ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Қ. И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN Kazakh national research technical university named after K. I. Satpayev

ГЕОЛОГИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР СЕРИЯСЫ

◆ СЕРИЯ ГЕОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

•

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

4 (430)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2018 ж. ИЮЛЬ – АВГУСТ 2018 г. JULY – AUGUST 2018

ЖУРНАЛ 1940 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1940 г. THE JOURNAL WAS FOUNDED IN 1940.

> ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА

АЛМАТЫ, НАН РК

ALMATY, NAS RK



NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of geology and technical sciences scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of geology and technical sciences in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of geology and engineering sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Геология және техникалық ғылымдар сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Webof Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Геология және техникалық ғылымдар сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді геология және техникалық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index u the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук в Emerging Sources Citation Index citation Index Dependence Citation Index и наукам для нашего сообщества.

Бас редакторы

э. ғ. д., профессор, ҚР ҰҒА академигі

И.К. Бейсембетов

Бас редакторының орынбасары

Жолтаев Г.Ж. проф., геол.-мин. ғ. докторы

Редакция алқасы:

Абаканов Т.Д. проф. (Казақстан) Абишева З.С. проф., академик (Қазақстан) Агабеков В.Е. академик (Беларусь) Алиев Т. проф., академик (Әзірбайжан) Бакиров А.Б. проф., (Кырғыстан) Беспаев Х.А. проф. (Қазақстан) Бишимбаев В.К. проф., академик (Казақстан) Буктуков Н.С. проф., академик (Қазақстан) Булат А.Ф. проф., академик (Украина) Ганиев И.Н. проф., академик (Тәжікстан) Грэвис Р.М. проф. (АКШ) Ерғалиев Г.К. проф., академик (Қазақстан) Жуков Н.М. проф. (Казақстан) Кенжалиев Б.К. проф. (Қазақстан) Кожахметов С.М. проф., академик (Казахстан) Конторович А.Э. проф., академик (Ресей) Курскеев А.К. проф., академик (Қазақстан) Курчавов А.М. проф., (Ресей) Медеу А.Р. проф., академик (Казақстан) Мухамеджанов М.А. проф., корр.-мушесі (Казақстан) Нигматова С.А. проф. (Казақстан) Оздоев С.М. проф., академик (Казақстан) Постолатий В. проф., академик (Молдова) Ракишев Б.Р. проф., академик (Казақстан) Сейтов Н.С. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан) Сейтмуратова Э.Ю. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан) Степанец В.Г. проф., (Германия) Хамфери Дж.Д. проф. (АҚШ) Штейнер М. проф. (Германия)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Геология мен техникалық ғылымдар сериясы». ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.). Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №10892-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Мерзімділігі: жылына 6 рет. Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18, http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2018

Редакцияның Қазақстан, 050010, Алматы қ., Қабанбай батыра көш., 69а. мекенжайы: Қ. И. Сәтбаев атындағы геология ғылымдар институты, 334 бөлме. Тел.: 291-59-38.

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

_____ 3 _____

Главный редактор

д. э. н., профессор, академик НАН РК

И. К. Бейсембетов

Заместитель главного редактора

Жолтаев Г.Ж. проф., доктор геол.-мин. наук

Редакционная коллегия:

Абаканов Т.Д. проф. (Казахстан) Абишева З.С. проф., академик (Казахстан) Агабеков В.Е. академик (Беларусь) Алиев Т. проф., академик (Азербайджан) Бакиров А.Б. проф., (Кыргызстан) Беспаев Х.А. проф. (Казахстан) Бишимбаев В.К. проф., академик (Казахстан) Буктуков Н.С. проф., академик (Казахстан) Булат А.Ф. проф., академик (Украина) Ганиев И.Н. проф., академик (Таджикистан) Грэвис Р.М. проф. (США) Ергалиев Г.К. проф., академик (Казахстан) Жуков Н.М. проф. (Казахстан) Кенжалиев Б.К. проф. (Казахстан) Кожахметов С.М. проф., академик (Казахстан) Конторович А.Э. проф., академик (Россия) Курскеев А.К. проф., академик (Казахстан) Курчавов А.М. проф., (Россия) Медеу А.Р. проф., академик (Казахстан) Мухамеджанов М.А. проф., чл.-корр. (Казахстан) Нигматова С.А. проф. (Казахстан) Оздоев С.М. проф., академик (Казахстан) Постолатий В. проф., академик (Молдова) Ракишев Б.Р. проф., академик (Казахстан) Сеитов Н.С. проф., чл.-корр. (Казахстан) Сейтмуратова Э.Ю. проф., чл.-корр. (Казахстан) Степанец В.Г. проф., (Германия) Хамфери Дж.Д. проф. (США) Штейнер М. проф. (Германия)

«Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук». ISSN 2518-170X (Online). **ISSN 2224-5278 (Print)**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10892-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18, http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2018

Адрес редакции: Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а. Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, комната 334. Тел.: 291-59-38.

