

Характеристика карбонатных пород-коллекторов раннеказанского возраста Горского месторождения сверхвязкой нефти, изученных методом электронного парамагнитного резонанса

Р.А. Мударисова^{1*}, Ю.В. Волков^{1,2}, Н.М. Хасанова¹, Б.В. Успенский^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан, Казань, Россия

Применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко распространено при изучении карбонатных пород. ЭПР позволяет реконструировать литолого-геохимические обстановки древнего осадконакопления, в том числе окислительно-восстановительные условия и палеорадиоактивность бассейнов седиментации. В работе представлены исследования карбонатных пород-коллекторов раннеказанского возраста Горского месторождения сверхвязкой нефти (Республика Татарстан) по парамагнитным меткам: ионам марганца Mn^{2+} , ион-радикалам SO_3^- , SO_2^- , $PO_2^-(PO_2^0)$ в минералах и свободных радикалов C_{600} в остатках органического вещества в породе. Карбонатные коллекторы Горской структуры, в тектоническом плане приуроченной к восточному борту Мелекесской впадины, представлены двумя основными литотипами: доломитовыми баундстоунами и доломитовыми оолитовыми пакстоунами, имеющие различные постседиментационные изменения. Данные ЭПР получены по 28 образцам, отобранных с шагом 0,5–1,5 м по разрезу скважины №8001. По спектрам ЭПР иона Mn^{2+} и его содержанию в карбонатных минералах выявлен лагунно-морской генезис пород Горского поднятия. Установлена доминирующая доломитовая минерализация разреза. Отсутствие ион-радикалов в карбонатных минералах и невысокие значения степени заселенности магниевой и кальциевой позиций доломитов обусловлено вторичностью карбонатов. Распределение ионов марганца, органических и неорганических радикалов в породе по разрезу показано одновременно с ее коллекторскими свойствами и условиями образования двух литотипов доломитов.

Ключевые слова: нижеказанские отложения, карбонатные отложения, электронный парамагнитный резонанс, баундстоун, оолитовый пакстоун

Для цитирования: Мударисова Р.А., Волков Ю.В., Хасанова Н.М., Успенский Б.В. (2022). Характеристика карбонатных пород-коллекторов раннеказанского возраста Горского месторождения сверхвязкой нефти, изученных методом электронного парамагнитного резонанса. *Георесурсы*, 24(3), с. 90–98. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.8>

Введение

Целью работы является рассмотрение неоднородности строения доломитовых пород раннеказанского возраста и восстановление палеогеографических и палеотектонических условий их формирования по парамагнитным меткам (ПМ) на примере двух литотипов: доломитового баундстоуна и оолитового пакстоуна Горского месторождения сверхвязкой нефти (СВН), в тектоническом плане приуроченного к восточному борту Мелекесской впадины (Республика Татарстан) (рис. 1).

На Горском месторождении СВН, являющимся примером рифогенной структуры, основные продуктивные отложения приурочены к камышлинскому горизонту казанского яруса. По особенностям строения и состава изученных пород можно выделить два основных литотипа карбонатных продуктивных пород-коллекторов по классификации Р. Данхема (рис. 2): интракластовые доломитовые

баундстоуны и пористые оолитовые доломитовые пакстоуны. В большинстве случаев пустотное пространство заполнено битумом, вторичным кальцитом или сульфатами. Покрышкой являются алевроитово-глинистые отложения красноярского горизонта толщиной 6–8 метров, а карбонаты камышлинского горизонта залегают в основном на ангидридах сакмарского яруса. Способ образования доломитовых пород – вторичный в процессе замещения оолитовых и органогенных известняков. Структуры таких пород являются унаследованными – реликтовыми-органогенными и реликтово-оолитовыми (Кротов, 1925).

Горская структура в палеогеографическом отношении находится на стыке зоны открытого моря, среднего и мелкого шельфа. Начальный этап формирования рельефа пермских отложений связан с образованием аккумулятивных форм, представляющих своеобразные структурные элементы облекания ядер рифогенных образований (биогермов), возникших в каменноугольное и позднедевонское время и приуроченных к внешней бортовой зоне Усть-Черемшанского прогиба Камско-Кинельской системы некомпенсированных прогибов.

Казанские отложения – это мощная толща (более 100 метров) карбонатных и терригенных горных пород

* Ответственный автор: Раушания Айдаровна Мударисова
e-mail: rayshania@mail.ru

© 2022 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

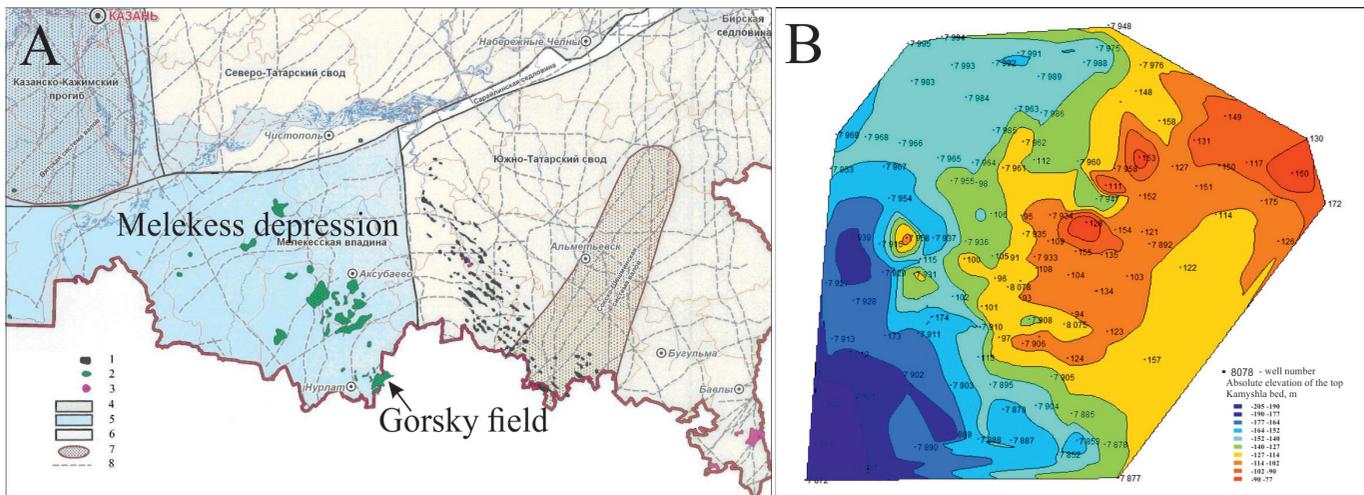


Рис. 1. А) Месторождения природных битумов и битумоскопления Республики Татарстан: 1 – уфимского яруса, 2 – казанского яруса; 3 – сакмарского яруса; 4 – своды; 5 – впадины, прогибы; 6 – седловины; 7 – системы валов второго порядка (С-Р); 8 – разломы фундамента (Гатиятуллин, 2010). В) Структурная карта по кровле камышлинского горизонта в районе Горского поднятия. Масштаб 1:50000

