

УДК 665.581: 538.222.

## ШӨГІНДІ ЖЫНЫСТАРДАҒЫ ВАНАДИЙ (IV), $Mn^{2+}$ ИОНДАРЫНЫҢ ЖӘНЕ ОЕР МӨЛШЕРІНІҢ МҰНАЙ БЕРГІШ ҚАБАТТАРЫ МЕН БАЙЛАНЫСЫ

**Б.К. Құспанова**

Атырау мұнай және газ институты, Атырау қ., Қазақстан

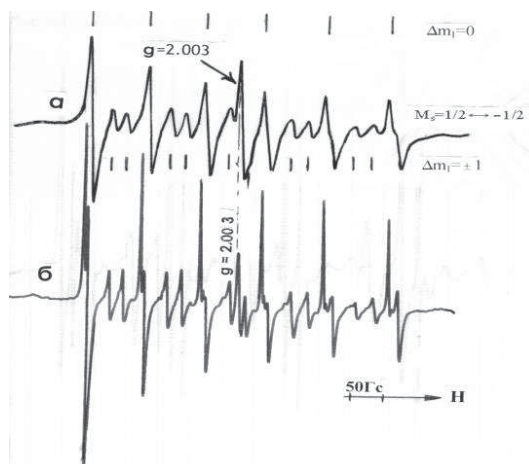
*Парамагнитті орталықтардың -  $Mn^{2+}$ ,  $V^{4+}$  және ОЕР-дың шөгінді жыныстар үлгісіндегі мөлшерін анықтауға негізделген мұнай мен газды болжаудың жаңа әдістемесін Каспий теңізі табанының және Каспий маңы ойпатының терең геологиялық қималарына енгізу ісі Отандық химия ғылымының жетістіктерінің қолданыстық маңызын одан әрі арттыра түсетін болады.*

Алғаш рет академик В.И.Вернадский мұнай қабаты айналасындағы шашыраңқы түрдегі көмірсутектерінің және анорганикалық компоненттердің шоғырлануы мен сипатталатыны туралы көзқарасты айтқан болатын. Бұл көзқарас бойынша, мұнай және ол орналасқан шөгінді жыныстардың ұзақ уақыттар бойы бір-бірімен әрекеттесуі нәтижесінде, мұнай қабаты үстінде немесе мұнай-су шегі аймағында көптеген химиялық элементтердің (торий, уран, радий, никель, ванадий, кобальт, марганец, темір, титан т.б.) аномальды мөлшері байқалды [1].

Соңғы жылдары уран [2], темір [3], марганец [4] сияқты d-металдардың шөгінді жыныстардағы жеке формалары бойынша мұнай қабаттарын «барлау» ісінде құнды ақпараттар алынды. Осы нәтижелерді негізге ала отырып марганецтің, ванадийдің парамагниттік формаларының, жалпы алғанда шөгінді жыныстардың парамагниттік қасиетінің мұнай қабаттарын ашудағы ролін анықтайтын жаңа зерттеулердің нәтижелерін қарастырамыз. Зерттеу нысандары ретінде Сазанқұрақ, Астрахань, Тортай, Равнина мұнай кеніштерінің бұрғылау скважиналарының геологиялық қимасы бойынша алынған шөгінді жыныс (кern) үлгілері алынды.

Астрахань мұнай кенішінің 1-ші және 2-ші ұңғыларынан және Тортай мұнай кенішінің 4-ші ұңғысынан алынған kern үлгілерінің тереңдік бойынша парамагниттік қасиеті ЭПР-спектроскопия көмегімен зерттелді. Көрсетілген скважиналардың геологиялық қимасын ЭПР-спектроскопия көмегімен зерттеу ісі «кern бойынша каротаж» режимінде жүргізілді. Қиманың әрбір 100 метрінен 25 шөгінді жыныс үлгісі алынып, оның ЭПР-спектрлері талданды. Бұл таңдалып алынған ұңғылардың геологиялық қимасындағы шөгінді жыныстардың литологиясы геофизикалық және геологиялық зерттеулердің қорытындысы бойынша негізінен шөгінді карбонатты жыныстардан (кальцит, доломит) тұрады [5,6,7].

1-сурет Астрахань мұнай кенішінің 2-ші ұңғысынан алынған карбонатты шөгіндінің ЭПР-спектрі Тортай мұнай кенішінің карбонатты абатынан алынған kern үлгісінің ЭПР-спектрінің сипаттамалары мен салыстырылған.