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

_____ 4 _____

Editor in chief

doctor of Economics, professor, academician of NAS RK

I. K. Beisembetov

Deputy editor in chief

Zholtayev G.Zh. prof., dr. geol-min. sc.

Editorial board:

Abakanov T.D. prof. (Kazakhstan) Abisheva Z.S. prof., academician (Kazakhstan) Agabekov V.Ye. academician (Belarus) Alivev T. prof., academician (Azerbaijan) Bakirov A.B. prof., (Kyrgyzstan) Bespayev Kh.A. prof. (Kazakhstan) Bishimbayev V.K. prof., academician (Kazakhstan) Buktukov N.S. prof., academician (Kazakhstan) Bulat A.F. prof., academician (Ukraine) Ganiyev I.N. prof., academician (Tadjikistan) Gravis R.M. prof. (USA) **Yergaliev G.K.** prof., academician (Kazakhstan) Zhukov N.M. prof. (Kazakhstan) Kenzhaliyev B.K. prof. (Kazakhstan) Kozhakhmetov S.M. prof., academician (Kazakhstan) Kontorovich A.Ye. prof., academician (Russia) Kurskeyev A.K. prof., academician (Kazakhstan) Kurchavov A.M. prof., (Russia) Medeu A.R. prof., academician (Kazakhstan) Muhamedzhanov M.A. prof., corr. member. (Kazakhstan) Nigmatova S.A. prof. (Kazakhstan) Ozdovev S.M. prof., academician (Kazakhstan) Postolatii V. prof., academician (Moldova) Rakishev B.R. prof., academician (Kazakhstan) Seitov N.S. prof., corr. member. (Kazakhstan) Seitmuratova Ye.U. prof., corr. member. (Kazakhstan) Stepanets V.G. prof., (Germany) Humphery G.D. prof. (USA) Steiner M. prof. (Germany)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technology sciences.

ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty) The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of information and archives of the Ministry of culture and information of the Republic of Kazakhstan N 10892-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18, http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2018

Editorial address: Institute of Geological Sciences named after K.I. Satpayev 69a, Kabanbai batyr str., of. 334, Almaty, 050010, Kazakhstan, tel.: 291-59-38.

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

_____ 5 ____

N E W S OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES ISSN 2224-5278

Volume 3, Number 430 (2018), 174 – 185

UDC 541.13:546.23

R. N. Nasirov¹, I. B. Samatov², A. P. Slyussarev², A. R. Nasirov¹

¹Atyrau state university named by Kh. Dosmukhamedov, Atyrau, Kazakhstan, ²LLP "Institute of Geological Sciences named by K. I. Satpaev", Almaty, Kazakhstan

COMPLEX MINERALOGICAL AND LITHOLOGICAL STUDY OF SEDIMENTARY OIL AND GAS BEARING ROCKS OF THE PRECASPIAN REGION BY EPR, IR-SPECTROSCOPY, X-RAY DIFFRACTOMETRY AND THERMAL ANALYSIS

Abstract. This article presents the results of the determination of clay minerals of the kaolinite group (kaolinite, montmorillonite) by electron paramagnetic resonance (EPR), IR spectroscopy, X-ray diffractometry and thermal analysis in the mineralogical analysis of sedimentary rocks of the Caspian depression.

Comparison of data on the content of kaolinite in the studied rocks, which were obtained by X-ray diffractometry and thermal analysis, with intensities of the anisotropic EPR signal from kaolinite shows a good correlation. In this connection, we propose an express method for determining kaolinites in petroleum rocks, based on a linear relationship between the intensity of an anisotropic ($g_{\parallel} = 2,046$ and $g_{\perp} = 2,0028$) EPR signal and the content of kaolinites in sedimentary rocks.

The developed method of processing the spectral characteristics of EPR and IR spectra, diffractometric and thermal characteristics of clay kaolinite minerals of sedimentary strata can also be used as reference and information data for identification of montmorillonite and kaolinite clays during the isolation of horizons with high screening properties.

Key words: kaolinite, montmorillonite, sedimentary rocks, clay cap rocks, smectite, mixed-layer mineral (MLM).

УДК 541.13:546.23

Р. Н. Насиров¹, И. Б. Саматов², А. П. Слюсарев², А. Р. Насиров¹

¹Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан, ²ТОО «Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

КОМПЛЕКНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ И ЛИТОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДОЧНЫХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПОРОД ПРИКАСПИЙСКОГО РЕГИОНА МЕТОДОМ ЭПР, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аннотация. В статье приводятся результаты определения глинистых минералов группы каолинита (каолинит, монтмориллонит) методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа при минералогическом анализе осадочных пород Прикаспийской впадины.

