

УДК: 549.53; 537.635

Р.И. Салимов<sup>1</sup>, Н.М. Низамутдинов<sup>1</sup>, Р.А. Хасанов<sup>2</sup>, В.П. Морозов<sup>1</sup>, Н.М. Хасанова<sup>1</sup><sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Nazim.Nizamutdinov@ksu.ru  
<sup>2</sup>ЦНИИГеолнеруд, Казань, Ravil.Hasanov@ksu.ru

## ЭПР КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТУРНЕЙСКОГО ЯРУСА

Охарактеризована порода по ЭПР  $Mn^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ , ион-радикалов  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$ , органического вещества карбонатных отложений Демкинского месторождения. Выделены фитогенные и зоогенные породы среди биогенных карбонатов по ЭПР марганца и радикалов.

*Ключевые слова:* биокластовые известняки, органическое вещество, нефть, ион-радикалы, ЭПР.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый Е.К.Завойским в Казанском университете в 1944 году и примененный В.М.Винокуровым в минералогических исследованиях, широко используется не только для проведе-

ния литолого-геохимических реконструкций обстановок древнего осадконакопления в породах, но и восстановления термической истории осадочного бассейна (Huizinga at al., 1987; Silbernagel at al., 1991; Nansheng at al., 2007).

Окончание статьи А.Н. Шулюпина, И.И. Чернева «Проблемы и перспективы освоения геотермальных ресурсов Камчатки»

личеству жидкости в баке-испарителе, давление в баке-испарителе, наличие контакта с воздухом, гидродинамические особенности баков-испарителей, механизм фазового перехода (поверхностное кипение, объемное кипение, фазовый переход при непосредственном впрыскивании пара).

Важной особенностью данной технологии является возможность освоения удаленных объектов. При этом отходом производства будет практически чистая, после перегонки, вода, что в корне решает проблему кольматации флюидопроводящих каналов месторождения при реинжекции. Предприятие, реализующее данную технологию при действующих ГеоЭС, можно использовать в качестве потребителя-регулятора, принимающего нагрузку или непосредственно теплоноситель при падении нагрузки основного потребления. Например, на Паужетской ГеоЭС целесообразно использовать энергию пара, сбрасываемого в атмосферу при регулировке нагрузки, что в комбинации с известными сорбционными технологиями (Belova, 2010) уже сейчас позволяют ставить вопрос об организации добычи лития и бора.

### Заключение

Указанные в настоящей работе проблемы развития геотермальной энергетики на Камчатке не позволяют однозначно судить о преимуществе данного направления в конкуренции с использованием традиционных энергоносителей. Кроме того, перевод камчатских ТЭЦ на местный газ ставит дополнительные барьеры для развития геотермальной энергетики. Однако, остающаяся высокой себестоимость электроэнергии на ТЭЦ и еще большая себестоимость на дизельных электростанциях в удаленных районах оставляет шансы для успешной конкуренции указанного направления. Развитию геотермальной энергетики Камчатки может способствовать некоммерческая финансовая поддержка, например в рамках государственных программ по поддержке инновационной деятельности.

Учитывая не лучшие условия для развития энергетического направления в использовании геотермальных ресурсов в настоящее время, особый интерес приобретает ценность компонентного состава геотермальных теплоносителей. При этом в технологиях извлечения ценных компонентов целесообразно прямое использование теплового потенциала самих теплоносителей, который при имеющемся месте неравномерном графике потребления нагруз-

ки и низких термодинамических параметрах теплоносителя, характерных для геотермальных месторождений, используется неэффективно.

### Литература

- Трухин Ю.П. Геохимия современных геотермальных процессов и перспективные геотехнологии. Москва: Наука. 2003. 376.
- Шарапов В.Н. Влияние структурно-динамических условий разгрузки гидротермальных вулканических систем на рудообразование в их недрах. *И ДАН*. 2010. №3. 396-402.
- Шулюпин А.Н. Пароводяные течения на геотермальных промыслах. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамчатГТУ. 2004. 149.
- Belova T.P. The Analysis of Sorption Extraction of Boron and Lithium from the Geothermal Heat-Carriers. *Proceedings of the World Geothermal Congress*. Bali, Indonesia. 2010.
- Bertani R. Geothermal power generation in the World 2005-2010. *Proceedings of the World Geothermal Congress*. Bali, Indonesia. 2010.

