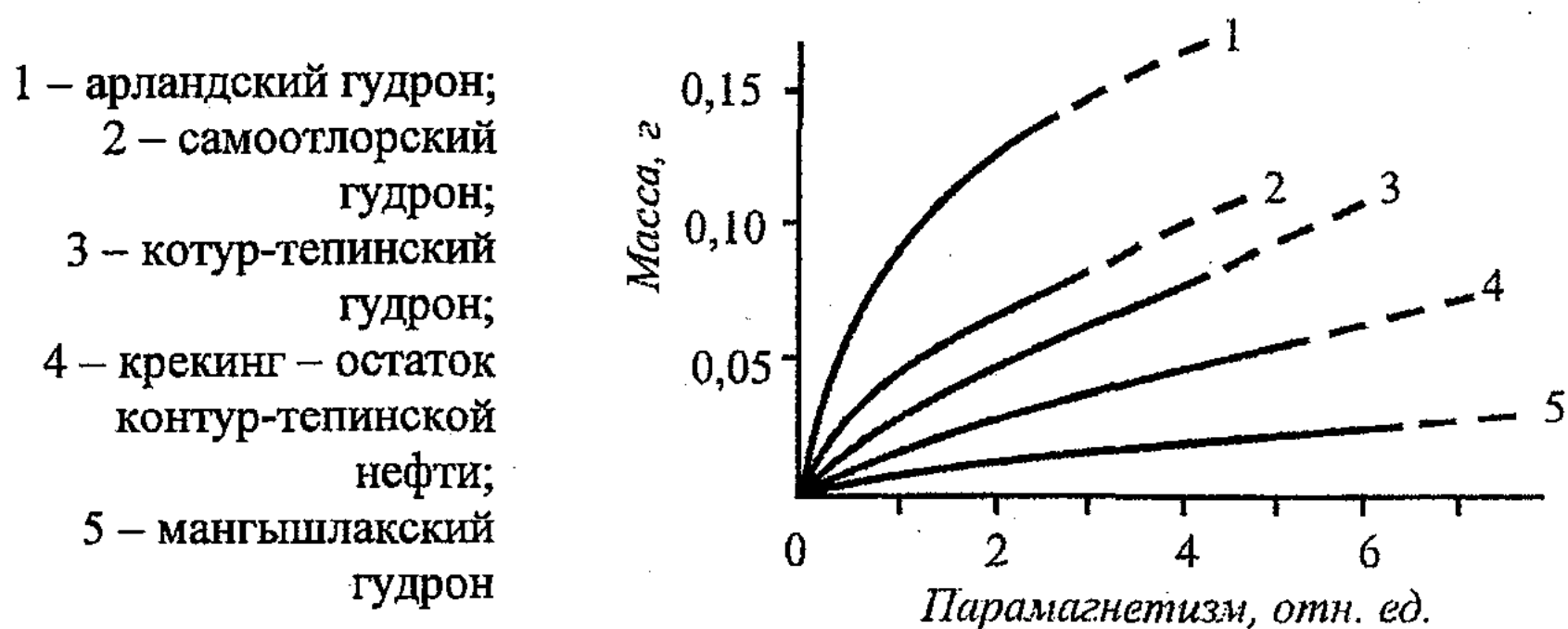


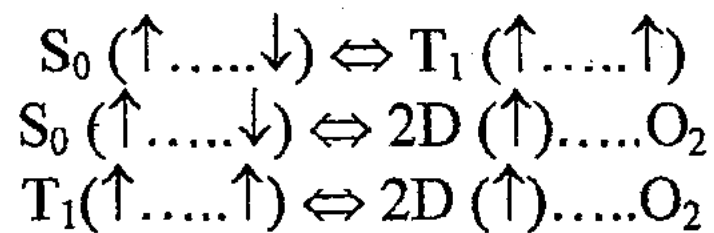
Рис. 3. Зависимость массы осадка асфальтенов, выделенного из различных остатков перегонки, от его парамагнетизма

Нефти и нефтепродукты являются уникальными представителями органики, в которых в большом количестве сохранились радикалы, не рекомбинировавшие после процессов гомолиза. Их количества в среднем оценивают в единицах  $10^{20}$  сп/г следующим образом [24]: в прямогонных бензинах  $10^{-5}$ , в бензинах термокрекинга и коксования  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$ , в сырых нефтях и прямогонных тяжелых газойлях  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$ , в газойлях коксования  $10^{-2}$ , в остатках перегонки  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$ , в асфальтенах -  $1$ , карбенах -  $10$ , карбиодах  $10^2$ , в сырых коксах  $10^{-1}$  -  $10$ , в прокаленных до  $600^{\circ}\text{C}$  коксах -  $1-10^2$ , в прокаленных до  $2200^{\circ}\text{C}$  коксах  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  (электроны проводимости). Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что радикалы не могут не играть существенной роли в образовании дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем, поскольку энергия их взаимодействия (наибольшая по сравнению с молекулой другого типа) и при ощутимых количествах радикалов должна давать ощутимые проявления.