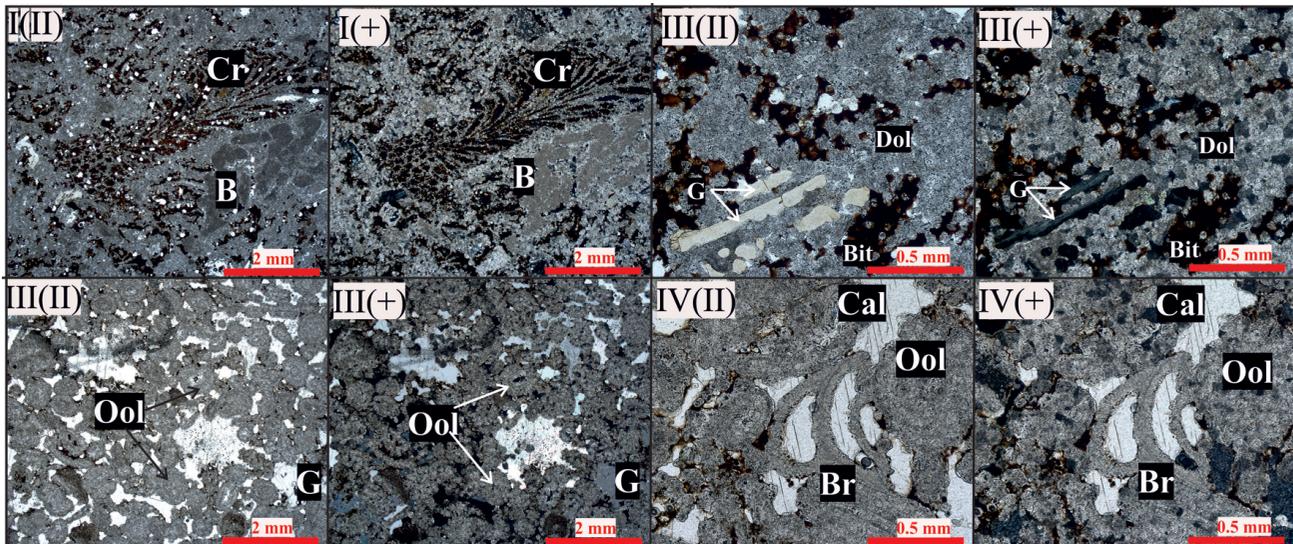


Рис. 2. Микрофотографии петрографических илифов пород камышлинского горизонта: I, II – баундстоун при двух положениях николей (|| и +), III, IV – оолитовый пакстоун при двух положениях николей (|| и +); Dol – доломит, Ool – оолиты, Cal – кристаллы кальцита, G – гипс, Cr – криноидеи, Br – брахиоподы, B – мшанки, Bit – битум

с прослоями и включениями сульфатов (Продуктивные битуминозные толщи..., 1982). В разрезе нижнеказанских отложений наблюдается характерная ритмичность чередования пород (Успенский и др., 2008). Крупные ритмы, к которым относятся байтуганский, камышлинский и красоярский горизонты, подразделяются на более мелкие, отвечающие отдельным пластам, соответствующим кратковременным периодически повторяющимся сужениям и расширениям бассейна седиментации. Образование нижнеказанских отложений в пределах краевой части восточного борта Мелекесской впадины происходило в очень сложной геологической обстановке. В казанский век усилившиеся тектонические опускания привели к расширению морского бассейна в западном направлении. Максимального развития раннеказанское море достигло в камышлинское время, что привело к возобновлению роста Горской рифогенной структуры (Мударисова и др., 2021). В это же время изменение гидродинамической обстановки в периоды нарастающей регрессии бассейна седиментации способствовало обильному выпадению

оолитов в мелководной части рифа Горской структуры.

В красоярское время общий подъем территории вызвал обмеление моря. Происходило обрушение рифа и формирование склоновой брекчии и обломочных доломитов (Игнатъев, 1976; Успенский и др., 2008). С началом регрессии морского бассейна в условиях умеренно-теплого и относительно сухого климата образуются глинистые породы. В позднеказанское время палеотектоническая обстановка сохранила черты сходства с предшествующим периодом развития, хотя распределение фаций изменилось. Сульфатизация доломитов протекала в уже сформированной породе, за счет осаждения сульфатов в порах и кавернах из циркулирующих растворов (Продуктивные битуминозные толщи..., 1982).

Методологический обзор ЭПР

Метод ЭПР широко применяется для решения общегеологических вопросов и вопросов, связанных непосредственно с практикой геологоразведочных работ. ЭПР с успехом позволяет получать объективные данные об

условиях образования минералов (Майдль и др., 2017), а также дополнительную информацию, в частности, особенности неоднородности строения разреза и его детализации (Нургалиева и др., 2017).

Спектроскопия ЭПР – метод, применяемый для исследования систем с ненулевым суммарным электронным спиновым магнитным моментом, т.е. обладающих одним или несколькими неспаренными электронами. Этому условно удовлетворяют, в частности, ионы многих переходных и редкоземельных металлов, а также свободные радикалы, содержащие один неспаренный электрон. Основой метода ЭПР является способность веществ, содержащих подобные системы, поглощать при определенных условиях энергию поля сверхвысокой частоты (СВЧ).

Условие резонанса определяется соотношением:

$$h\nu = g\mu H,$$

где h – постоянная Планка, μ – магнетрон Бора, ν – частота СВЧ-генератора, H – напряженность резонансного постоянного магнитного поля, g – g -фактор, определяющий изменение положения линий поглощения в спектре при одинаковых условиях $h\nu$ и H в зависимости от особенностей состояния парамагнитного электрона в исследуемом образце; g -фактор большинства ионов переходных металлов и свободных радикалов имеет значение $g \approx 2$ (Вертц, Болтон, 1975; Otamendia et al., 2005).

Напряжённость поля, при которой может наступить резонанс, зависит от ориентации радикала по отношению к приложенному полю, поэтому различные ионы и свободные радикалы могут иметь отличающиеся g -факторы, каждая компонента которых может быть больше или меньше чисто спинового значения 2,0023. Таким образом, g -фактор – характеристика вещества в условии резонанса. Этот фактор содержит информацию об электронном строении парамагнитного центра и его симметрии (Эткинск, Саймонс, 1970).

Взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом окружающих ядер способствует возникновению сверхтонких взаимодействий (СТВ). Ввиду того, что спиновое квантовое число I таких магнитных ядер принимает значения – $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$, а мультиплетность состояния ядерных спинов определяется выражением $2I+1$, то вместо простого спектра ЭПР будут наблюдаться спектры с большим числом линий. Этот факт позволяет однозначно идентифицировать парамагнитные центры по числу линий в спектре.

Экспериментальные параметры, получаемые из спектра ЭПР монокристалла, включают в себя: ширину и форму линий спектра, их интенсивность, главные значения g - и A -тензоров и их направления относительно кристаллографических осей, позицию центра (иона, ион-радикала) в структуре. Эти параметры позволяют идентифицировать парамагнитный центр – выяснить его природу, модель и механизм образования, распределение по кристаллу, взаимодействие с магнитными ядрами окружения и др. Качественная оценка концентрации парамагнитного центра определяется числом спинов, характеризующих данный ион или радикал, и, следовательно, она пропорциональна интенсивности линий наблюдаемого спектра. Аналогичную оценку можно проводить и по площади линий спектра. Для количественной оценки необходимо сравнение линии спектра с сигналом известной концентрации спинов.

