

# Минералого-геохимическая характеристика горючих сланцев доманикового горизонта по спектрам электронного парамагнитного резонанса<sup>1</sup>

**Н.М. Хасанова**, К.Ф.-М.Н.,  
**Н.М. Низамутдинов**, Д.Ф.-М.Н.,  
**Л.М. Ситдикова**, К.Г.-М.Н.,  
**В.П. Морозов**, Д.Г.-М.Н.,  
**И.Н. Плотникова**, Д.Г.-М.Н.,  
**Н.В. Пронин**  
 (Казанский (Приволжский)  
 федеральный университет),  
**Р.А. Хасанов**, К.Ф.-М.Н.  
 (ЦНИИгеолнеруд)

Адрес для связи: Vladimir.Morozov@kpfu.ru

**Ключевые слова:** доманиковые отложения, карбонаты, кварц, органическое вещество, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

В программе, разработанной в Республике Татарстан с целью выявления перспектив нефтегазодобычи нетрадиционных ресурсов углеводородов, одно из первых мест отводится содержащим такие ресурсы доманиковым отложениям [1]. Решение проблемы создания технологии извлечения углеводородов требует детального изучения доманиковых отложений как сложного, но в то же время перспективного источника сырья для топливной и химической промышленности. Изучение подобных толщ необходимо также с точки зрения развития теории нефтегазообразования, так как именно высокоуглеродистые толщи рассматриваются в качестве нефтематеринских пород при достижении ими соответствующих стадий катагенеза.

Обобщение результатов многочисленных исследований сланцевых отложений, выполненных различными методами [2], позволило сделать следующее основополагающее заключение. В истории Земли выделяются эпохи повышенного накопления урана и планктогенного органического вещества. Появление этих эпох контролируется общим пульсационным ритмом Земли и происходит периодически в эпохи растяжения, которые сопровождаются активизацией рифтогенеза и вулканических процессов. По рифтовым системам вместе с магматическим материалом и гидротермальными растворами в гидросферу и на поверхность континентов посту-

## Mineralogical and geochemical characteristics of oil shale Domanic type on the spectra of electron paramagnetic resonance

N.M. Khasanova, N.M. Nizamutdinov, L.M. Sitdikova, V.P. Morozov, I.N. Plotnikova, N.V. Pronin (Kazan (Volga Region) Federal University, RF, Kazan), R.A. Khasanov (Central Research Institute for Geology of Industrial Minerals, RF, Kazan)

E-mail: Vladimir.Morozov@kpfu.ru

**Key words:** domanic deposits, carbonates, quartz, organic matter, electron paramagnetic resonance (EPR).

The method of electron paramagnetic resonance (EPR) was used to identify the characteristics of the material composition and condition of the organic matter of rocks along the borehole domanic deposits. EPR spectra of impurity ions  $Mn^{2+}$ , sulfate ion radical  $SO_3^-$  and  $SO_2^-$  structure of calcite,  $E^-$  center quartz structure, and also vanadyl  $VO^{2+}$  and free radical Corg organic substances were identified in 11 specimens Domanic rock deposits. Diagrams of the EPR signals were built along the borehole.

пают избыточные массы кремнезема, фосфора, серы, углерода, урана, ванадия, никеля, меди, кобальта и других элементов. В результате реакции биосферы интенсивно развиваются планктонные организмы, благодаря которым в осадок поступает органическое вещество.

В работе [3] проведен анализ тектонической структуры и истории развития доманиковых отложений Волго-Уральского региона. Установлены повышенный тепловой режим авлакогенов и активное осадконакопление, высокий генерационный потенциал доманиковых отложений объясняется свойствами карбонатно-кремнистой породы, обогащенной морским органическим веществом.

Результаты исследований литологии и органического вещества более 300 образцов доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна, проведенных традиционными литологическими, геохимическим и углепетрографическим методами, подтвердили, что максимальное содержание органического вещества приурочено к собственно доманиковым породам депрессионной впадины и в меньшей степени – к породам-доманикоидам [4]. Первые отличаются повышенным содержанием кремнезема.

В качестве дополнения к традиционным методам исследования минерального и органического вещества в данной работе использован метод электронного пара-

<sup>1</sup>Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

магнитного резонанса (ЭПР), который имеет следующие преимущества. Анализ выполняется без нарушения целостности вещества и требует малого количества материала, имеется возможность мониторинга состояния вещества в зависимости от условий внешней среды, что может оказаться важным при разработке технологических процессов нефтеизвлечения.

Объектом исследования служили 11 образцов доманиковых отложений юго-западной части Республики Татарстан. С целью выявления особенностей вещественного состава и состояния органического вещества пород исследовались спектры ЭПР образцов по разрезу скважины.