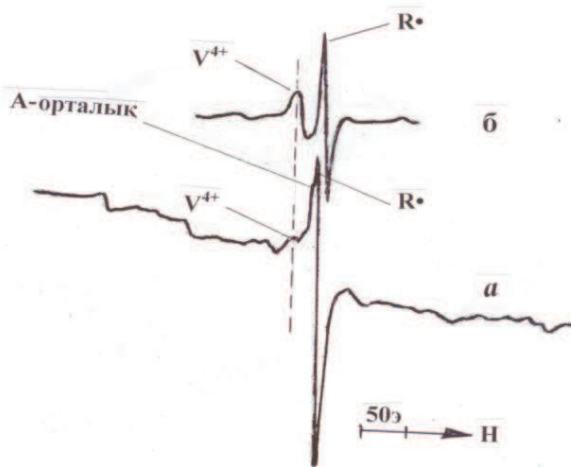


a-Тортай, скв.4 (тереңдігі 2863-2871м); б-Астрахань, скв.2 (тереңдігі 5442-5548м)

1-сурет. Карбонатты шөгінді жыныстардың ЭПР-спектрі

Көрсетілген карбонатты жыныстардың ЭПР спектрлері аздаған анизотропты сипаты бар  $Mn^{2+}$ -ионының негізгі ауысуына сәйкес келетін ( $M_s = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ ;  $\Delta m_l = 0$ ) аса жіңішке 6 сызықтан тұратын құрылым береді. Олардың арасында қарқындылығы өте төмен  $\Delta m_l = \pm 1$ -ге сәйкес келетін ауысу байқалады. Марганец ионынан байқалатын аса жіңішке құрылымының 3-ші және 4-ші сызықтары аралығынан  $g=2,003$  болатын осы жыныстардағы органикалық затқа сәйкес келетін орнықты еркін радикалдың жалғыз сызығы байқалады. Осыған ұқсас спектрлер Тортай, Равнина, Астрахань мұнай кеніштері қималарынан алынған карбонатты жыныстарға тән. Байқалған 6 сызықтан тұратын АЖҚ марганецтің екі валентті ионының жыныс құрамындағы кальцит минералының торына енуіне байланысты туындайды [5,6]. Сондай-ақ зерттелген карбонатты жыныс үлгілерінде доломиттің де ЭПР-спектрлері байқалды. Шөгінді жыныстардағы  $Mn^{2+}$ , ванадий (IV) иондарының және ОЕР-дың мөлшерін анықтау ісі төмендегіше жүргізілді. 0,2г шамасындағы ұнтақталған шөгінді жыныс мөлшері кварцтан жасалған ампулаға орналастырылады. Салыстыру үшін үлгілер спектрлерін жазу ЭПР-спектрометрдің бірдей параметрлік жағдайында жүргізіледі. ЭПР-спектрлері бойынша анализ жасалатын үлгілердегі парамагниттік бөлшектер мөлшеріне есептеулер жүргізілді.

Бұрғылау скважинасының геологиялық қималарынан алынған шөгінді жыныстардың (кern) үлгісін зерттеу кезінде, олардан ОЕР және ванадил ионы комплексін тікелей анықтау өте қиын іс, өйткені олардың ЭПР-спектрлері, жыныста кездесетін басқада парамагнитті орталықтардың ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , каолонит, дала шпатындағы парамагнитті орталықтар т.б) ЭПР-спектрлерімен қаптасады. Бұндай жай әсіресе Каспий маңы ойпатының тұз терригенді шөгінділерінде байқалады. Мысал ретінде (сурет 2) Сазанқұрақ мұнай кенішінің 2-ші бұрғысынан алынған жыныс үлгісінің экстракцияға дейінгі және одан экстракция нәтижесінде бөлініп алынған битумның ЭПР-спектрлері келтірілген. Спектрдің (сурет 2a) орталық бөлігіндегі симметриялы емес синглет каолинит минералының А-орталығына қатысты (рентгенфазалық талдау нәтижесінде, бұл жыныс үлгісіндегі каолинит мөлшері 40%-ды құрады. Спектрдің есептелген спектральдық параметрлері  $g_{11}=2,0490$  және  $g_1=2,0028$  толығымен каолиниттегі парамагнитті «А-орталыққа» сәйкес келеді.