Парамагнитные центры (ПЦ) представляют собой своеобразные парамагнитные метки. Наиболее распространенными ПЦ в исследуемых породах являются примесные ионы Mn^{2+} , которые, имея одинаковую валентность, изоморфно замещают Ca^{2+} в кальците $CaCO_3$, Mg^{2+} в магнезите $Mg(CO_3)$ и Ca^{2+} и Mg^{2+} в доломите $CaMg(CO_3)_2$. Интенсивность и форма линий на спектрах ЭПР ионов марганца (Mn^{2+}) отражают минеральный вид карбонатов (кальцит, доломит, магнезит), степень карбонатности пород. ПЦ фиксируют диагностические признаки, используемые при реконструкции условий формирования осадочных пород и постседиментационных изменений, степени деградации сингенетического органического вещества (ОВ) пород. Использование метода ЭПР для изучения карбонатных пород широко представлено в научной литературе (Bulka et al., 1991; Lloyd et al., 1993; Otamendia et al., 2006; Муравьев, 2007; Нургалиева и др., 2017; Майдль и др., 2017).

Кроме ионов марганца (Mn^{2+}) в изучаемых карбонатных образцах наблюдаются электронно-дырочные центры (ЭДЦ) в кристаллах кальцита и доломита – это ион-радикалы SO_3^- , SO_2^- , PO_2^{2-} (PO_2^0), а также продукты термической обработки ОВ при температуре $600^\circ C$ – углеродные радикалы C_{600} .

Марганец является элементом, чувствительным к окислительно-восстановительному потенциалу, информация по которому может быть полезной для палеореконокструкций условий образования пород-коллекторов (например, Herndon et al., 2018). Содержание Mn^{2+} возрастает с увеличением количества кальцита, а присутствие кальцита напрямую связано с трансгрессиями и с более глубокой средой осадконакопления (Otamendia et al., 2006). Повышенные содержания Mn^{2+} по разрезу можно связать и с привнесом этого элемента в бассейн поверхностными водами. Содержание марганца (Mn^{2+}) в карбонатах гумидных зон значительно выше, чем в аридных (Ронов, 1973). Марганец Mn^{2+} диагенетически концентрируется из первоначального рассеянного состояния (Страхов, 1963). Геохимическая подвижность железа и марганца ограничивается из-за резкого повышения содержания O_2 в атмосфере, увеличения Eh и pH вод суши и океанов, что важно и при формировании оолитов.

Увеличение содержания марганца Mn^{2+} в доломитах характеризует более восстановленные условия перекристаллизации в присутствии углеводородов. Значимое уменьшение концентрации марганца в карбонатных породах свидетельствует о процессах перекристаллизации известняков в передовых частях фронта мигрирующих углеводородов.

Таким образом, парамагнитные центры карбонатных осадочных горных пород, выявляемые методом ЭПР, можно использовать в качестве парамагнитных меток конкретных минералов.

Методика исследований

С помощью метода ЭПР исследованы 28 образцов кернового материала (исходные и после экстракции) из скважины №8001 Горского месторождения Иглайкинской площади структурного бурения с отбором проб 0,5–1,5 м из продуктивных отложений. Изучены спектры ЭПР исходных образцов и образцов после экстрагирования растворимой

части углеводородов, подвергнутые процессу термоактивации при температуре 600°C в течение 30 минут в водородной среде и охлажденные до комнатной температуры.

Методика выполнения работ с использованием ЭПР.

Образцы kernового материала, предварительно взвешенные, измельчались в агатовой ступке. Далее измельченные пробы с размером частиц < 0,05 мм и массой от 20 до 100 мг, в стандартной кварцевой ампуле помещались в резонатор малогабаритного спектрометра EPRCMS 8400 (рабочая частота – 9,4 ГГц, частота модуляции индукции поляризуемого поля – 100 кГц). Программный интерфейс «EPR Commander 4.0» организует и обеспечивает связь с прибором, регламент регистрации измерений и математической обработки линий спектра и экспорт спектра в файлы графических и текстовых данных и представлений. Полученные значения интенсивности соответствующих линий в спектрах ЭПР нормировали в соответствии с массой образца, получая содержание ПЦ в относительных единицах. В качестве репера для измерения g-фактора использовали сигнал ЭПР от электронов проводимости литий-литий-фтора с хорошо определенным g-фактором, равным 2,0023.

Результаты исследований

На рисунке 3 приведены спектры ЭПР ионов марганца Mn^{2+} доломитового баундстоуна (образец №28), доломитового оолитового пакстоуна (образец №42) и доломитового баундстоуна (образец №49). Спектр состоит из шести интенсивных линий сверхтонкой структуры ($I = 5/2$) электронного спинового перехода ($-1/2 \rightarrow 1/2$) и усложнен присутствием в доломите двух отличающихся СТС в позициях Mg и Ca в структуре доломита, а также большого количества менее интенсивных линий остальных электронных и ядерных спиновых переходов (рис. 3) (Крутиков, 2001; Вотьяков и др., 2005; Муравьев, 2007; Майдль и др., 2017). Общая концентрация Mn^{2+} в карбонатах измерялась по первой низко полевого линии секстета сверхтонкой структуры I_{Mn} , поскольку в этой области наблюдаются только сигналы примесного Mn^{2+} в структуре карбонатов, и отсутствуют линии от других ионов (например, ванадия V^{4+} в структуре порфиринов нефти).

Для карбонатов по участку спектра иона Mn^{2+}

сильнополевой крайней линии (регистрировали участок спектра в диапазоне магнитного поля – 354–364 мТл, центр – 359 мТл) вычислялся параметр α для оценивания заселенности позиций магния и кальция в доломите, для выделения участков смешанного фазового состояния карбонатов: появление линий ЭПР марганца в доломите, кальците и магнезите. Параметр α является мерой относительной заселенности позиции Ca^{2+} и Mg^{2+} примесными ионами Mn^{2+} в структуре минерала доломита и имеет эмпирическую формулу (K_d , по Крутиков В.Ф., 2001): $\alpha = 15 \cdot I(Mg^{2+}) / I(Ca^{2+})$, где I – интенсивность линии Mn^{2+} в позиции Mg^{2+} и позиции $/Ca^{2+}$.

В ряду шести интенсивных линий СТС между 3 и 4 линиями (рис. 3) регистрируются линии сульфатных, фосфорных радикалов и свободных радикалов органического вещества.

На рисунке 4 представлены спектры ЭПР при развертке магнитного поля (диапазон – 331–337 мТл, с центром 334,5 мТл) в области радикалов доломитового баундстоуна (образец №28), доломитового оолитового пакстоуна (образец №42) и доломитового баундстоуна (образец №49). Наблюдаются спектры ЭПР ион-радикалов SO_3^- , SO_2^- , $PO_2^-(PO_2^0)$ (рис. 4), а также радикалов органического вещества термостатированных образцов при 600°C (рис. 5) в диапазоне магнитного поля 332,5–337,5 мТл.

Образование сигнала ЭПР свободных радикалов остатков органического вещества связано с процессами его деструктуризации, происходящими в природе. При этом некоторые свободные радикалы остатков ОВ компенсируются, если в окружающей среде много серы, кислорода, марганца, железа. В случае быстрой минерализации (кристаллы или аморфные вещества), остатки ОВ захватываются минеральными матрицами новообразований, и таким образом некомпенсированные радикалы способны сохраняться более миллиарда лет, если минеральные матрицы не подвергались разрушению или прогреву выше 600°C. Сигналы ЭПР радикалов слабоизмененных, не полимеризованных остатков ОВ различаются по характеристикам: для животного-белкового ряда (включая бактерий) типичны ширина линий $\Delta H \sim 0,5 \div 4$ Гс и g-фактор $\sim 2,0026 \div 2,0028$, а для остатков ОВ растительного происхождения (лигнин, целлюлоза) характерны $g \sim 2,0030 \div 2,0038$ и $\Delta H \sim 4 \div 7$ Гс.