До 90-х годов основное внимание исследователей концентрировалось на определении количества свободных радикалов в нефтях и в значительно меньшей степени на изучении их структуры. Из структурных вопросов в качестве одного из

главных в работе [36] выделили определение мультиплетности СР. Это связано с тем, что химическое строение СР, по видимому, принципиально не отличается от строения асфальтенов.

Изучение методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнетизма асфальтенов, выделенных из битумов Атабаска Нишцума и др. [37], показало, что источником синглета с  $g = 2$  являются не только свободные радикалы в дублетном состоянии, но и бирадикалы в триплетном состоянии. О наличии триплетных состояний свидетельствует обнаруженный им «аномальный кислородный» эффект, заключающийся в увеличении интенсивности сигнала ЭПР в 1,5-2,0 раза при вводе воздуха или кислорода в откаченные образцы асфальтенов. Этот эффект связан со смещением равновесия в сторону увеличения вклада дублетных состояний:



Теми же авторами высказано предположение, что включение молекул кислорода между асфальтеновыми плоскостями в микрокристаллитах приводит к изменению обменного взаимодействия в бирадикалах.

В связи с этим автором в работе [38] предложен метод количественной оценки доли полирадикалов, основанный на сопоставлении кривых насыщения ЭПР сигналов СР при комнатной и азотной температурах.

Полученные данные согласуются с результатами Ф.Г. Унгера [39], который нашел, что в асфальтенах, содержащих  $\sim 10^{21}$  спин/грамм, при средней массе в 2000 на одну молекулу асфальтена приходится до 10 неспаренных электронов. Очевидно, что в таких асфальтенах должна быть велика доля полирадикалов с высокой мультиплетностью.

*Соединения ванадия в нефтях.* По имеющимся представлениям, ванадий в нефтях может находиться в различной степени окисления. Если о четырехвалентном ванадии можно однозначно судить по спектрам ЭПР, то для определения других

окисленных его форм необходимы иные физико-химические методы. Этот вопрос экспериментально решен для многих нефтей Прикаспийского региона в работах Р. Насирова и соавторами [8, 40]. В результате определения содержания ванадия в нефтях надсолевых отложений Прикаспийской впадины, выполненных разными методами (ФРРА, ЭПР, ААС и химический) был сделан вывод о том, что основная форма нахождения ванадия в нефтях Прикаспийского региона четырехвалентная, в виде ванадил-иона. Это позволяет широко использовать в исследуемом регионе для экспрессных исследований метод ЭПР.

В то же время данные по Западной Сибири [41] свидетельствуют о том, что в ряде нефтей ванадий содержится в иных формах. Большое различие между содержанием общего и четырехвалентного ванадия обнаружено в некоторых нефтях Предкавказья и особенно Сахалина.

Часть ванадия в нефтях может находиться и в миграционно-активном пятивалентном состоянии, что было показано на примере нефтей Коми Республики. Однако его доля крайне незначительна из-за миграционной активности и не превышает 1-5% общего содержания ванадия [42].

Вопрос о содержании ванадия в форме  $V^{3+}$  в нефти требует дальнейших исследований.

При подсчете запасов [43] ванадия в нефтях месторождений Каражанбас, Северо-Бузачинское, Жалгизтюбе и Каламкас, расположенных на полуострове Бузачи, промышленно кондиционное содержание пятиокси ванадия определено величиной 120 г/т. При этом были обоснованы и практически опробованы различные технологии извлечения металлов из нефти. Наиболее результативным оказался метод на основе термоконтактного крекинга, разработанный во ВНИГРИ и ВНИИНП.