### A.N. Shulyupin, I.I. Chemev. The problems and prospects of Kamchatka geothermal resource development.

We discuss present factors, which restrict the use of Kamchatka geothermal resources. We find good prospects for technological development aimed at extraction of valuable components from geothermal fluids. In particular, we propose a method for the enrichment and extraction of valuable components based on the use of thermal potential of geothermal fluids.

*Key words:* geothermal resources, power engineering, components extraction, phase transition.

### Александр Николаевич Шулюпин

Д.тех.н., зам. директора Научно-исследовательского геотехнологического центра ДВО РАН по научной работе. Научные интересы: разработка геотермальных месторождений, гидравлика газожидкостных сред, горная теплофизика.

683002, Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, а/я 56. Тел.: (909) 833-26-84.

### Иван Иванович Чернев

Зам. главного инженера ОАО «ГЕОТЕРМ» по ресурсной части. Научные интересы: гидрогеология, разработка геотермальных месторождений.

683980, Петропавловск-Камчатский, ул. Ак. Королева, 60. Тел.: (4152) 41-97-57.

В настоящее время открыто множество месторождений нефти, где в качестве коллекторов выступают карбонатные породы. Таким из многих месторождений Республики Татарстан является Демкинское, где один из продуктивных пластов находится в Турнейском ярусе каменноугольной системы. Основное внимание в настоящей работе уделено биокластовым известнякам в разной степени насыщенных нефтью для выявления в них парамагнитных меток, характеризующих условия и среду формирования минералов. Исследования спектров ЭПР исходных образцов пород и термоактивированных образцов производились на спектрометре ПС-100Х при комнатной температуре на частоте 9,13 ГГц. Термоактивация проб проводилась при 350 и 600°C в течение 30 минут в электрической печи СУОЛ (0,15 2/12 МР 180в; 950 ватт) с кварцевой трубкой в жаровом пространстве, снабженной газоподводящими и отводящими пробками. Пробы пород истирались

в агатовой ступке до однородного состояния и взвешивались в полиэтиленовых ампулах, запаянных с одной стороны перед ЭПР сканированием. Образцы пород представляли собой преимущественно известняки светло-серого цвета с множественными нефтяными включениями разной степени насыщенности.

## Экспериментальные результаты

Известняки Турнейского яруса Кизеловского горизонта Демкинское месторождения являются коллекторами нефти и газа (Морозов, 2007). Из породы известняков данного месторождения мощностью 23 м (1295,5-1272,5 м) было отобрано 26 образцов породы для сканирования методом ЭПР, в ряде образцов выделены участки разной степени нефтенасыщенности (с – серые; н – нефтяные; н/н – нефтенасыщенные), и таким образом было приготовлено 44 пробы (Табл.). Спектры ЭПР изучались при комнатной температуре с разверткой магнитного поля