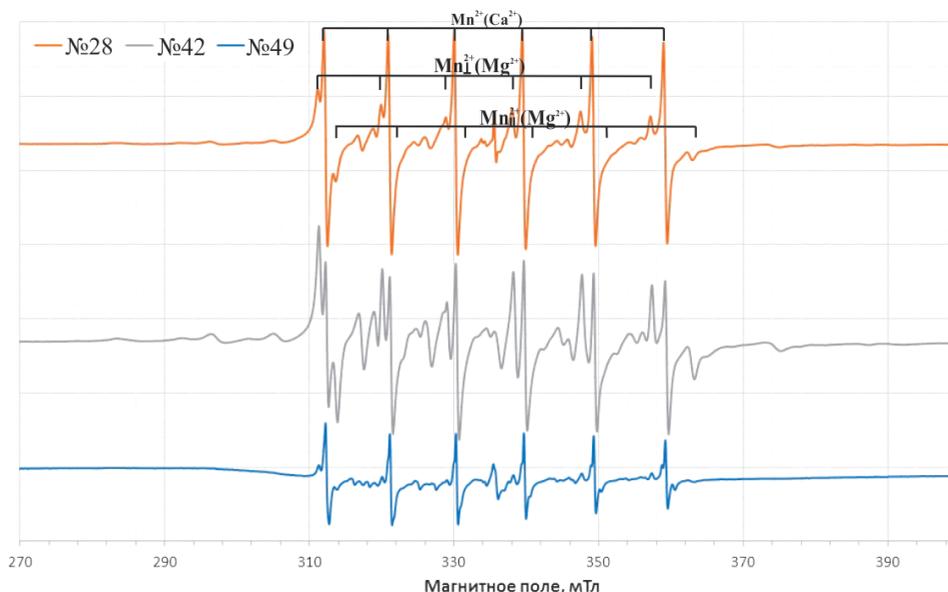


Рис. 3. Спектры ЭПР ионов марганца Mn^{2+} доломитового баундстоуна (образец №28), доломитового оолитового пакстоуна (образец №42) и доломитового баундстоуна (образец №49)

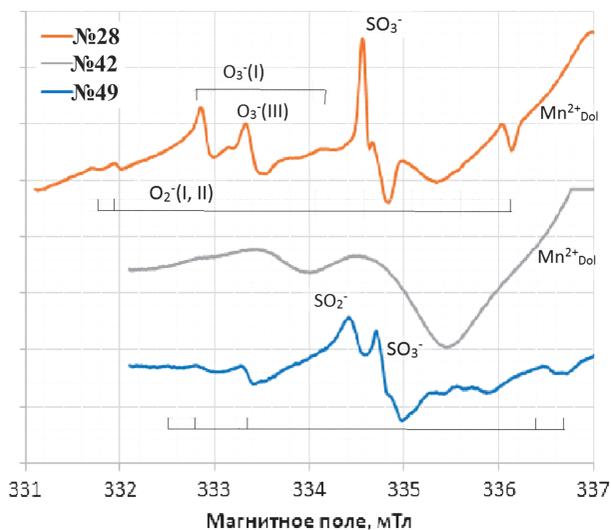


Рис. 4. Спектры ЭПР при выборочной развертке образцов скважины №8001: Образец №28 (доломитовый баундстоун) – сульфатный радикал в ангидриде; Образец №42 (доломитовый оолитовый пакстоун) – отсутствие радикалов в доломите; Образец №49 (доломитовый баундстоун) – сульфатные и фосфорные радикалы в доломите

При катагенетических преобразованиях горных пород под действием возрастающей температуры и давления по мере увеличения глубины погружения эти остатки ОВ претерпевают полимеризацию, а g-фактор изменяется от 2,0027 в остатках органического вещества белково-животного происхождения (радикалы деструктурирующихся аминокислот) до 2,0026 в нефтях и 2,0024 в антраколите. Аналогично изменяется g-фактор в остатках ОВ растительного ряда. Чем больше ароматизация углерода, и, соответственно, меньше водорода находится в химической связи с углеродом, тем ближе значение g-фактора к $g = 2,0023$.

Также могут быть активированы парамагнитные свойства в лабораторных условиях при термическом отжиге. Отсутствие сигналов радикалов остатков ОВ на спектрах ЭПР исходных проб свидетельствует либо об отсутствии этих остатков, либо об их хорошей сохранности в породе, не подвергавшейся разрушению или прогреву в природе. Поэтому проводится лабораторный отжиг до

350°C, позволяющий активировать радикалы остатков ОВ растительного ряда, а отжиг до 600°C – радикалы белково-животного происхождения. Если же прогрев происходит вместе с породой, или были захоронены вещества в уже отожженном виде, то сигнал радикала остатков ОВ наблюдается на спектрах ЭПР исходных проб, но на характеристики природный отжиг не влияет.

В исследуемых породах обнаружен и исследован свободный углеродный радикал C_{600} (при отжиге 600°C). При такой температуре активируется сигнал ЭПР нерастворимого органического вещества (C_{600}) белково-животного ряда (рис. 5). Появление органических радикалов C_{600} указывают на участие морской фауны при образовании карбонатов (Фахрутдинов и др., 2015).

Обсуждение результатов

Первые результаты по исследованиям скважин Горского месторождения СВН приведены в работе (Мударисова и др., 2021). В результате анализа спектров ЭПР карбонатных пород камышлинского горизонта установлена доминирующая доломитовая минерализация всего разреза; отсутствие сульфат-радикалов говорит об умеренной солености морского бассейна седиментации камышлинских отложений; в большинстве образцов отмечается присутствие растительных углефицированных остатков.

Узкие линии спектра ЭПР иона Mn^{2+} в диапазоне магнитного поля 354–364 мТл, до 0,3 мТл (рис. 3) и пониженное содержание Mn^{2+} указывают на преимущественно морские и лагунно-морские условия осадконакопления (Фахрутдинов и др., 2015; Нургалиева и др., 2017).