При оценке запасов металлов на Усинском и Ярегском месторождениях Коми Республики было показано, что кондиционным является также содержание пятиокси ванадия в нефти, равное 100 г/т. Одновременно обоснована кондиционность содержания никеля 50 г/т [44]. Следует отметить, что на кондиционность содержаний помимо средневзвешанных концентраций влияют запасы полезных ископаемых, наличие или отсутствие развитой инфраструктуры и т.п.

Как показывают исследования ЭПР, кондиционные



содержания характерны для нефтей не только полуострова Бузачи, но и некоторых месторождений других районов Прикаспийского региона [8, 45].

Одним из перспективных вариантов использования высоковязких нефтей (ВВН) с большим содержанием асфальтено-смолистых компонентов, сернистых соединений и редких металлов является глубокая переработка каталитическим методом для получения светлых нефтепродуктов и концентрирования редких металлов (V, Ni и др.). Для проведения указанных выше процессов необходимо изучить распределение редких металлов и их соединений как в исходных ВВН, так и в нефтяных фракциях при технической дистилляции.

*Природа парамагнитных центров в кернах нефтеносных пород Прикаспийской впадины.* Определение источников поступления тяжелых металлов в нефть является важной проблемой геохимии. Для каждого региона необходимо проведение исследования связи микроэлементного состава нефтей, прилегающих пород и пластовой воды. Такое сопоставление может решить проблему вторичных источников микроэлементов по сравнению с первичным биологическим поступлением микроэлементов в процессе образования нефтей [46]. Однако не менее важны и прикладные задачи, связанные с использованием корреляционных зависимостей между величинами содержания металлов в породах с показателями нефтегазоносности [47-49].

При прогнозировании нефтегазоносности геологического разреза нефтегазовых скважин большое значение имеют исследования спектров ЭПР кернов пород [49, 50]. Впервые систематические исследования по изучению и использованию парамагнитных свойств осадочных пород Прикаспийской впадины методом ЭПР-спектроскопии были проведены Р. Насировым и С.П. Солодовниковым [51, 52].

В настоящем разделе приведены результаты исследований методом ЭПР кернов, полученных из разных скважин указанного региона с различной глубины. Как показывает анализ спектров, методом ЭПР из большого числа элементов, определенных методом РФА, регистрируются ионы  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  [50, 51].

Спектры ЭПР  $Fe^{3+}$ , отличаясь по интенсивности, со структурной точки зрения являются малоинформативными, поскольку представляют широкие синглеты с  $g=2$ . Так как железо не

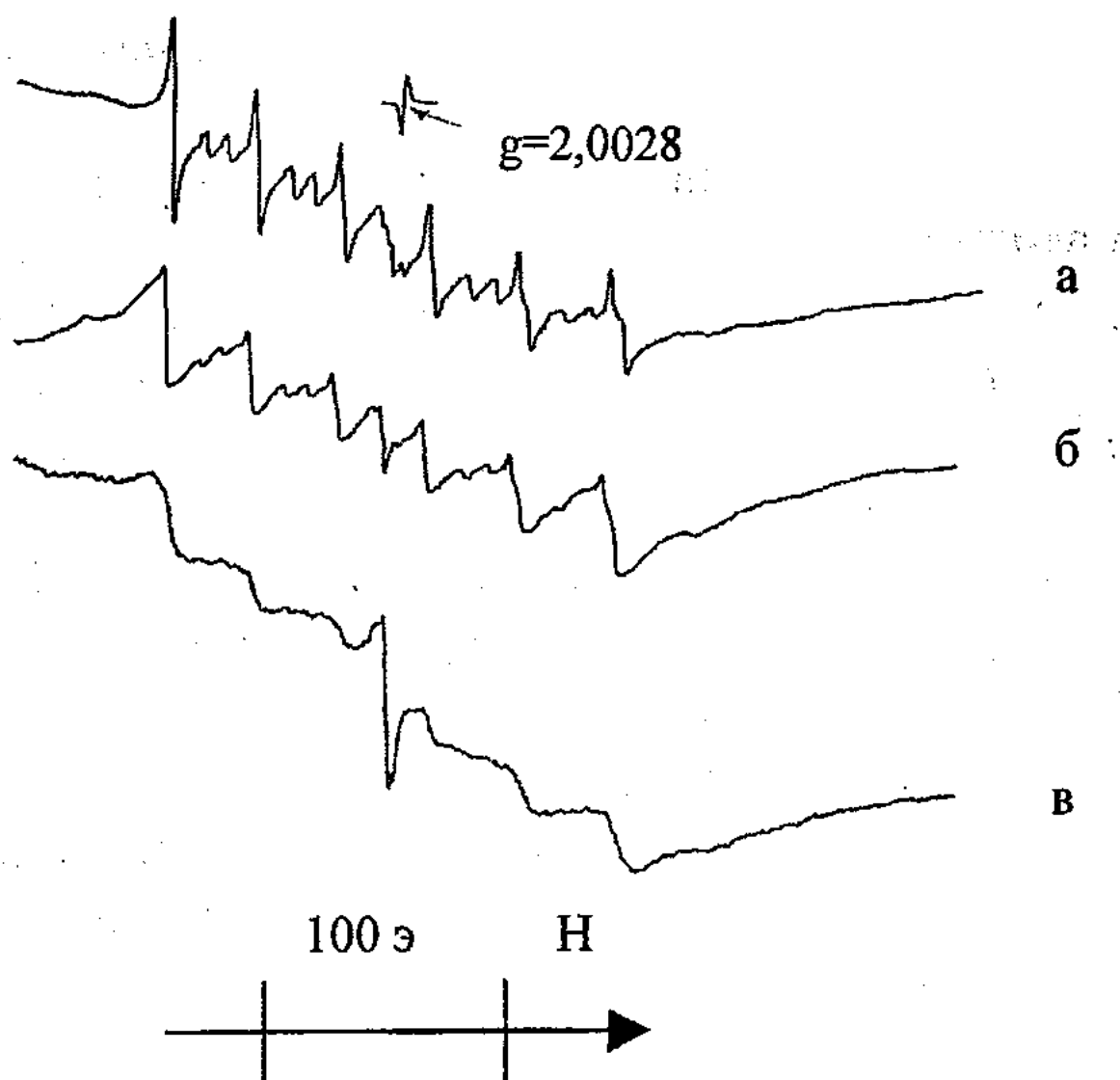
относится к редким металлам, то не акцентировалось внимание на их спектрах.