Спектрлер  $-196^{\circ}C$  температурада жазылған. б-суреттегі  $V^{4+}$  - қарқындылығы жоғары ванадий (IV) ионы сызығы, ал  $R\bullet$  - ол битумдағы ОЕР-дың бір сызықтан тұратын ЭПР спектрі

2-сурет Сазанқұрақ мұнай кенішінің, 2-ші бұрғысынан алынған, өңделмеген жыныс үлгісінің (a) және одан бөлінген экстрактының (б) ЭПР-спектрлері

Жыныс үлгісінен экстракция көмегімен битумды бөліп алу ісі «А-орталық»-тың  $g_1=2,0028$  құраушысына ОЕР-дың жалғыз сызығы қаптасатынын көрсетті. (сурет 2б) бөлінген битумның бензолдағы ерітіндісінің ЭПР-спектрі келтірілген. Бұл спектрде ванадий (IV) ионының және ОЕР-дың сызықтары көрсетілген. Алынған екі спектрді салыстыру нәтижесінде тек ОЕР-дың спектрі ғана қаптасып қоймайды, сондай-ақ ванадий (IV) ионының қарқындылығы жоғары сызығы  $g_{11}=2,0490$  құраушысымен және  $Mn^{2+}$  -ионының АЖҚ-мен қаптасады. Осындай жай Сазанқұрақтың 7-ші бұрғысынан алынған kern үлгілерінде және Оңтүстік Камышиті мұнай кенішінің 3-ші бұрғысынан алынған kern үлгілерінде байқалды. Сондықтан, осы жайға байланысты алынған kern үлгілеріндегі ОЕР және ванадий (IV) мөлшерін анықтау үшін екі сатыдан тұратын комплексті әдістеме

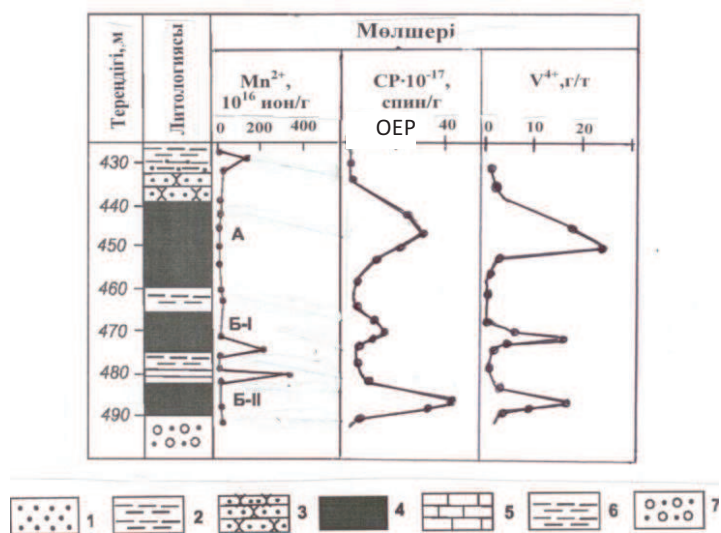
жасақтадық. 1-ші сатыда [8] жұмысында ұсынылған әдіс бойынша зерттелген шөгінді жыныс үлгілерінен битум (органикалық зат) бөлінді, ол бөлінген битум құрамындағы ванадий (IV) ионын және ОЕР-ды анықтау авторлардың [9] ұсынылған әдістемесі бойынша жүргізілді.

1-кестеде Сазанқұрақ және Оңтүстік Камышиті мұнай кеніштерінің шөгінді жыныстарының және олардан бөлініп алынған битумдардың парамагниттік сипаттамалары көрсетілген. Бұл кестеде жыныстардан бөлінген битум мөлшері және ондағы ОЕР мөлшері келтірілген. Кестеде келтірілген нәтижелерден шығатын басты қорытынды, ол асфальтен мөлшеріне тура пропорционал болатын ОЕР мөлшері зерттелген Сазанқұрақ және Оңтүстік Камышиті мұнай кеніштерінен алынған шөгінді жыныстарда біршама көп және хлороформ мен өңделген шөгінді жыныстарда ОЕР-дың сигналының төмендеуі бойынша есептелген қалдық асфальтен мөлшері 40-70% құрайды. Демек, шөгінді жыныстардан экстракция әдісімен битумды бөліп алғаннан кейін, олардағы қалдық асфальтен мөлшерінің болуы, әдебиеттердегі [10] мәліметке сәйкесті бұл зерттелген кен орындары шөгінді жыныстарын мұнайды тудырушы жыныстарға жатқызуға болады. Бұл айтылған көзқарасты тексеру мақсатында бөлініп алынған экстрактілердің хлороформдағы ерітіндісі ЭПР-спектрометрі көмегімен сұйық азот температурасында зерттелді. Нәтижесінде зерттелген кеніштердің көптеген экстрактілерінде (сурет 26) ОЕР спектрімен қатар ванадий (IV) ионы спектрі анықталды. Ал, көптеген зерттеулер ванадийдің мұнайдың тек алғашқы затына тән екенін айқындайтын бірден-бір факт [10, 11].