Обычно методом ЭПР изучаются диамагнитные кристаллы, в которых центрами поглощения энергии являются примесные ионы, сложные ион-радикалы с отличным от нуля электронным магнитным моментом. В изучаемых породах такими парамагнитными центрами являлись примесные ионы железа  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) и марганца  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ; ядерный спин  $I = 5/2$ ) в минералах, электронно-дырочные центры в них, комплекс  $VO^{2+}$  ( $S = 1/2$ , ядерный спин  $I = 7/2$  изотопа  $^{51}V$  с естественной распространенностью 99,75 %), а также свободные радикалы в органическом веществе угольного или нефтяного ряда и продуктах их термохимической обработки и радиационного воздействия [5, 6].

### Экспериментальные результаты

Регистрация спектров ЭПР проводилась на спектрометре CMS-8400 (АДАНИ, Белоруссия) с рабочей частотой 9,4 ГГц при комнатной температуре. Генератор сверхвысоких частот (СВЧ) построен на основе диода Ганна и имеет выходную мощность не менее 180 мВт. Максимальное ослабление мощности излучения СВЧ в измерительном канале составляет 40 дБ. Сигнал ЭПР иона  $Li^+$   $g=2,0023$  использовался для нормировки магнитного поля. Максимальный диаметр трубки из кварцевого стекла – 5 мм.

В ходе измерений сначала анализировался обзорный спектр при развертке магнитного поля 360 мТл для определения вещественного состава породы. Во всех образцах наблюдается спектр ЭПР примесного иона  $Mn^{2+}$  в структуре кальцита, состоящий из характерных шести линий. Рядом с линией  $C_{org}$  радикала отмечается присутствие интенсивной линии комплекса  $VO^{2+}$ . Ванадий в свободном виде не встречается, в восстановительных условиях находится в форме ванадила и свидетельствует о присутствии в матрице порфиринов, которые являются биомаркерами, используемыми для диагностики нефтематеринских отложений [7, 8]. Присутствие ванадилпорфиринов в нефтях, битумах, углях/керогене указывает на имеющееся структурное сходство между ними [9, 10]. При этом отсутствовали признаки глинистых минералов – спектры ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в виде широкой линии в области  $g \approx 2,1$  [6–8]. В верхней части разреза в образцах 15 и 31 наблюдалась линия с  $g=4,3$  иона  $Fe^{3+}$  в структуре кварца.

На спектре иона  $Mn^{2+}$  при развертке магнитного поля 80 мТл (с центром  $g=2,0023$ , амплитудой модуляции 200 мкТл, коэффициентом ослабления мощности 20 дБ) первая низкополевая линия использовалась для определения содержания примесного иона  $Mn^{2+}$  в кальците.

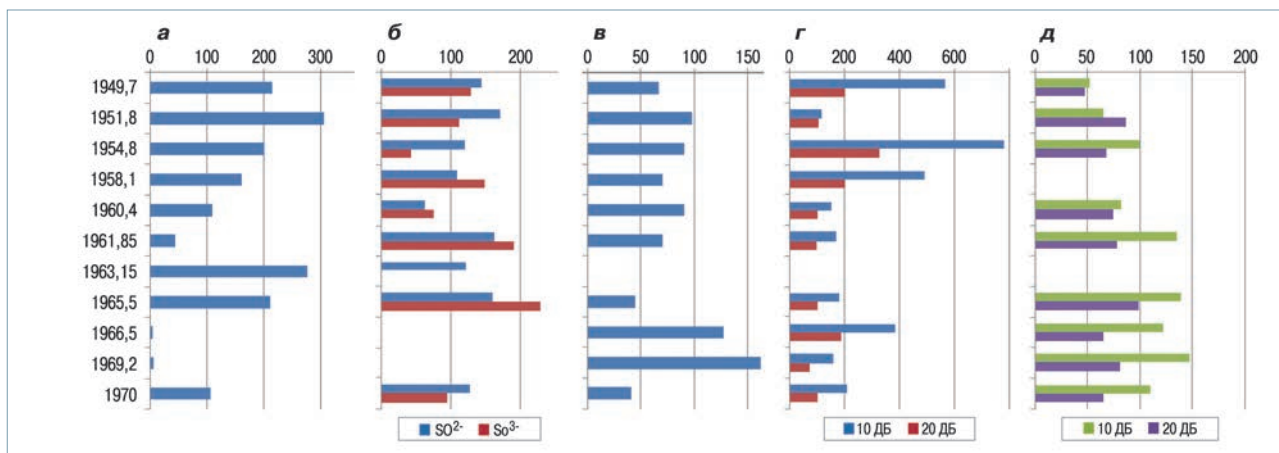
Следующий диапазон, включающий область между третьей и четвертой линиями марганца, использовался для подробного анализа линии радикала и самой интенсивной линии в спектре комплекса  $VO^{2+}$ . Сканирование спектра проводилось при развертке магнитного поля 10 мТл (амплитуда модуляции – 10 мкТл). В этом диапазоне сделана запись спектров при двух коэффициентах ослабления мощности СВЧ (10 и 20 дБ), чтобы отделить линии  $VO^{2+}$  и  $C_{org}$ , принадлежащие углеводородному органическому веществу, от спектров ион-радикалов вмещающей породы. Таким образом, создан атлас спектров ЭПР пород сверху вниз по разрезу скважины, позволяющий анализировать условия формирования, минеральный состав и содержание органического вещества. В карбонатной породе кроме спектра примесного иона  $Mn^{2+}$  наблюдаются линии ЭПР ион-радикалов  $SO^{2-}$  и  $SO^{3-}$ , которые занимают позиции анионной группы  $CO_3^{2-}$  в структуре кальцита. Присутствие в породе кварца хорошо фиксируется по линии ЭПР дырочного  $E'$ -центра, обязанного дырке, захваченной в области вакансии кислорода в структуре кристалла. Наличие  $E'$ -центров является хорошим поисковым критерием при поисках и разведке месторождений радиоактивных элементов. Если придерживаться этой точки зрения, то можно сделать вывод, что минералообразующий раствор среды осадконакопления наряду с такими элементами, как марганец и сера, содержал ионы радиоактивных элементов.