Значения параметра α изменяются по разрезу от 1,1 до 7,5. Уменьшение параметра α коррелируется с увеличением плотности карбонатов (по кривой НГК) (рис. 6). Распределение Mn^{2+} по Са- и Mg-позициям и значение α в доломитах можно увязать с фациальными условиями формирования и со скоростями их кристаллизации – чем больше эти скорости, тем менее упорядоченным образуется доломит, и ионы Mn^{2+} не успевают занять наиболее предпочтительные позиции Mg^{2+} в кристаллической решетке. При вторичном изменении доломит, как более консервативный минерал, может помнить

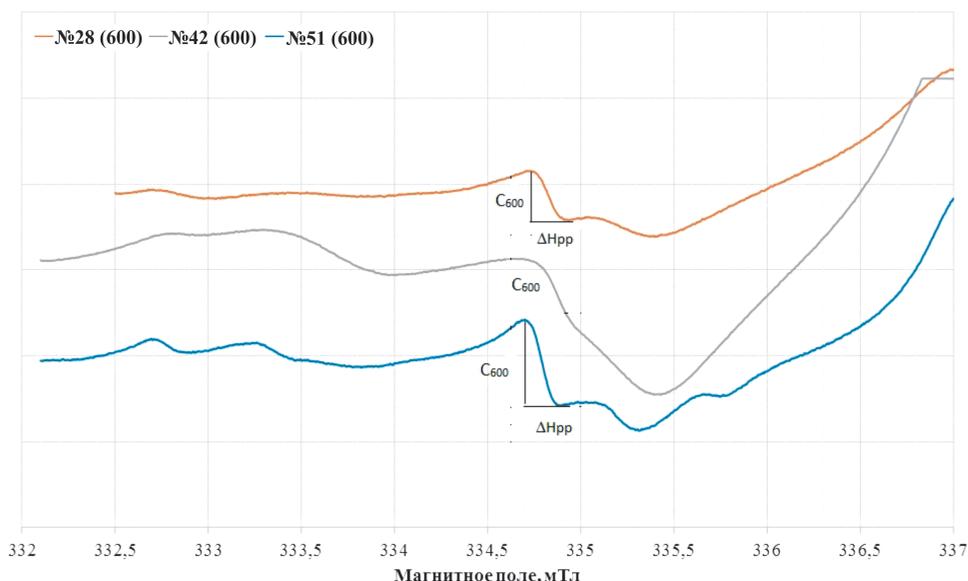


Рис. 5. Участок спектра ЭПР между 3 и 4 линиями иона Mn^{2+} в доломитовом баундстоуне (образец №28), доломитовом оолитовом пакстоуне (образец №42) и доломитовом баундстоуне (образец №49) после отжига при 600°C, сигнал свободного органического радикала (C_{600})

геохимические условия седиментации, записанные в его составе. При этом количество изоморфного марганца Mn^{2+} в карбонатных породах зависит от геохимических условий седиментации и диагенеза и интенсивностью речного стока и опреснения бассейновых вод (Хасанов, 1999). По параметру α все доломитовые породы могут быть разбиты на две группы: $\alpha \sim 1,1-5,0$ и $5,0 < \alpha < 7,5$. К первой группе чаще приурочены доломитовые баундстоуны, а ко второй оолитовые доломитовые пакстоуны. Первые, эпигенетические доломиты, формировались при длительном воздействии на известняки мигрирующих углеводородов в теле разрушающейся окисляющейся Горской залежи, а вторые претерпевали менее продолжительные изменения.

На рисунке 6 показаны изменения содержания по разрезу скважины №8001: 1) ПЦ марганца Mn^{2+} , органических радикалов, сульфатных радикалов, параметра α ; 2) коллекторских свойств: проницаемости $k_{пр}$, открытой пористости m и нефтенасыщенности k_n . Также приведены кривые гамма-каротажа и нейтронного гамма-каротажа. Макроописание керна, петрографический анализ образцов, данные метода ЭПР, проведенные для выяснения взаимоотношений доломита и сульфатов и условий их формирования и разрушения залежи, позволяют в разрезе

камышлинского горизонта скважины №8001 выделить 7 пропластков (табл. 1). Основным маркером расчленения разреза, в большей степени, явился параметр α , в меньшей – описание керна, интерпретация ГИС, распределение парамагнитных центров Mn^{2+} и ион-радикалов SO_2^- , SO_3^- , а также органического радикала C_{600} (рис. 6).

В интервале глубин 265,0–276,5 м в образце №3 (баундстоун) ионы Mn^{2+} замещают Ca^{2+} в кальците $CaCO_3$ и Mg^{2+} в магнезите $Mg(CO_3)$, образуя два минерала и появление магнезита в доломитовых образцах №№10, 22 и 42 других интервалов говорит о вторичном происхождении доломитов.

Низкие содержания примесных ионов Mn^{2+} , отсутствие SO_2^- в карбонатах верхней части разреза в интервале глубин 265,0–276,5 м указывают на интенсивные постседиментационные изменения в слое: вторичная кальцитизация, сульфатизация пород и преобразования при миграции углеводородов, характерные для отложений раннеказанского возраста.

Отсутствие сульфатных и фосфорных радикалов в доломите исходных образцов, низкие значения параметра α (1–2) в интервале глубин 278,5–283,5 м свидетельствуют об эпигенетичности доломитов и более длительных

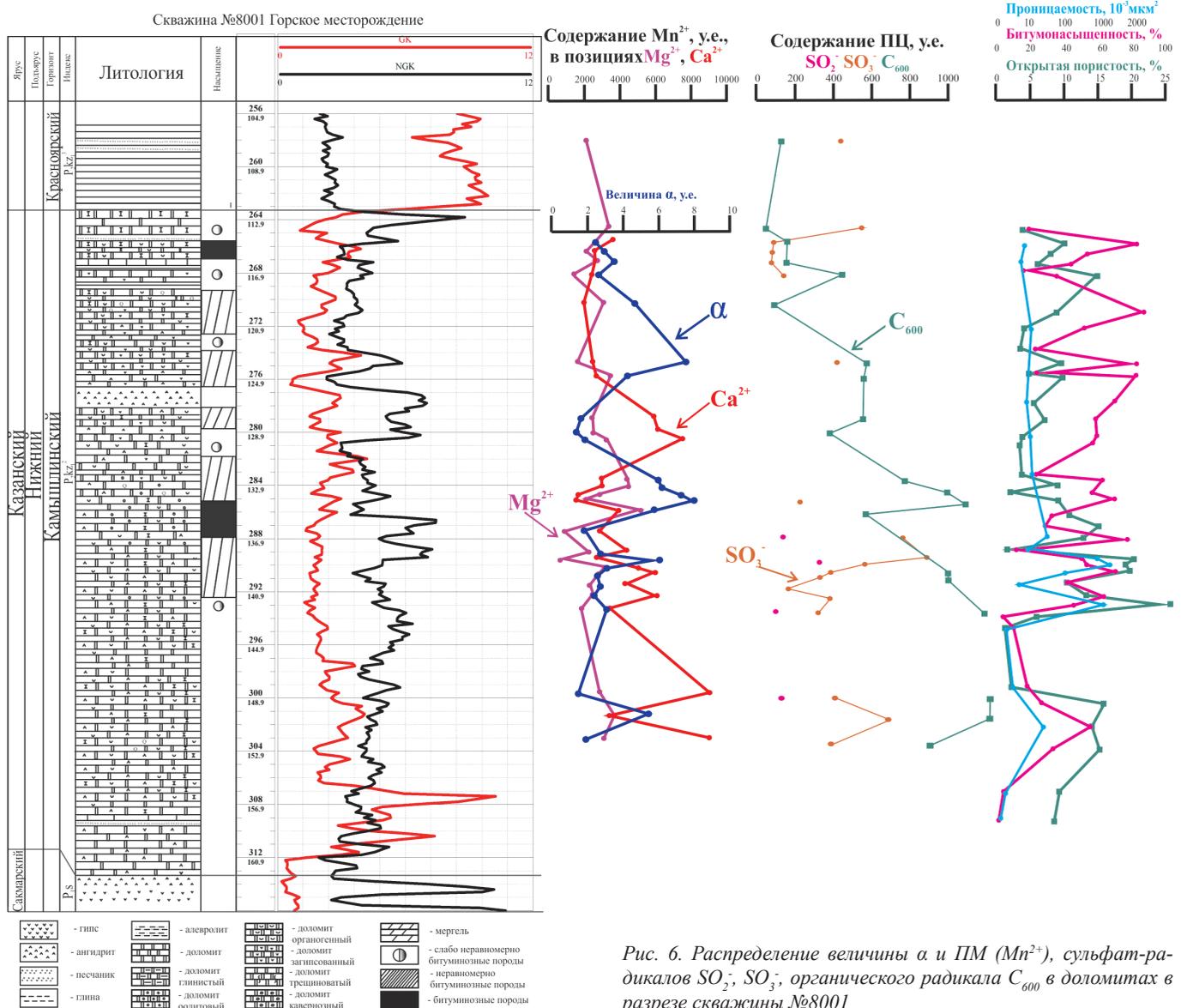


Рис. 6. Распределение величины α и ПМ (Mn^{2+}), сульфат-радикалов SO_2^- , SO_3^- , органического радикала C_{600} в доломитах в разрезе скважины №8001