№ обр	№ пробы	глубина м	Mn <sup>2+</sup>		CaCO <sub>3</sub>		ОВ			Полуширина		тип	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
			con	ampl	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>23</sub>	C <sub>350</sub>	C <sub>600</sub>	ΔH <sub>350</sub>	ΔH <sub>600</sub>		
113	1	1272,5	68	238	22,1	28,9	0	37,4	32,4	5,6	1,5	с	1,3
	2	1272,5	65	234	24,3	31,5	0	16,7	9,3	6,4	3,2	н/н	1,3
126	3	1276,2	42	187	6,9	0	10,8	36,9	53,1	5,2	1,9	с	0,0
127	4	1276,5	55	248	6,2	0	0	17,4	37,9	5,4	1,7	с	0,0
	5	1276,5	69	289	8,5	0	0	27,1	34,0	5,6	1,9	н/н	0,0
129	6	1276,8	41	191	5,9	6,1	10,6	70,9	50,7	6	1,9	с	1,0
	7	1276,8	51	232	12,5	6,6	7,4	34,0	27,7	6,2	1,7	н/н	0,5
	8	1276,8	38	180	7,7	7,7	8,6	9,9	21,8	5,6	2,2	н/н	1,0
131	9	1277,4	38	183	3,2	0	5,7	30,3	24,3	5,4	2,1	н/н	0,0
	10	1277,4	39	184	4,6	0	0	47,7	23,6	6,2	1,5	с	0,0
132	11	1277,6	61	276	5,8	0	0	40,4	15,2	6,2	1,9	с	0,0
	12	1277,6	42	185	0	0	9,8	110,2	19,2	6	1,9	н/н	
133	13	1277,9	46	211	0	0	0	43,6	15,3	6	1,9	с	
	14	1277,9	41	186	0	0	9,3	61,8	10,7	6	1,9	н/н	
134	15	1278,2	41	187	0	0	9,3	58,6	26,1	6	1,9	н/н	
135	16	1278,4	35	167	4,1	0	7,5	77,4	21,4	6	1,7	н/н	0,0
136	17	1278,6	36	171	6,6	0	0	31,7	24,5	5,8	2,4	н/н	0,0
	18	1278,6	37	171	8,9	0	0	24,8	22,6	5,2	2,1	с	0,0
170	19	1287,2	47	213	9,8	6,0	7,7	13,1	37,2	6,9	1,5	с	0,6
	20	1287,2	34	173	8,4	4,6	7,3	12,3	49,8	6,4	1,7	н	0,5
171	21	1287,5	48	219	12,0	8,0	9,9	14,3	58,2	6	1,5	с	0,7
	22	1287,5	52	237	8,7	5,2	11,8	28,2	37,5	6	1,9	н	0,6
172	23	1287,7	38	174	7,3	4,7	8,3	15,3	63,8	6,4	1,7	с	0,6
	24	1287,7	36	183	4,1	0	7,9	52,3	10,2	6	2,2	н	0,0
173	25	1287,9	39	181	8,5	5,6	0	10,0	40,0	6	1,9	с	0,7
	261	1287,9	42	194	14,4	10,1	16,0	23,7	24,8	5,4	2,4	н/н	0,7
175	262	1288,4	47	218	10,0	6,0	0	11,6	16,4	5,8	1,7	с	0,6
	27	1288,4	35	170	6,0	0	22,5	119,3	25,1	6,5	2,6	н/н	0,0
176	28	1288,6	40	173	10,2	6,8	0	12,6	131,4	7,1	1,5	с	0,7
	29	1288,6	40	191	12,9	8,6	0	26,2	56,7	5,2	1,7	н/н	0,7
178	30	1289,2	39	180	12,2	9,7	13,7	12,3	60,5	6,2	1,9	с	0,8
	31	1289,2	40	176	17,3	9,9	17,4	19,0	41,6	5,4	1,7	н/н	0,6
181	32	1289,8	40	190	11,7	7,9	0	11,0	61,0	5,6	1,9	с	0,7
	33	1289,8	44	200	13,1	8,2	10,4	15,6	57,1	6,2	2,1	н/н	0,6
194	34	1294,2	39	175	18	10	0	0,0	45,2	0	2,6	с	0,6
195	35	1294,4	31	127	16,0	9,5	0	0,0	63,6	0	2,2	с	0,6
	36	1294,4	33	152	33,0	18,6	0	17,8	62,0	6,9	1,5	н/н	0,6
196	37	1294,6	32	160	32,2	19,1	0	10,5	94,6	6,2	1,3	с	0,6
	38	1294,6	33	166	33,3	20,7	0	23,5	43,4	5,8	1,9	н/н	0,6
197	39	1294,8	47	216	50,7	24,7	0	0,0	32,6	0	1,9	с	0,5
	40	1294,8	36	159	63,2	28,4	0	0,0	31,4	0	1,7	н/н	0,4
198	41	1295,2	37	174	42,3	23,2	0	0,0	25,5	0	1,7	с	0,5
	42	1295,2	22	109	19,4	9	10	47,6	24,2	6,4	1,9	н/н	0,5
200	43	1295,6	30	152	15,9	8,9	9,5	36,6	29,1	6,4	2,1	н/н	0,6
201	44	1295,8	26	135	16,3	10,9	11,5	38,6	17,2	5,8	2,2	н/н	0,7

Табл. ЭПР параметры проб исходной породы и после термического отжига при 350 и 600 °С (в усл.ед. на грамм породы). Участки разной степени нефтенасыщенности: с – серые; н – нефтяные; н/н – нефтенасыщенные).