1-Кесте Сазанқұрақ және Оңтүстік Камышиті мұнай кеніштері жыныстарының және битумдарының парамагниттік сипаттамасы

Үлгі алынған тереңді к,м	Керннің сипаттамасы	Мұнай тереңдігі м	Битум шығымы %	Битумдағы ОЕР·10 <sup>-17</sup> спин/г мөлшері	Алғашқы жыныстағы синглеттің азаюы, %
Сазанқұрақ, 7-ші ұңғы					
377-382	Берік құмдақ саздан алынған ұя тәрізді мұнай	456-459	0,49	9,7	Mn <sup>2+</sup> -тен үлкен сигнал
460-470	Сазды құм		0,67	14,8	60
480-490	Мұнайға қаныққан құм	483-490	0,89	24,6	30
Сазанқұрақ, 2-ші ұңғы					
420-430	Сазды алевролит		0,07	1,0	-
430-434	Әлсіз алевролитті саз		0,08	із	-
442-447	Мұнайға қаныққан құм	438-449	0,17	23,8	50
447-452	Мұнайға қаныққан құм	464-470	0,17	32,4	54
481-492	Құмды және сазды мұнай	485-492	0,18	46,5	46
Оңтүстік Камышиті, 3-ші ұңғы					
105-111	Мергель тәрізді әлсіз құмдақ саз	0,13	із	-	
181-186	Мергель		0,05	-	-
219-224	Мергель (30-50% құм және әк тас)		0,40	13,3	Mn <sup>2+</sup> -тен үлкен сигнал
275-280	Әлсізалевролитті, слюдалы саз		0,15	3,8	59
290-296	Тығызі, әлсіз слюдалы саз	389-400	0,81	4,4	41

Бұл бөлімде Сазанқұрақ мұнай кенішінің 2-ші бұрғысынан алынған керн үлгілеріндегі Mn<sup>2+</sup>, ванадий (IV) иондары және ОЕР мөлшерін жоғарыда ұсынылған 2-сатыдан тұратын әдістеме бойынша анықтағаннан кейін, олардың осы скважинаның көлденең қимасы бойынша мөлшерлерінің өзгеру диаграммасын тұрғызамыз

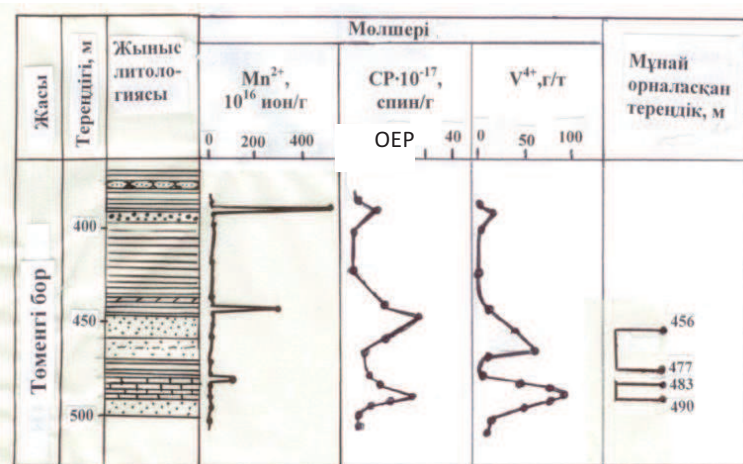


1 - құм, 2 - саз, 3 - құмдақ, 4 - мұнай, 5 - әк тас, 6 - құмдақ саз, 7 - су мен қаныққан құм

3-сурет Сазанқұрақ мұнай кенішінің 2-ші бұрғысының көлденең қимасы бойынша шөгінді жыныстардағы Mn<sup>2+</sup>, ванадий (IV) иондарының және ОЕР мөлшерінің өзгеру диаграммасы

Бұл диаграммадан мұнай қабаттарын анықтауда индикатор ретінде тек Mn<sup>2+</sup> ионын ғана емес, ОЕР және ванадий (IV) ионы мөлшерінде қолдануға болатынына айқын көз жеткізуге болады. 2-ші бұрғы қимасында 440-492м аралығындағы сазды қабаттан төменгі шөгінді қабаттың органикалық заты (ОЗ) ванадий (IV) ионының және ОЕР-дың аномальды концентрациясы мен сипатталады. Шындығында осы скважинаның 481-492м тереңдігінен құрамында 51,3г/т мөлшерінде ванадий (IV) металы бар мұнайдың өндірістік көлемі табылып игерілуде (А-мұнай қабаты).