Стратон	Глубина, м	№ образца, глубина отбора		Литология	ПМ					
					Mn ²⁺	α	SO ₃ ⁻	SO ₂ ⁻	PO ₂ ²⁻	C ₆₀₀
камышлинский горизонт	263,3–265,0	3	265,0	баундстоун, с включениями кристаллов кварца, неравномерно пятнисто б/нас	+	н.о.	+	н.о.	н.о.	+
					+	+	+	н.о.	н.о.	+
	265,5–276,5			интракластовый доломитовый баундстоун, пятнисто б/нас	+	+	+	н.о.	н.о.	-
					+	+	+	н.о.	н.о.	+
					+	+	+	н.о.	+	+
					+	+	н.о.+	н.о.	н.о.	+
					+	+	н.о.	н.о.	+	+
					+	+	н.о.	н.о.	+	+
					+	+	н.о.	н.о.	+	+
	278,2–283,5			интракластовый доломитовый баундстоун, с прослоями оолитового доломитового пакстоуна и прожилками сульфатов, интенсивно пятнисто б/нас	+	+	+	н.о.	н.о.	+
					+	+	+	н.о.	н.о.	+
					+	+	+	н.о.	н.о.	-
	283,5–288,5			пористый оолитовый доломитовый пакстоун с редкими прослоями баундстоуна, неравномерно интенсивно б/нас	+	+	н.о.	н.о.	н.о.	+
					+	+	н.о.	н.о.	н.о.	+
					+	+	н.о.	н.о.	н.о.	-
					+	+	+	+	н.о.	+
					+	++	н.о.+	н.о.+	н.о.	+
					+	+	+	+	н.о.	-
	288,5–293,4			интракластовый доломитовый баундстоун, крепкий, с прожилками сульфатов, интенсивно пятнисто б/нас	+	+	+	+	н.о.	-
					+	+	+	+	+	-
					+	+	+	+	н.о.	+
					+	+	+	+	н.о.	+
					+	+	н.о.+	+	н.о.	-
					+	+	+	+	н.о.	-
	293,4–298,1			пеллоидный долостоун, крепкий, интенсивно сульфитизированный	+	+	+	+	н.о.	+
298,1–306,5			интракластовый доломитовый баундстоун, крепкий, интенсивно сульфитизированный	+	+	+	+	н.о.	+	
				+	+	+	н.о.	н.о.	+	
				+	+	+	н.о.	н.о.	+	

Табл. 1. Распределение пропластков по скважине №8001 с парамагнитными метками. «+» – наличие ПЦ, «-» – не проводилось, н.о. – не обнаружено, «+*» – наличие радикала SO₃⁻ в ангидрите, б/нас – битумонасыщенный

изменениях, произошедших в них. Появление сульфатного и трех кислородных радикалов в ангидрите (рис. 4, образец №28) свидетельствуют о новообразованном ангидрите, образовавшемся в окислительной среде из поверхностных растворов вод практически сразу после образования карбонатов во время формирования Горской ловушки в момент обмеления рифа.

Появление и преобладание сульфат-радикала SO₃⁻ над SO₂⁻ радикалом (рис. 4) в баундстоунах в интервале глубин 288,5–306,5 м свидетельствует о преобладании окислительных процессов при перекристаллизации карбонатов под воздействием агрессивных сульфатных вод. Отсутствие сульфат-радикалов SO₂⁻, SO₃⁻ (рис. 4), но присутствие C₆₀₀ в интервале 283,5–288,5 м вызвано частичной вторичной кальцитизацией в доломитовых пористых оолитовых пакстоунах (Муравьев, 2007).

Присутствие радикала фосфора PO₂²⁻(PO₂⁰) в кальците в интервалах глубин 266,5–277,2 м; 278,5–283,5 м; 288,6–303,5 м, возможно, указывает на активную микробиологическую деятельность, связанную с наличием интенсивного битумонасыщения в этих интервалах, а также на высокую скорость минералообразования, т.к. фосфор является востребованным элементом в живой природе.

Распределение свободных органических радикалов C₆₀₀ по всему разрезу скважины №8001 свидетельствует о наибольшей биологической продуктивности бассейна во время формирования камышлинского горизонта, что

коррелируется с выводами авторов об органогенной природе карбонатных пород Горской структуры (Мударисова и др., 2021). Увеличение концентраций SO₂⁻, SO₃⁻-центров, C₆₀₀ в интервалах глубин 288,5–293,4 и 298,1–306,5 м связано с более «мористой» частью разреза (Муравьев, 2007).

Выводы

Определен источник поступления Mn, обосновано использование сведений по Mn как определителя маркера палеосред. В результате проведенных исследований методом ЭПР рассмотрены спектры распределения марганца Mn²⁺ для карбонатных отложений казанского возраста Горского месторождения СВН. Показано, что формирование отложений контролируется палеоэкологическими изменениями, окислительно-восстановительными условиями и типом климата. Изменение содержания марганца Mn²⁺, наличие или отсутствие органических и неорганических радикалов позволило уточнить неоднородность строения карбонатных пород-коллекторов по минералогическим фазам.

По спектрам ЭПР марганца Mn²⁺, как и по описанию шлифов, определена доминирующая доломитовая минерализация в образцах камышлинских отложений. По спектрам ЭПР марганца Mn²⁺ выявлен лагунно-морской генезис образования карбонатов. По степени заселенности магниевой и кальциевой позиции в доломите (α) породы-коллекторы разбиты на две группы: α ~ 1,1–5,0

и $5,0 < \alpha < 7,5$, при этом карбонаты первой группы, преимущественно доломитовые баундстоуны, претерпевали более длительные изменения, чем карбонаты второй группы. Отсутствие сульфат-радикалов в доломитовых баундстоунах и оолитовых пакстоунах показывает вторичность пород, а наличие сульфат-радикала в ангидрите – новообразованный минерал. Присутствие C_{600} остатков ОВ в карбонатных породах, приуроченность его к морским отложениям и реликтовость пород указывают на хорошие консервирующие способности карбонатов Горского месторождения СВН.

Благодарности/Финансирование

Авторы выражают благодарность рецензенту за уделенное время, ценные замечания и обширные внесенные правки в статье.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90060.

Литература

Вертц Дж., Болтон Дж. (1975). Теория и практические приложения метода ЭПР. Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда; под ред. Л.А. Блюменфельда. М: Мир, 548 с.