с разверткой магнитного поля 900 Гс для регистрации ионов Mn<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup> и 50 Гс для регистрации ион-радикалов и свободных радикалов органического вещества (ОВ). Параметры ЭПР исходных проб породы и термоактивированных при 350 и 600°C (в течение 30 мин) представлены в таблице. Экстрагирование хлороформом углеводородов (УВ) из породы позволяет выделить сигнал ванадила VO<sup>2+</sup> и свободного радикала R в битумной части породы (Рис.1). Ванадий занимает первое место среди «биогеогенных» элементов и вместе с никелем является важной генетической меткой при решении геолого-генетических проблем нефтяной геологии (Гилянская, 2008). Действие растворителя проявилось на спектрах ЭПР: увеличилась интенсивность R радикала (Рис. 1e,f).

В изученных образцах также регистрируются спектры ЭПР (Табл.), характерные для ионов Mn<sup>2+</sup> (Винокуров и др., 1961; Bulka et al., 1991) в позициях кальция кристаллов кальцита (Рис. 1). Как видно из рисунка, линии спектра обладают малой шириной, что характерно для известняков, сформировавшихся в спокойной геодинамической обстановке. В исследованных образцах не удалось наблюдать спектры ЭПР Mn<sup>2+</sup>, характерные для доломита. Можно сделать вывод, что эти известняки не подвергались процессам доломитизации. Отсутствуют спектры ЭПР примесных ионов Fe<sup>3+</sup>. Наблюдаются спектры ЭПР примесных ион-радикалов SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Рис. 1d; Рис. 2) в известняке. Основными структурными единицами кальцита являются планальные груп-

пы  $\text{CO}_3$ . Ионы кальция октаэдрически окружены ионами  $\text{O}$ , принадлежащими 6-ти группам  $\text{CO}_3$ .

В разрезе данного месторождения Турнейского яруса встречаются 3 типа известняков: в верхней части разреза известняки биокластово-зоогенные (ИБЗ) (Рис. 3а), в нижней части разреза известняки биокластово-фитогенные (ИБФ) (Рис. 3б), в средней – известняки биокластово-фитозоогенные (ИБФЗ) (Морозов, 2007). Биокластово-зоогенные известняки формируются на большем удалении от береговой линии, биокластово-фитогенные – на меньшем. Их чередование в разрезе отражает динамику изменения во времени морского бассейна.

Образцы ИБЗ отличаются от ИБФ слабой интенсивностью спектра ЭПР ион-радикала  $\text{SO}_3^-$  либо его отсутствием (Рис. 1д); в ИБФ сосредоточено большое количество  $\text{SO}_3^-$  радикала (Рис. 2). В карбонатных минералах ион-радикалы  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  – являются показателями раннего диагенеза карбонатных илов при участии сингенетического органического вещества (Муравьев и др., 2006; 2007). В ИБФ преобладание  $\text{SO}_3^-$  радикала над  $\text{SO}_2^-$  радикалом ( $\text{SO}_3^-/\text{SO}_2^- > 0,5$ ) говорит о том, что формирование карбонатов происходило в окислительной среде осадконакопления. Обратная картина наблюдается при формировании ИБЗ, где  $\text{SO}_2^-$  радикал преобладает над  $\text{SO}_3^-$  радикалом. Из этого следует, что формирование ИБЗ происходило в восстановительной обстановке осадконакопления.

В исходных образцах наблюдается сигнал ЭПР углефицированного  $\text{OV}$ , имеющего  $g$ -фактор 2,0031 и характерную широкую линию Лоренцевой формы ( $\Delta H = 5-7$  Гс)

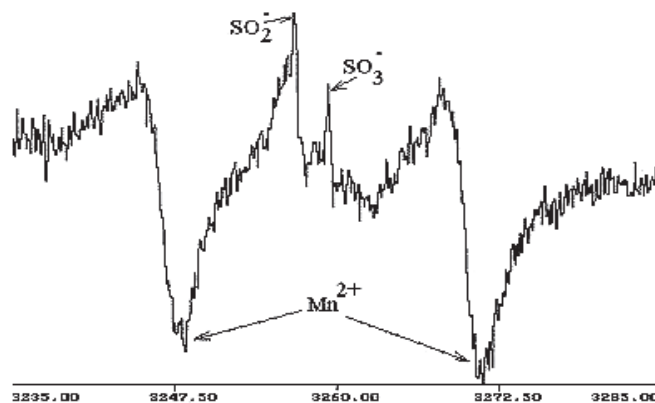


Рис. 2. Известняк биокластово-зоогенный, равномерно кавернозный и нефтенасыщенный. Кизеловский горизонт. Демкинское месторождение обр.№131, глубина 1277,4 м: ЭПР радикалов.

