

# МЕТОД ЭЛЕКТРОННО-ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА КАК ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ ПРИЗНАК УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЙ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД НА ПРИМЕРЕ ГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СВН

Мударисова Р. А.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань,  
rayshania@mail.ru*

Горское месторождение СВН приурочено к крупной структуре, расположенной в южной части Аксубаевско-Нурлатской структурной зоне, осложняющий восточный склон Мелеккесской впадины. Продуктивными на месторождении являются отложения нижеказанского подъяруса, в частности карбонатные породы камышлинского горизонта, который слагается, главным образом, доломитами с подчиненными прослойками терригенных пород в кровельной части. Доломиты реликтово-органогенные, оолитовые, нередко кавернозные от желтовато-серых, темно-коричневых до черных расцветок за счет битума. Из органических остатков в них встречаются частые раковины брахиопод, мшанок, водорослей. В нижней части горизонта доломиты более плотные, бедные органическими остатками, трещиноватые, заглипсованные, иногда глинистые.

## **Метод исследования.**

Метод электронно-парамагнитного резонанса основано на резонансном поглощении сверхвысокочастотной энергии переменного поля парамагнитным веществом, находящимся в сильном постоянном магнитном поле. ЭПР наблюдается в системах с некомпенсированными магнитными моментами (парамагнитные ионы, свободные радикалы), с наличием неспаренных электронов.

Парамагнитные центры пород представляют собой своеобразные парамагнитные метки (ПМ). Это сигналы ЭПР ионов марганца  $Mn^{2+}$ , железа  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , хрома  $Cr^{2+}$ , свинца  $Pb^{2+}$  в кристаллах кальцита и доломита, электрон-

но-дырочные центры (ЭДЦ) этих минералов: ион-радикалы  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^-$  и радиационные Е-центры порообразующего кварца; углеродные радикалы  $\text{C}_{950}$ ,  $\text{C}_{600}$ ,  $\text{C}_{350}$ . ПЦ отражают состав сульфатной, терригенной (кварцевой) составляющих, ожелезненность. Фиксируются диагностические признаки, используемые при реконструкции обстановок осадконакопления. ПЦ отражают условия и среду формирования минералов, степень деградации сингенетического органического вещества (ОВ) пород, отражающие различные стадии катагенетического преобразования породы. Объединение результатов ЭПР с магнитными данными горных пород позволяет идентифицировать диагенетические события, которые могли произойти после отложения горных пород. Ранее метод ЭПР, применяемый для изучения карбонатов, описывался в многих работах (Нургалиева и др., 2017, Фахрутдинов и др., 2015, Lloyd et al., 1993., Otamendia A. M. et al., 2006).

Для исследования методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) выбраны 50 до/после экстракции образца kernового материала из 7 скважин с отбором 0,5–1,5 м с продуктивных отложений.

Исследование петрофизических свойств карбонатных пород проводилось по следующим этапам:

- 1) ЭПР изучение исходного керна скважин для определения минерального и примесного состава пород, наличия унифицированной органики;
- 2) ЭПР изучение термоактивированного при температурах 350°C, 600°C и 950°C керна для выявления зон доломитизации.

### **Результаты и обсуждения**

В образце известняка при комнатной температуре 23°C в диапазоне магнитного поля 269–399 мТл, (диапазон 130 мТл, центр развертки 334 мТл) на частоте  $\nu=9,4$  ГГц наблюдается спектр ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  (рис.1.1а) в кальците и магнезите, состоящий из шести интенсивных линий сверхтонкой структуры ( $I=5/2$ ) электронного спинового перехода ( $-1/2-1/2$ ) и 10 слабыми линиями. Первые строки относятся к разрешенным переходам (со сверхтонким расщеплением  $\text{Mn}^{2+}$   $a_0=9,34$  мТл и изотропным  $g=2,003$ , равным для всех выборок в пределах диапазона ошибок), а остальные строки соответствуют запрещенным переходам между уровнями, разделенными сверхтонким взаимодействием между электронным и ядерным спином  $\text{Mn}^{2+}$ .

В доломитах наблюдается более сложный спектр ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  (диапазон 130 мТл, центр развертки 334 мТл, частота  $\nu=9,4$  ГГц) (рис.1.1б) за счет суперпозиции двух спектров  $\text{Mn}^{2+}$  в позициях кальция  $\text{Ca}^{2+}$  (358,5 мТл) и большей анизотропии спектра  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow$  в позиции  $\text{Mg}^{2+}$  (356,6 мТл).

По спектрам ЭПР в карбонатных породах камышлинского горизонта установлена доминирующая доломитовая минерализация всего разреза. Происхождение доломита является спорным вопросом, отчасти из-за сложности его синтеза при температуре окружающей среды.