Значительно большее разнообразие представляют собой спектры  $Mn^{2+}$ .

На рисунке 4 представлены некоторые спектры из нескольких десятков зарегистрированных из различных скважин и с различной глубины. К спектру (а) может быть отнесен  $Mn^{2+}$ , включенный 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, 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.

Спектры, представленные на рисунке 4 б и в, отличаются теми же константами спин-гамильтониана, но значительно различаются по ширине линии. Следует отметить, что спектр 4б представляет собой как бы смесь спектров 4а и 4в: отчетливо видно наложение узких линий на широкие. Различие в ширине может быть вызвано как концентрацией, так и некоторым различием величины D. Наложение спектров с различной шириной линии возможно связано с включением  $Mn^{2+}$  в различные породы.

Наряду со спектрами, относящимися к кубической симметрии кристаллов, наблюдаются также спектры, по которым можно судить об искажении кубической симметрии. В работе [53] указывается, что наряду с искажениями кубической симметрии источником не нулевых значений D и E может быть разнородное лигандное окружение  $MnLX_2$ .



а – 1535-1540 м; б – 1770-1775 м; в – 1843-1846 м

Рис. 4. Спектры ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах породы кубической симметрии из кернов по разрезам скважины 10 месторождения Кемерколь при различной глубине

На рисунке 5 приведен спектр, зарегистрированный при температуре 77 К, в котором отчетливо видно шесть линий сверхтонкой структуры  $^{55}Mn^{2+}$  ( $a_{Mn} = 75$  э) с эффективным  $g$ -фактором, равным 2,145. Форма линии отражает анизотропный характер тонкой структуры. Интенсивная линия с эффективным  $g$ -фактором, близким к 2, может быть отнесена как к тонкой структуре спектра того же иона  $Mn^{2+}$ , так и к  $Mn^{2+}$  в другой решетке в другом лигандном окружении. В ряде кернов наблюдаются одиночные линии как асимметричной, так и практически симметричной формы. Этот сигнал можно наблюдать в центре спектра, на рисунке 4а и б. Отнесение этих линий к органическому веществу, в частности к «угольному радикалу», отвергается на основании наблюдаемой часто значительной асимметричной формы линии, ширины линии, а также на основании отсутствия насыщения сигнала при увеличении мощности. Известно, что «угольный радикал» легко

насыщается. Таким образом, наиболее вероятным является отнесение этих сигналов к  $Mn^{2+}$  в поле лигандов низкой симметрии. При значительных величинах  $D$  и  $E$  в спектре регистрируется только один переход тонкой структуры. В этом случае видимо резко уменьшается величина СТВ.