Төменгі бор шөгіндісінен алынған келесі тереңдіктерде ванадий (IV) ионының және ОЕР аномальды мөлшері байқалатын тереңдіктен Б-I және Б-II мұнай қабаттары анықталды. Шөгінді жыныстардағы ванадий (IV) және ОЕР мөлшерімен мұнай қабаты арасындағы бұл тағайындалған тәжірибелік байланыс осы Сазанқұрақ мұнай кенішінің 7-ші бұрғысының геологиялық қимасында да анықталды.



4-сурет Сазанқұрақ мұнай кенішінің 7-ші бұрғысының көлденең қимасы бойынша шөгінді жыныстардағы Mn<sup>2+</sup>, ванадий (IV) иондарының және ОЕР мөлшерінің өзгеру диаграммасы

Бұл жаңа көзқарастың дұрыстығы Қотырмас, Оңтүстік Камышиті және Кеміркөл мұнай кеніштері ұңғаларының көлденең қимасы бойынша алынған шөгінді жыныстардың парамагниттік қасиетін ЭПР-спектрометрі көмегімен зерттеу кезінде дәлелденді. 2-кестедегі нәтижелер ванадий (IV) және ОЕР мөлшері көп шөгінді жыныс қабаттары керн бойынша немесе ұңғыны санау нәтижесінде анықталған мұнай белгілері немесе мұнай қабатымен сәйкес келеді.

Тұз үсті шөгінді жыныстарына қарағанда, тұз асты шөгінді жыныстарынан бөлінген экстрактілерде (Тортай, 4-ұңғыдан алынған шөгінділерден басқалар) ванадий (IV) ионы комплексі анықталмады. Осыған қарамастан Тортай (4-ұңғы) және Равнинный (8-ұңғы) мұнай кеніштерінің кейбір зерттелген геологиялық қималарында марганецтің екі валентті ионының жоғарғы мөлшерінің болатындығы анықталды.

Мұнайгаз ұңғыларының қимасы бойынша ванадий (IV) ионының және ОЕР мөлшерінің өзгерісі

Үлгі алынған тереңдік, м	Ванадий мөлшері, г/т		ОЕР·10 <sup>-17</sup> , спин/г мөлшері	
	мұнайдағы	экстрактіде	мұнайдағы	экстрактіде
1	2	3	4	5
Қотырғас, 22-ші ұңғы				
1119,5-1128,5	2,26		0,69	
1138,2-1155	3,05		1,06	
1176-1185,7	5,05		2,37	
1208-1213		59		18,7
1301-1306		117		67,4
Кемеркөл, 9-шы ұңғы				
1350-1355		77		2,5
1347-1355	126,8		39,8	
Оңтүстік-Камышиті, 3-ші ұңғы				
181-186		-	-	
219-224		28,7		13,3
290-296		2,2		4,4
275-280		3,8		-
269-275		0,4		-
389-400	10,3		5,0	
Тортай, 4-ші ұңғы				
3956-3965		35,4		17,9
3280-3288	90,0		-	
Равнинный, 8-ші ұңғы				
3189-3193		-		4,0
3279-3298	117,2		22,3	

Айта кететін жай Тортай (4-ұңғы) және Равнинный (8-ұңғы) мұнай кеніштерінен алынған мұнайларда ванадий (IV) ионы мөлшері кондициялық мөлшерге жетіп, ванадийлі ауыр мұнайға жатады (кесте 2). Сондықтан да зерттелген қималардан алынған шөгінді жыныстардан бөлінген ОЗ-да ванадий (IV) комплексінің белгілі дәрежеде орын алмауы, негізінде ОЗ-дың тотықтырғыш ортада қалыптасқаны туралы ұйғарым жасауға болады.

Осылайша тау жыныстарының және олардан бөлініп алынған битумдардың спектрлерін талдау, оларда мұнай асфальтені мен шайырына тән ОЕР-дың және ванадил (VO<sup>2+</sup>) ионы комплексі барын дәлелдеді.