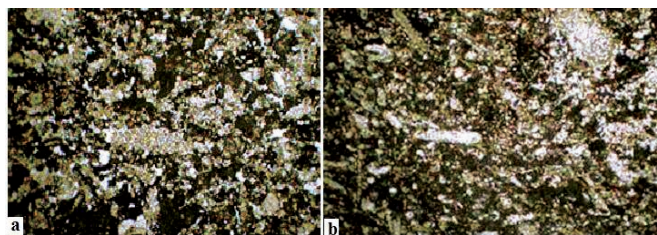


Рис. 3. Фотографии шлифов, Турнейский ярус, Кизеловский горизонт, Демкинское месторождение: а) известняк биокластово-зоогенный, глубина 1277,4 м, обр.№131; б) известняк биокластово-фитогенный, глубина 1287,2 м, обр.№170.

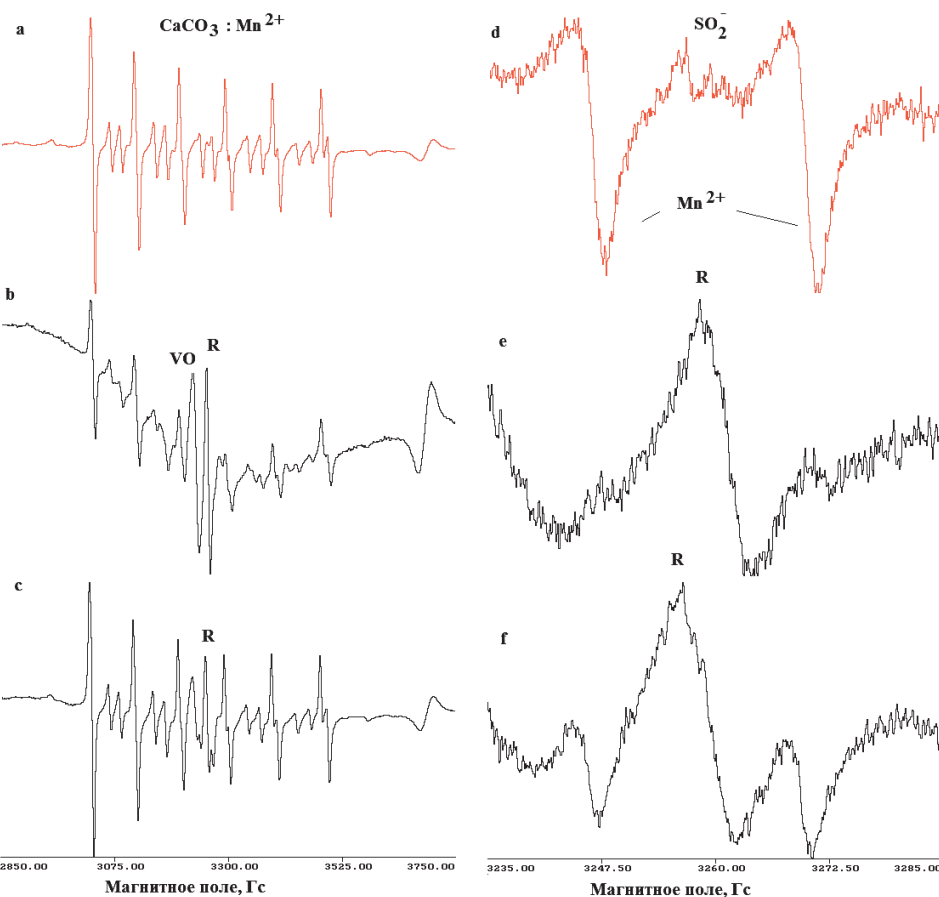


Рис. 1. ЭПР в породе обр №127 (проба 5): а) ион  $\text{Mn}^{2+}$  в исходной породе; б) ион  $\text{Mn}^{2+}$  в породе и  $\text{VO}^{2-}$  UV; в) ион  $\text{Mn}^{2+}$  в остатке породы после экстракции; д) область радикала в исходной породе; е) область радикала в экстрагированной хлороформом части; ф) область радикала в породе после экстракции.