Вотяков С.Л., Галеев А.А., Галахова О.Л., Леонова Л.В., Ильиных А.С. (2005). ЭПР как метод исследования органической компоненты биогенных карбонатных пород (на примере строматолитосодержащих пород рифея Южного Урала). *ЕЖЕГОДНИК Института геологии и геохимии УРО РАН*, с. 39-47.

Гатиятуллин Н.С. (2010). Особенность пространственного размещения пермских битумов и нижележащих залежей нефти на территории Республики Татарстан. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 5(3), с. 1-9.

Игнатьев В.И. (1976). Формирование Волго-Уральской антиклизы в пермский период. Казань: Изд-во КГУ, 256 с.

Кротов Б.П. (1925). Доломиты, их образование, условия устойчивости в земной коре и изменения в связи с изучением доломитов верхних горизонтов казанского яруса в окрестностях г. Казани. *Труды Казанского общества естествоиспытателей*, 50(6).

Крутиков В.Ф. (2001). Радиоспектроскопия минералов и горных пород месторождений нерудных полезных ископаемых: Дис. докт. геол.-мин. наук. Казань, 287 с.

Майдль Т.В., Лютоев В.П., Данышикова И.И., Головатая О.С. (2017). Использование электронного парамагнитного резонанса для выявления признаков тектонических преобразований в карбонатных породах надвиговых зон (на примере силурийско-ордовикских отложений скв. 1-Адакская, центральная часть гряды Чернышева). *Вестник ИГ Коми ИЦ УрО РАН*, 2, с. 29-40. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-2-29-40

Мударисова Р.А., Успенский Б.В., Волков Ю.В., Хасанова Н.М., Баранова А.Г. (2020). Литолого-фациальные особенности нижеказанских отложений по данным ЭПР на примере Горского месторождения СВН. *Экспозиция. Нефть. Газ*, 4(77), с. 15-19. DOI: 10.24411/2076-6785-2020-10115

Муравьев Ф.А. (2007). Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов РТ. Дис. канд. геол.-мин. наук. Казань, 219 с.

Нурғалиева Н.Г. Аникина Е.А., Хасанова Н.М. (2017). Строение турнейских нефтеносных известняков южного склона Южно-Татарского свода по данным петрофизических и геохимических исследований. *Нефтяное хозяйство*, 2, с. 46-48. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-2-46-48

Продуктивные битуминозные толщи пермских отложений Мелекесской впадины и Южно-Татарского свода (1982). Под ред. В.И. Троепольского, Н.П. Лебедева. Казань: Изд-во КГУ, 104 с.

Ронов А.Б. (1973). Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. *Межд. геохим. конгресс: Тр. ГЕОХИ*, 1(1У), с. 28-44.

Страхов Н.М. (1963). Типы литогенеза и эволюции в истории Земли. М: Госгеолтехиздат, 535 с.

Хасанов Р.Р. (1999). Геохимическая эволюция позднепермского осадочного бассейна Волго-Камского региона Верхнепермские стратотипы Поволжья. *Докл. межд. симп.* М: ГЕОС, с. 151-156.

Успенский Б.В., Валеева И.Ф. (2008). Геология месторождений приуроченных битумов Республики Татарстан. Казань: ГАРТ, 347 с.

Фахрутдинов Э.И., Нурғалиева Н.Г., Хасанова Н.М., Силантьев В.В. (2015). Литолого-фациальные особенности нижеказанских отложений по данным ЭПР опорного разреза. *Ученые записки Казанского университета*, 157(3), с. 87-101.

Эткинск П.У., Саймонс М. (1970). Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. Пер. с англ. Э.Д. Германа; под ред. М.Е. Дяткиной. М: Мир, 310 с.

Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutinova N.G., Vinokurov V.M., Galeev A.A. (1991). EPR probes in sedimentary rocks: the features of Mn^{2+} and free radicals distribution in the Permian formation in Tatarstan. *Appl. Magn. Reson.*, 2(1), pp. 107-115.

Herndon E.M., Havig J.R., Singer D.M., McCormick M.L., Kump L.R. (2018). Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231, pp. 50-63. DOI: 10.1016/j.gca.2018.04.013

Lloyd R.V., Morie C.S., Lumsden D.N. (1991). ESR-determined manganese partitioning ratios in dolomite synthesized at 180° and 250°C. *Chemical Geology*, 105, pp. 253-257. DOI: 10.1016/0009-2541(93)90129-7

Otamendia A.M., Diaz M., Costanzo-Álvarez V., Aldana M., Pilloud A. (2006). EPR stratigraphy applied to the study of two marine sedimentary sections in southwestern Venezuela. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 154, pp. 243-254. DOI: 10.1016/j.pepi.2005.04.015

Сведения об авторах

Раушания Айдаровна Мударисова – старший преподаватель кафедры геологии нефти и газа Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет Россия, 420111, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Юрий Васильевич Волков – кандидат геолого-минералогических наук, 1) доцент кафедры геологии нефти и газа Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета, 2) старший научный сотрудник геологического и экологического моделирования, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ

Россия, 420111, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Наиля Мидхатовна Хасанова – канд. физ.-мат. наук, инженер НИЛ методов увеличения нефтеотдачи Научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет

Россия, 420111, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Борис Вадимович Успенский – доктор геол.-мин. наук, 1) заведующий кафедрой геологии нефти и газа Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет, 2) старший научный сотрудник геологического и экологического моделирования, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ

Россия, 420111, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

Статья поступила в редакцию 21.09.2021;

Принята к публикации 19.07.2022; Опубликована 30.09.2022

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Carbonate reservoir rocks characterization of the Kazanian Stage of the Gorsky ultraviscous oil field by electron paramagnetic resonance method

R.A. Mudarisova^{1*}, Y.V. Volkov^{1,2}, N.M. Khasanova¹, B.V. Uspensky^{1,2}

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation

²Institute of Ecology and Subsoil Use of Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

*Corresponding author: Raushania A. Mudarisova, e-mail: rayshania@mail.ru

Abstract. The use of the electron paramagnetic resonance (EPR) method for studying carbonate rocks is widespread. EPR makes it possible to reconstruct lithological and geochemical environments of ancient sedimentation, including redox conditions and paleo-radioactivity of sedimentation basins. The paper considers the heterogeneous structure of carbonate reservoir rocks of the Kazanian Stage of the Gorsky ultraviscous oil field by paramagnetic marks: manganese ions Mn^{2+} , radical ions SO_3^- , SO_2^- , PO_2^{2-} (PO_2^0) in carbonate minerals and radical C_{600} in the remains of organic matter in the rock. The carbonate reservoirs of the Gorsky structure, tectonically confined to the eastern side of the Melekess Depression, are represented by two main lithotypes: dolomitic boundstones and dolomitic oolitic packstones, which have various post-sedimentary alterations. EPR data were obtained for 28 samples with a step of 0.5–1.5 m along the section. The EPR spectra are characterized by narrow lines that indicate the marine origin of carbonates. Based on the EPR spectra of the ions Mn^{2+} and its content in carbonate minerals, the lagoonal-marine genesis of the Gorsky structure rocks was revealed. The dominant dolomite mineralization of the section was established. The absence of dolomite radicals and low values of the degree of population of the magnesium and calcium positions of dolomites are due to the secondary nature of carbonates. The distribution of manganese ions, organic and inorganic radicals in the rock along the section is shown simultaneously with its reservoir properties and the conditions for the formation of two dolomite lithotypes.