### Әдебиеттер

1. Нетрадиционные методы геохимических исследований на нефть и газ (сборник научных трудов) М.: ВНИИ Геоинформсистем. –1989. –171с.
2. Столбов Ю.М., Фомин Ю.А., Бадретдинов Т.Х., Столбова Н.Ф. Геохимия урана залежей углеводородов. В сборнике «Нетрадиционные методы геохимических исследований на нефть и газ». – М.: ВНИИ Геоинформсистем. –1989. –С.61–73.
3. Зверева О.В. Прогнозирование нефтегазосности разреза методом порошковой феррометрии. В сбор. «Нетрадиционные методы геохимических исследований на нефть и газ». – М.: ВНИИ Геоинформсистем. – 1989. –С.73–78.
4. Насиров Р. Прогноз продуктивности пласта по распределению ионов двухвалентного марганца в породах // ЭИ. сер. разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи. –М.: –1992. Вып.9. –С.14–16.
5. Nasirov R., Kalauova A.S., Kusanova B.K. Paramagnetic criterions of prognosis for Oil and Gas rocks Content // Abstracts Third Asia-Pacific EPR/ESR Symposium. Kobe, Japan. –2001. –October 29–November 1.



- 6 R.Nasirov., B.K.Kuspanova. Paramagnetic criterions of prognosis for oil and gas rocks content. Доклады НАН РК.–2002.–№6. –С.93–98.
7. Насиров Р., Слюсарев А.П., Саматов И.Б., Мылтыкбаева Л.А., Бекенова Г.К., Габдуллин Ж. Возможности применения методов ЭПР, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии и при изучении геологического разреза нефтегазовых скважин.//Известия НАН РК., сер.Геологическая.2008.-№5.-С.50-57.
8. Предпатент РК 16208. Способ экстракции углеводородного вещества из образцов горных пород /Джакиев К.Т., Джексенов М.К., Те Л.А., Насиров Р., Тавризов В.Е. : опубл. Бюлл.№9. –2005.
9. Предпатент РК 15054. Способ определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах /Насиров Р., Джексенов М.К., Те Л.А. : опубл. Бюлл.№11. –2004.
10. Проблемы нефтяной геологии и методика лабораторных исследований. Труды ВНИГНИ. Вып.II. Недр. –1964.
11. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Микроэлементный состав: ванадий и никель. – Алматы. Ғылым. –2001.–С.94–95.

#### **АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР ЖӘНЕ ҚЫСҚАРТУЛАР**

- $VO^{2+}$  - ванадил ионы  
ЭПР – электрондық парамагниттік резонанс  
ОЕР – орнықты еркін радикал  
 $R\bullet$  - еркін радикал  
 $V_{ж}$  – жалпы ванадий  
 $V^{4+}$  - ванадийдің төрт валентті ионы  
НӨ - нәзік әсерлесу  
АР – анион радикал  
АЖҚ – аса жіңішке құрылым  
ПО – парамагнитті орталық  
ИҚ – инфрақызыл спектроскопия  
ОЗ – органикалық заттар  
СЗГ – скважинаны зерттеудің геофизикалық әдістері  
СМК – су-мұнай контактыс

#### **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАЛЕЖИ НЕФТИ В РАЗРЕЗАХ СКВАЖИН НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ (IV) И ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В ПОРОДАХ**

**Б.К. Куспанова**

*В данной работе рассматриваются исследования парамагнитных свойств осадочных пород Прикаспийской впадины методом ЭПР-спектроскопии. Было установлено, что некоторые парамагнитные формы таких переходных металлов, как ванадия (IV) и  $Mn^{2+}$  можно с успехом использовать для обнаружения скоплений углеводородов в геологическом разрезе нефтегазовых скважин.*

#### **PREDICTION OF OIL RESERVES IN WELLS ON THE BASIS OF STUDYING THE CONTENT OF VANADIUM (IV) AND BIVALENT MANGANESE $Mn^{2+}$ IN ROCKS**

**B.K. Kuspanova**

*This paper reviews studies of the paramagnetic properties of sedimentary rocks Caspian basin by EPR spectroscopy. It was found that some forms of paramagnetic transition metals such as vanadium (IV) and  $Mn^{2+}$  can be successfully used to detect accumulations of hydrocarbons in a geological context of oil and gas wells.*