В большей части образцов породы наблюдаются сигнал ЭПР органического вещества при  $g=2,0031$  и характерная широкая линия Лоренцевой формы ( $\Delta H$  составляет 0,5–0,8 мТл). Наибольшая интенсивность сигнала  $C_{org}$  наблюдается в образцах, имеющих карбонатно-кремнистый состав, минимальная – в образцах карбонатных пород. В последних также отмечаются максимальные значения примесных ионов  $Mn^{2+}$ . Наблюдается также довольно устойчивая корреляция: сигналов с увеличением интенсивности сигнала  $E'$  повышается интенсивность сигнала  $C_{org}$ . Это объясняется приуроченностью органического вещества к карбонатно-кремнистым породам.

Вопреки ожиданиям не удалось получить определенной зависимости интенсивности сигнала комплекса  $VO^{2+}$  от содержания органического вещества (см. рисунок). Возможно причиной этому является неодинаковое содержание в органическом веществе легких и тяжелых фракций, так как ранее по данным термического анализа установлено, что в образцах среди органического вещества может наблюдаться различное соотношение аллохтонной и автохтонной компонент.

### Обсуждение результатов и выводы

Линии спектра  $Mn^{2+}$  в карбонатах обладают малой шириной и характерны для известняков, сформировавшихся в спокойной гидродинамической обстановке. Можно также сделать вывод, что изученные известняки не подвергались процессам доломитизации. Изменение содержания в образцах ионов  $Mn^{2+}$  свидетельствует о различном содержании в них карбонатной составляющей. На это же указывает и обратная корреляция интенсивности сигналов  $Mn^{2+}$  в кальците и  $E'$  в кварце, что соответствует чередованию в разрезе карбонатных и карбонатно-кремнистых пород.



Диаграммы распределения содержания ионов  $Mn^{2+}$  (а) и ион-радикалов  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$  в кальците (б),  $E'$  – центров в кварце (в), свободно радикала  $C_{org}$  (г) и линии  $VO_2^+$  (д) в органическом веществе, измеренные при коэффициенте ослабления мощности 10 и 20 дБ, сверху вниз по разрезу скважины

В кальците ион-радикалы  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$  являются показателями условий образования карбонатных пород при участии сингенетического органического вещества. Возможность обнаружения этих комплексов по спектрам ЭПР связана с высокой стабильностью радикалов  $SO_2^-$  и  $SO_3^-$ , которые появляются в результате перераспределения зарядов в структуре кристаллов. Преобладание интенсивности сигналов радикала  $SO_3^-$  над интенсивностью сигнала радикала  $SO_2^-$  свидетельствует о том, что формирование карбонатов происходило в окислительной среде осадконакопления. Обратное соотношение соответствует смене окислительной обстановки среды осадконакопления на восстановительную. Последнее характерно для карбонатно-кремнистых пород.