(Рис. 4). Причинами уширения линии ЭПР являются диполь-дипольные взаимодействия неспаренных электронов, а Лоренцева форма линии указывает на частичную ароматизацию структуры  $\text{OV}$ , делокализацию электронов и усреднение его взаимодействий с локальными полями большого числа протонов. Такая линия ЭПР характерна для свободных органических радикалов почв, торфов и углей низких степеней зрелости. Этот сигнал исчезает при термообработке до  $400^\circ\text{C}$ .

Относительно низкая температура исчезновения этих свободных органических радикалов и тот факт, что при нагреве выше  $400^\circ\text{C}$  новых свободных радикалов I типа не образуется, указывает на то, что  $\text{OV}$  этих пород существенно углефицировано и изменено на начальных этапах формирования пород. Оно содержит концентрацию свободных радикалов и поэтому интенсивно окисляется на воздухе при относительно небольшом нагреве. Для восстановления термической истории осадочной толщи и  $\text{OV}$  будет продолжена работа по ЭПР термоактивированных проб в инертной атмосфере.



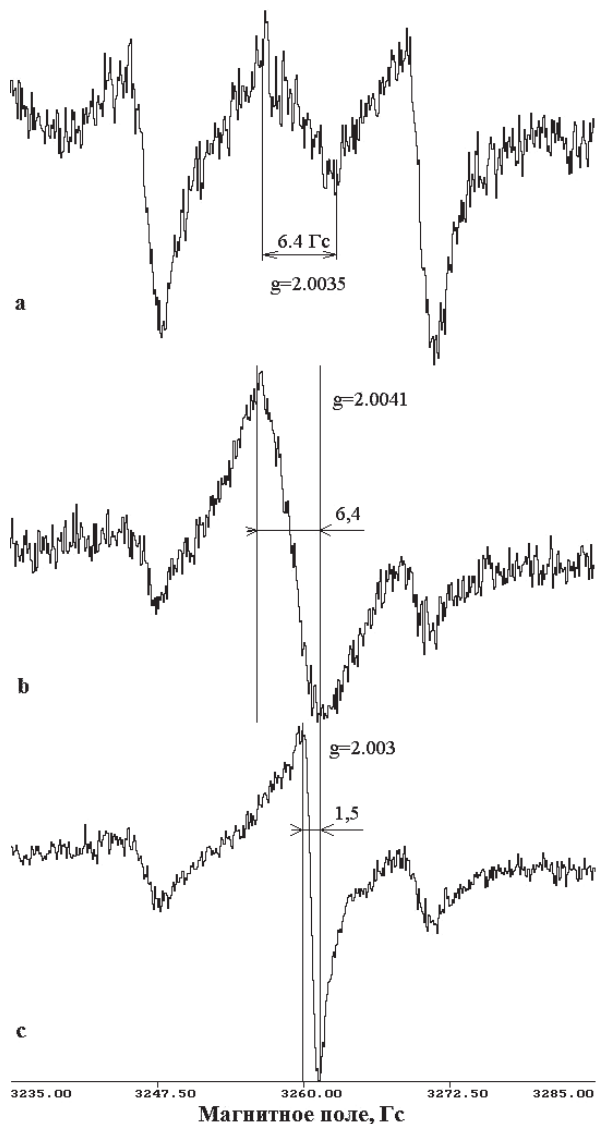


Рис. 4. Известняк биокластово-зоогенный, равномерно кавернозный и нефтенасыщенный. Турнейский ярус, Кизеловский горизонт обр. № 126, глубина 1276,2 м.: а) исходная проба; б) после отжига пробы при 350 °С (30 мин) в) после отжига пробы при 600 °С (30 мин).