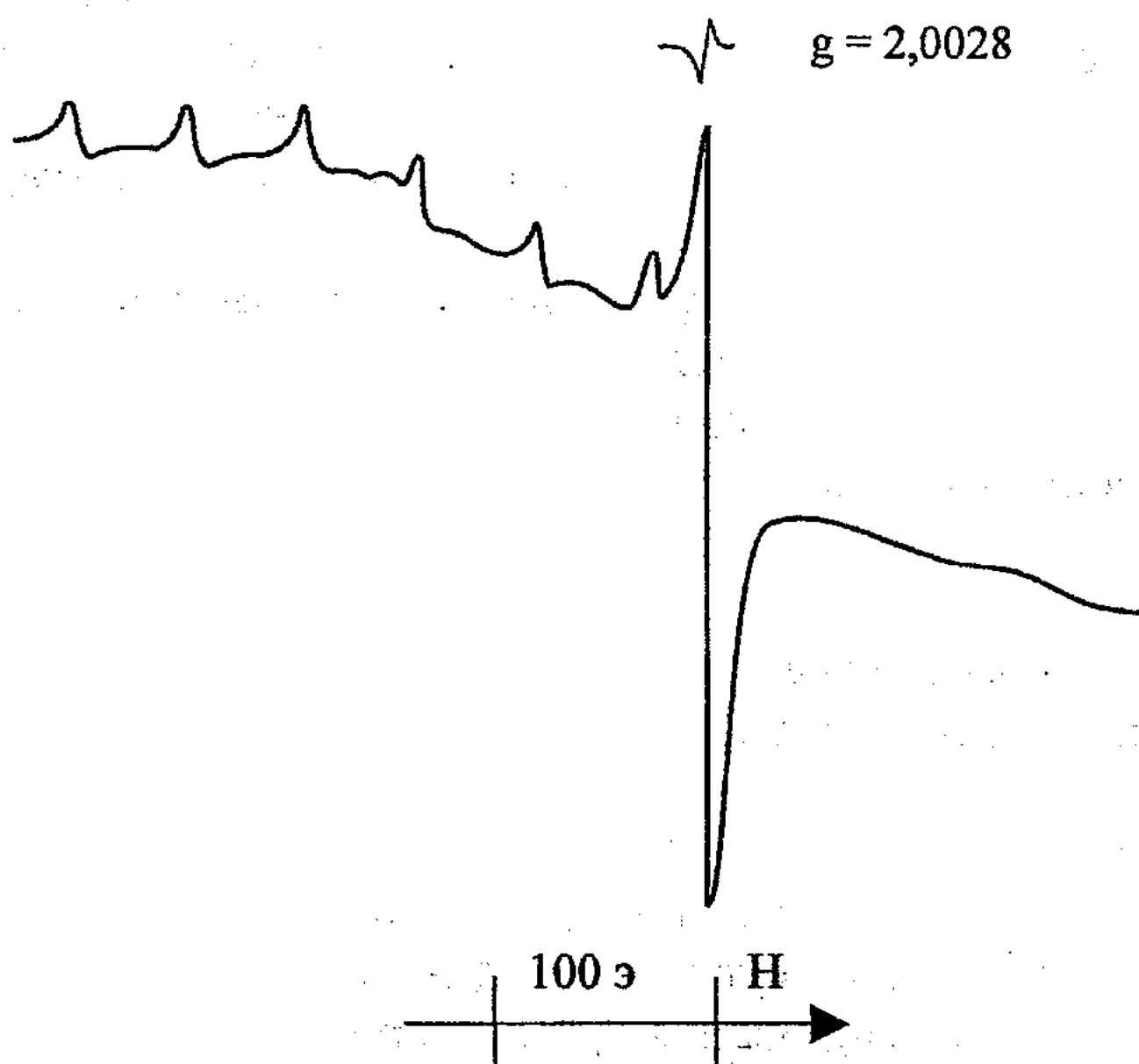


Рис. 5. Спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах породы с нарушением кубической симметрии окружения иона (кern взят из скв. 9 месторождения Кемерколь, глубина 1070 – 1075 м)

В работе [53] обсуждаются причины возникновения одиночных линий с  $g$ -фактором 2 у высокоспиновых комплексов  $Mn^{2+}$ .