Полученные данные указывают, что в процессе осадконакопления доманиковых толщ нередко восстановительные условия менялись на окислительные и наоборот. Окислительная среда формирования осадков преобладала при образовании карбонатных слоев, тогда как при образовании карбонатно-кремнистых слоев преобладала восстановительная обстановка, что связано с высоким содержанием в них органического вещества.

Важным, на взгляд авторов, является допущение наличия двух типов органического вещества: автохтонного и аллохтонного. Это свидетельствует о его пространственном перераспределении в процессе катагенеза.

### Список литературы

1. Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. О сланцевой нефти Республики Татарстан//Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 1. – С. 12–15.
2. Неручев С.Г. Уран и Жизнь в истории Земли. – Л.: Недра, 1982. – 208 с.
3. Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна/А.В. Ступакова, Н.П. Фадеева, Г.А. Калмыков (и др.)// Георесурсы. – 2015. – № 2 (61). – С. 77–86.
4. Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печерского бассейна/Т.А. Кирюхина, М.А. Большакова, А.В. Ступакова (и др.)//Георесурсы. – 2015. – № 2(61). – С. 87–100.

5. EPR probes in sedimentary rocks: the feature of  $Mn^{2+}$  and free radicals distribution in the Permian formation in Tartarstan/G.R. Bulka, N.M. Nizamutdinov, N.G. Mukhutdinova (et al.)//Appl.Magn.Reson. – 1991. – V. 2. – P. 107–115.

6. ЭПР карбонатных отложений турнейского яруса/Р.И.Салимов, Н.М. Низамутдинов, Р.А. Хасанов (и др.)//Георесурсы. – 2012. – Т. 1 (43). – С. 21–24.

7. О зависимости парамагнетизма нефти от возраста коллектора/Ф.Г. Унгер, К.С. Яруллин//Геохимия. – 1978. – № 9 – С. 1421–1428.

8. Гилинская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов  $V(IV)$  и структура нефтяных порфиринов//ЖСХ. – 2008. – Т. 49 (2). – С. 259–268.

9. Incorporation of vanadyl porphyrins into kerogen structures during catagenesis/P.I. Premovic, I.R. Tonsa, D.M. ordevic, M.P. Premovic//Fuel. – 2000. – V. 79. – P. 1089–1094.

10. Estimation of vanadyl porphyrin concentration in sedimentary kerogens and asphaltenes/P.I. Premovic, T. Allard, N.D. Nikolic (et al.)//Fuel. – 2000. – V. 79. – P. 813–819.

### References

1. Muslimov R.Kh., Plotnikova I.N., About shale oil of the Republic of Tatarstan (In Russ.), Neftyanoe khozyaystvo = Oil Industry, 2014, no. 1, pp. 12–15.
2. Neruchev S.G., Uran i Zhizn' v istorii Zemli (Uranium and life in Earth's history), Leningrad: Nedra Publ., 1982, 208 p.
3. Stupakova A.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A. et al., Criteria for oil and gas search in domanic deposits of the Volga-Ural basin (In Russ.), Georesursy = Georesources, 2015, no. 2 (61), pp. 77–86.
4. Kiryukhina T.A., Bol'shakova M.A., Stupakova A.V. et al., Lithological and geochemical characteristics of domanic deposits of Timan-Pechora Basin (In Russ.), Georesursy = Georesources, 2015, no. 2(61), pp. 87–100.
5. Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutdinova N.G. et al., EPR probes in sedimentary rocks: the feature of  $Mn^{2+}$  and free radicals distribution in the Permian formation in Tartarstan, Appl.Magn.Reson., 1991, V. 2, pp. 107–115.
6. Salimov R.I., Nizamutdinov N.M., Khasanov R.A. et al., EPR of the Tournaisian stage (In Russ.), Georesursy = Georesources, 2012, no. 1(43), pp. 21–24.
7. Unger F.G., Yarullin K.S., On the dependence of oil paramagnetism on the age of the collector (In Russ.), Geokhimiya = Geochemistry International, 1978, no. 9, pp. 1421–1428.
8. Gilinskaya L.G., EPR spectra of  $V(IV)$  complexes and the structure of oil porphyrins (In Russ.), ZhSKh = Journal of Structural Chemistry, 2008, V. 49(2), pp. 259–268.
9. Premovic P.I., Tonsa I.R., Dordevic D.M., Premovic M.P., Incorporation of vanadyl porphyrins into kerogen structures during catagenesis, Fuel, 2000, V. 79, pp. 1089–1094.
10. Premovic P.I., Allard T., Nikolic N.D. et al., Estimation of vanadyl porphyrin concentration in sedimentary kerogens and asphaltenes, Fuel, 2000, V. 79, pp. 813–819.