### Заклучение

Установлены в качестве маркеров структурных генетических типов биогенных карбонатных пород интенсивности ЭПР  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{SO}_3^-$  ион-радикалов в карбонатных породах, форма и ширина ЭПР органического вещества в исходных и после термохимических обработок при 350 и 600 °С. Биокластово-зоогенные известняки формируются на большем удалении от береговой линии, биокластово-фитогенные – на меньшем. Их чередование в разрезе отражает динамику изменения во времени морского бассейна (Нургулиева и др., 2010; Нуриев, Хасанова, 2009; Салимов и др., 2010). Спектры ЭПР позволяют разделить биогенные карбонатные породы на фитогенные и зоогенные по спектрам марганца и радикалам.

### Литература

Винокуров В.М., Зарипов М.М., Степанов В.Г. Изучение некоторых Mn – содержащих карбонатов методом электронного парамагнитного резонанса. *Кристаллография*. 1961. Т.6(1). 104-108.  
 Гилянская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов. *ЖСХ*. 2008. Т.49. №2. 259-268.  
 Морозов В.П., Козина Е.А. Карбонатные породы турнейского яруса нижнего карбона. Казань: ПФ Гарт. 2007. 201.

Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана. *Георесурсы*. 2006. № 2 (19). 40-45.

Муравьев, Ф.А. Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов РТ: Автореферат дис. канд.геол.-мин.наук. Казань: КГУ, 2007. 18.

Нургулиева Н.Г., Хасанова Н.М., Габдрахманов Р.Р. Условия образования уржумских отложений по данным ЭПР. *Ученые записки Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2010. Т.152. Кн.1. 226-234.

Нуриев А.Г., Хасанова Н.М. Особенности вещественного состава нижнее каменноугольных отложений Сунчелевского нефтяного месторождения. *Георесурсы*. 2009. №3 (31). 34-36.

Салимов Р.И., Морозов В.П., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Спектры ЭПР биокластовых известняков турнейского яруса каменноугольной системы Республики Татарстан. *Мат-лы II Всерос. молод. науч. конф. «Минералы: строение, свойства, методы исследования»*. Екатеринбург. Миасс: УрО РАН. 2010. 317-318.

Huizinga Bradley J. Huizinga, Tannenbaum Eli, Kaplan I.R. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter – III. Generation of bitumen in laboratory experiments. *Organic Geochemistry*. 1987. Vol. 11( 6). 591-604.

Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutdinova N.G., Khasanova N.M., Galeev A.A., Vinokurov V.M. EPR Probes in Sedimentary Rocks: the Feature of Mn<sup>2+</sup> and Free Radicals Distribution in the Permian Formation in Tatarstan. *App.Magn.Res.* 1991. Vol.2. 107-115.

Nansheng QIU, Huili LI, Zhijun JIN, Yinkang ZHU Free Radicals in Organic Matter for Thermal History Reconstruction of carbonate Succession. *Acta Geologica Sinica*. 2007. Vol.81(4). 6055-613.

Silbernagel B.G., Gebhard L.A. Demineralization Effects on the EPR Properties of Argonne Premium Coals. *Energy&Fuels*. 1991. Vol.5. 561-568.

R.I. Salimov, N.M. Nizamutdinov, R.A. Khasanov, V.P. Morozov, N.M. Khasanova. **EPR of the Tournaisian stage.**

Mn<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup>, ion-radicals SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, organic matter of Demkinskoe carbonate rocks were described by EPR. The phytoгенic and zoогенic rocks are isolated among the biогенic carbonates by EPR of manganese and radicals.

*Key words:* biогенic carbonates, organic matter, oil, ion-radicals, EPR.

#### *Рустэм Ирэкович Салимов*

Аспирант кафедры минералогии и литологии, лаборант лаборатории Физики минералов.

#### *Назым Минсафович Низамутдинов*

Д.физ.-мат.н., профессор кафедры минералогии и литологии.

#### *Владимир Петрович Морозов*

Д.геол.-мин.н., профессор кафедры минералогии и литологии.

#### *Наиля Мидхатовна Хасанова*

К.физ.-мат.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Физики минералов.

Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет  
 420008, Казань, Кремлевская, 18, Тел.:(843) 292-70-62.

#### *Равиль Абдрахманович Хасанов*

К.физ.-мат.н., ведущий научный сотрудник ЦНИИГеолнеруд.

420097 Казань, Зинина, 4. Тел.:(843)273-46-61.