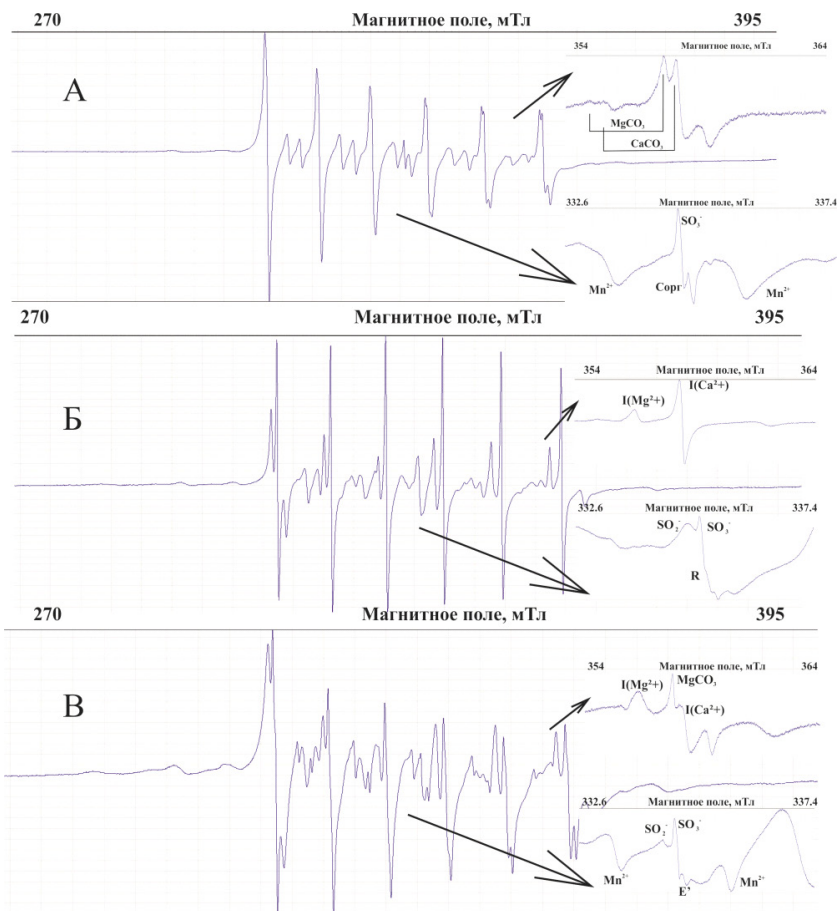


Рис. 1. Спектры ЭПР при полной и выборочной развертке образцов Горского месторождения СВН: а—известняк; б— доломит; в-известняк +доломит.

Узкие линии спектра ЭПР (до 0,3 мТл) и низкое содержание  $Mn^{2+}$  указывают на преимущественно морские условия осадконакопления. (Нургалиева и др., 2017, Фахрутдинов и др., 2015).

Величина  $\alpha$  является мерой относительной заселенности позиции  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  примесными ионами  $Mn^{2+}$  в доломите и имеет эмпирическую формулу:

$$\alpha = 15 * I(Mg^{2+}) / I(Ca^{2+})$$

где  $I$ —интенсивность  $Mn^{2+}$  в позиции  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ .

Величина  $\alpha$  имеет обратную зависимость от степени теплового воздействия и интенсивности гидротермальных изменений пород. Если значение

$\alpha \leq 2$ , температурная обстановка была невысокой и образование доломитов шло вместе с гипсами и ангидритами.

Распределение  $Mn^{2+}$  по Са- и Mg-позициям и низкие значения  $\alpha$  в доломитах с включениями ангидритов можно увязать с фациальными условиями их 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 сульфатов доломит, как более консервативный минерал, может помнить условия седиментации, записанные в его микропримесном составе.

По параметру  $\alpha$  все доломитовые породы могут быть разбиты на две группы:  $\alpha \sim 2-5$  и  $\alpha > 5$ . Породы первой группы представлены доломитами реликтово-органогенными, интенсивно сульфитизирована (гипсом). Среди них выделяются доломиты с низкими значениями  $\alpha$  (1–2), ассоциирующие с ангидритами. Во второй группе максимальные значения  $\alpha$  наблюдаются как в породах реликтово-органогенных и оолитовых, которые наряду с доломитами содержат много сульфатов, так и в породах, которые имеют явные признаки перекристаллизации и мелкозернистую структуру. В целом можно считать, что доломиты второй группы кристаллизовались в условиях, когда в кристаллизационных водах имелся большой резерв магния и соотношение кальция и магния в структуре минерала приближалось к стехиометрическому.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19–35–90060).*

#### Литература

1. Нургалиева Н. Г. Строение турнейских нефтеносных известняков южного склона Южно-Татарского свода по данным петрофизических и геохимических исследований / Н. Г. Нургалиева, Е. А. Аникина, Н. М. Хасанова // Нефтяное хозяйство. 2017. № 2.
2. Фахрутдинов Э. И. Литолого-фациальные особенности нижнеказанских отложений по данным ЭПР опорного разреза / Э. И. Фахрутдинов, Н. Г. Нургалиева, Н. М. Хасанова, В. В. Силантьев // Ученые записки Казанского университета. 2015. Т. 157. С. 87–101.
3. Lloyd R. V. ESR-determined manganese partitioning ratios in dolomite synthesized at 180° and 250 °C / Lloyd R. V., Morie C. S., Lumsden D. N. // Chemical Geology. 1993. V 105. P. 253–257.
4. Otamendia A. M. EPR stratigraphy applied to the study of two marine sedimentary sections in southwestern Venezuela / Otamendia A. M., Díaz M., Costanzo-Álvarez V., Aldana M., Pilloud A. // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2006. V 154. P. 243–254.