*Изучение минералогического состава нефтяных пород методом ЭПР.* При поисково-разведочных работах на нефть и газ, а также при оценке нефтеносности структуры необходимо детальное изучение минералогического состава пород-коллекторов.

Однако полное описание минералогического состава нефтяных пород представляет собой очень сложную задачу, и она будет решаться только при полном сочетании традиционных методов минералогических и петрографических исследований с современными физико-химическими методами, к которым отно-

сятся: химические и оптические методы, термический анализ (для глин), рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ и другие.

В последние годы методом ЭПР устанавливается природа парамагнитных центров, содержащихся в природных минералах и горных породах различных регионов мира. Некоторые из них используют для определения возраста и генезиса осадочных пород (Раков и Моисеев, 1989; Булка и др., 1991; Икеа, 1993; Икеа и др., 1995) [54-58].

В работе [59] описаны на основании изучения спектров ЭПР в породах разведываемых площадей Прикаспийской впадины идентифицированные минералы, содержащие доломит, кальцит, арагонит, каолинит, монтмориллонит.

## **1.2 Физико-химические аспекты образования углеводородных аномалий над месторождениями нефти и газа**

Как было отмечено В.И. Вернадским, залежи углеводородов характеризуются наличием вокруг них ореолов рассеяния как углеводородных, так и неуглеводородных компонентов [60].

Механизм формирования углеводородных ореолов и их значения при поисках месторождений нефти и газа более подробно рассмотрены в работах [61-63]. В данном разделе из литературных источников были подобраны те работы, которые были посвящены неуглеводородным компонентам, в частности, изучению особенностей распределения отдельных форм химических элементов в породах.

В породах, находящихся в контакте с углеводородами в течение длительного времени, отмечено аномальное содержание ряда химических элементов над залежью и в зоне водонефтяного контакта (торий, уран, радий, никель, ванадий, кобальт, марганец, железо, титан и др) [48].

В отложениях, перекрывающих скопления углеводородов, происходит формирование различного рода физических свойств аномалий пород (плотности, пластичности, магнитной восприимчивости, остаточной намагниченности, электропроводности, спектральной яркости, упругих свойств и др.), обусловленных, в

частности перераспределением выше названных элементов и их различными формами нахождения в породах.

Под «формами нахождения» химических элементов в породах, по В.И. Вернадскому [60] понимается присутствие того или иного химического элемента в составе минералов в виде простых или комплексных ионов, растворимых и нерастворимых соединений.

В последние годы была получена информация при поисковых исследованиях залежей углеводородов с помощью отдельных форм таких переходных металлов как уран [64], железо [65] и марганец [51].

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 [66] предлагается нефтегазопойсковая геохимия как элемент 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 их промышленной технологии. М. Давидсон [67], обращаясь к истории геохимических методов поисков месторождений углеводородов и анализируя причины негативного к ним отношения со стороны промышленности, отметил, что наибольшую опасность геохимическим методам в их широком промышленном применении нанесли не противники, а те исследователи, которые заявляли, что этот метод – еще один прием разведки.

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 отметить, что ряд элементов принимает участие в широком спектре постседиментационных процессов. К числу таких элементов, безусловно, относится уран [64].

В условиях земной коры уран может быть в шести- и четырехвалентном состоянии. Четырехвалентный уран мало подвижен, шестивалентный, напротив образует легко растворимые соединения. В природных условиях шестивалентный уран легко гидролизует 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 ванадия в терригенных отложениях мезозоя Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Для восстановления соединений U(IV) требуются сильные восстановители, например, водород в момент выделения. Наоборот, привести U(IV) в наиболее высокую степень окисления довольно легко даже такими окислителями, как  $I_2$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $HNO_3$ :



Наиболее распространенными формами миграции урана в экзогенных условиях являются уранил-карбонатные и уранил-гуматные комплексы.

Результаты распределения урана показали, что при переходе от нефтенасыщенных песчаников к водонасыщенным, концентрация урана в породах увеличивается в пять раз [64].

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 —  $^{235}\text{U}$  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.

С целью реализации метода запаздывающих нейтронов на базе ядерного реактора ИТР — Т (г. Томск) была создана аналитическая установка МЭН — 1М, позволяющая приводить массовые определения урана в геологических объектах. При потоке нейтронов в канале  $10^{12} \cdot \text{I}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$  предел обнаружения составил  $2 \cdot 10^{-6} \%$ .

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.

В последние годы во ВНИИ геоинформсистем [65] 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,