Key words: Kazanian deposits, carbonate reservoir, EPR method, dolomitic boundstone, dolomitic oolitic packstone

Acknowledgements

The authors are grateful to the reviewers for their time, valuable comments and extensive revision of the article.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project No. 19-35-90060.

Recommended citation: Mudarisova R.A., Volkov Y.V., Khasanova N.M., Uspenskiy B.V. (2022). Carbonate reservoir rocks characterization of the Kazanian Stage of the Gorsky ultraviscous oil field by electron paramagnetic resonance method. *Georesursy = Georesources*, 24(3), pp. 90–98. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.8>

References

- Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutdinova N.G., Vinokurov V.M., Galeev A.A. (1991). EPR probes in sedimentary rocks: the features of Mn^{2+} and free radicals distribution in the Permian formation in Tatarstan. *Appl. Magn. Reson.*, 2(1), pp. 107–115.
- Etkinsk P.U., Saimons M. (1970). EPR Spectra and the Structure of Inorganic Radicals. Trans. from Eng. E.D. German; Ed. M.E. Dyatkin. Moscow: Mir, 310 p. (In Russ.)
- Fakhrutdinov E.I., Nurgalieva N.G., Khasanova N.M., Silant'ev V.V. (2015). Lithological and facies features of the Lower Kazan deposits according to the EPR data of the reference section. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 157(3), pp. 87–101. (In Russ.)
- Gatiyatullin N.S. (2010). A feature of the spatial distribution of Permian bitumen and underlying oil deposits on the territory of the Republic of Tatarstan. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika*, 5(3), pp. 1–9. (In Russ.)
- Herndon E.M., Havig J.R., Singer D.M., McCormick M.L., Kump L.R. (2018). Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231, pp. 50–63. DOI: 10.1016/j.gca.2018.04.013
- Ignat'ev V.I. (1976). Formation of the Volga-Ural anticline in the Permian period. Kazan: Kazan State University, 256 p. (In Russ.)
- Khasanov R.R. (1999). Geochemical evolution of the Late Permian sedimentary basin of the Volga-Kama region Upper Permian stratotypes of the Volga region. *Proc. Int. Symp.* Moscow: GEOS, pp. 151–156. (In Russ.)
- Krotov B.P. (1925). Dolomites, their formation, conditions of stability in the earth's crust and changes in connection with the study of dolomites of the upper horizons of the Kazan stage in the vicinity of Kazan. *Trudy Kazanskogo obshchestva estestvoispytatelei*, 50(6). (In Russ.)

- Krutikov V.F. (2001). Radiospectroscopy of minerals and rocks of non-metallic mineral deposits. Dr. geol.-min. sci. diss. Kazan, 287 p. (In Russ.)
- Lloyd R.V., Morie C.S., Lumsden D.N. (1991). ESR-determined manganese partitioning ratios in dolomite synthesized at 180° and 250°C. *Chemical Geology*, 105, pp. 253–257. DOI: 10.1016/0009-2541(93)90129-7
- Maidl' T.V., Lyutov V.P., Dan'shchikova I.I., Golovataya O.S. (2017). The use of electron paramagnetic resonance to reveal signs of tectonic transformations in carbonate rocks of thrust zones (on the example of the Silurian-Ordovician deposits of the 1-Adakskaya well, the central part of the Chernyshev Ridge). *Vestnik IG Komi ITS UrO RAN*, 2, pp. 29–40. (In Russ.) DOI: 10.19110/2221-1381-2017-2-29-40
- Mudarisova R.A., Uspenskii B.V., Volkov Yu.V., Khasanova N.M., Baranova A.G. (2020). Lithological-facies features of the Lower Kazan deposits according to EPR data on the example of the Gorskoye deposit. *Ekspozitsiya. Neft' Gaz*, 4(77), pp. 15–19. (In Russ.) DOI: 10.24411/2076-6785-2020-10115
- Murav'ev F.A. (2007). Lithological and mineralogical characteristics of the Permian marker carbonate horizons of the Republic of Tatarstan. Cand. geol.-min. sci. diss. Kazan, 219 p. (In Russ.)
- Nurgalieva N.G., Anikina E.A., Khasanova N.M. (2017). The structure of the Tournaisian oil-bearing limestones of the southern slope of the South Tatar arch according to the data of petrophysical and geochemical studies. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry*, 2, pp. 46–48. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2017-2-46-48
- Otamendia A.M., Díaz M., Costanzo-Álvarez V., Aldana M., Pilloud A. (2006). EPR stratigraphy applied to the study of two marine sedimentary sections in southwestern Venezuela. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 154, pp. 243–254. DOI: 10.1016/j.pepi.2005.04.015
- Productive bituminous strata of the Permian deposits of the Melekess depression and the South Tatar arch (1982). Ed. V.I. Troepol'skii, N.P. Lebedev. Kazan: KSU, 104 p. (In Russ.)
- Ronov A.B. (1973). Evolution of rock composition and geochemical processes in the sedimentary shell of the Earth. *Tr. GEOKHI*, I(1Y), pp. 28–44. (In Russ.)
- Strakhov N.M. (1963). Types of lithogenesis and evolution in the history of the Earth. Moscow: Gosgeoltekhizdat, 535 p. (In Russ.)
- Uspenskii B.V., Valeeva I.F. (2008). Geology of deposits of natural bitumen in the Republic of Tatarstan. Kazan: GART, 347 p. (In Russ.)
- Votyakov S.L., Galeev A.A., Galakhova O.L., Leonova L.V., Il'inykh A.S. (2005). EPR as a method for studying the organic component of biogenic carbonate rocks (on the example of stromatolite-containing rocks of the Riphean of the Southern Urals). *Ezhgodnik In-ta geologii i geokhimii URO RAN*, pp. 39–47. (In Russ.)
- Wertz, J.E., Bolton, J.R. (1975). Theory and practical applications of the EPR method. Trans. from Eng. M.G. Goldfeld; Ed. L.A. Blumenfeld. Moscow: Mir, 548 p. (In Russ.)

About the Authors

Raushania A. Mudarisova – Senior Lecturer, Trofimuk Department of Oil and Gas Geology, Kazan (Volga Region) Federal University

4/5, Kremlin st., Kazan, 420111, Russian Federation

Yuri V. Volkov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), 1) Associate Professor, Trofimuk Department of Oil and Gas Geology, Kazan (Volga Region) Federal University; 2) Senior Researcher, Laboratory of Geological and Ecological Modeling, Institute of Ecology and Subsoil Use of Tatarstan Academy of Sciences

4/5, Kremlin st., Kazan, 420111, Russian Federation

Nailya M. Khasanova – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Researcher, Research Laboratory of Stratigraphy of Oil and Gas Reservoirs, Kazan (Volga Region) Federal University

4/5, Kremlin st., Kazan, 420111, Russian Federation

Boris V. Uspenskiy – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), 1) Head of the Trofimuk Department of Oil and Gas Geology, Kazan (Volga Region) Federal University; 2) Senior Researcher, Laboratory of Geological and Ecological Modeling, Institute of Ecology and Subsoil Use of Tatarstan Academy of Sciences

4/5, Kremlin st., Kazan, 420111, Russian Federation

Manuscript received 21 September 2021;

Accepted 19 June 2022;

Published 30 September 2022