_____174 _____

Сравнение данных о содержании каолинита в исследуемых породах, полученных методом рентгеновской дифрактометрии и термического анализа с интенсивностями анизотропного сигнала ЭПР от каолинита показывает неплохую корреляцию. В этой связи предлагается экспресс-метод определения каолинитов в нефтяных породах, основанный на линейной зависимости между интенсивностью анизотропного сигнала (g₁₁ = 2,046 и g₁ = 2,0028) ЭПР и содержанием каолинитов в осадочных породах.

Разработанная методика обработки спектральных характеристик ЭПР, ИК-спектров и дифрактометрических и термических характеристик глинистых каолинитовых минералов осадочных толщ, может использоваться также, в качестве справочно-информационных данных для идентификации прежде всего монтмориллонитовых и каолинитовых глин при выделении горизонтов с высокими экранирующими свойствами.

Ключевые слова: каолинит, монтмориллонит, осадочные породы, глинистые покрышки, смектит, ССМ.

Исследование физико-химических особенностей пород, перекрывающих и имеющих скопления УВ, позволяет выделять породы с выраженной тенденцией к экранированию, к проницаемости, к пористости и прогнозировать глинисто-карбонатные породы, как вероятные места скопления углеводородов.

Известно, что глины и глинистые породы характеризуются большим разнообразием минералогического и гранулометрического составов, а следовательно, огромным набором физикохимических свойств. Так, например, присутствие в породах минералов из групп каолинита и монтмориллонита в значительной мере ухудшает диффузионную и фильтрационную их проницаемость, что отводят этим образованиям качества хороших покрышек [1, 2].



Рисунок 1 – Минеральный состав отложений терригенной пачки уч. Терескен Figure 1 – Mineral composition of sediments terrigene block Teresken

Рентгенофазовым полуколичественным анализом изучен валовый минеральный состав образцов кернового материала, отобранного по скважинам 11 участков: Тортколь, Синельни-ковская, Урихтау, Жанатал, Кожасай, Жанажол, Тобускен, Арансай, Терескен, Кенкияк, Тортай (128 образцов и их гранулометрические фракции от 2 мм до 0,001 мм). В качестве примера, на рисунке 1 и 2 показан минеральный состав отложений терригенной пачки уч. Терескен, Тортколь, Жанатан, пл.Синельниковская.

Изучаемые осадочные породы характеризуются полиминеральным составом, включающим до 10-12 минералов. Для определения методами рентгеновской дифрактометрии кристалло-химических особенностей глинистых минералов: смектитов, хлоритов, иллитов, каолинитов, степени иллитизации смектитов, размеров кристаллитов, соотношения ширины дифракционных пиков и т.д. использовались глинистые фракции крупностью 0,001-0,005 мм и менее 0,001 мм.

Дифрактометрическое изучение кристаллохимических особенностей глинистых минералов позволяет определять ряд количественных рентгенометрических характеристик: интегральная ширина рефлекса, отношение интенсивностей базальных рефлексов разных порядков отражения, коэффициент вариации межплоскостных расстояний базальных рефлексов, состав и упорядоченность ССМ (тип, содержание и упорядоченность слоев в смешанослойной структуре, тип чередования, гетерогенность), размер блоков (кристаллитов).

Форма профиля дифракционного отражения зависит от степени трехмерной упорядоченности структуры минерала, степени дефектности и величины области когерентного рассеяния. Присутствие гетерогенных минеральных образований повышает диффузность рефлексов, связанную с переменным объемным составом кристаллов.



= 176 =

В данном сообщении наряду с рентгенофазовым анализом приводятся результаты определения глинистых минералов методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-спектроскопии и термического анализа (ТА).

На рисунке 3 приведен спектр ЭПР глинистой породы месторождения Таган, взятой с глубины 515-520 м из скважины 1. Такой спектр характерен для глинистых пород многих месторождений Прикаспийского региона. Параметры анизотропного спектра близкого к параметрам так называемых «А-центров» каолинита [3]. Анизотропный сигнал полностью совпадает с сигналом от стандартного минерала каолинита Ново-Алексеевского месторождения [4]. Сигнал, названный «А-центром» был описан как результат дырочного захвата мостикового кислорода, стабилизированного двухвалентным катионом, как Mg²⁺ [5, 6].



Рисунок 3 – Спектры ЭПР каолинит содержащих пород: *а* - месторождение Таган, скв. 1 (глубина 515-520 м); б - месторождение Кемерколь, скв. 4 (глубина 1105-1110 м)

Figure 3 – EPR spectra of kaolinite rocks: a - Tagan field, borehole. 1 (depth 515-520 m); b - field Kemerkol, well. 4 (depth 1105-1110 m)

Химический состав каолинита [Al₂Si₂O₅(OH)₄]. Этот минерал содержит высокую концентрацию алюминия, который, как известно не сменим ионами двухвалентного марганца. Это свойство каолинита очень важно при изучении его парамагнитных свойств методом электронного парамагнитного резонанса.

Обобщаются результаты измерений ЭПР кернов, полученных из разных нефтегазовых скважин Прикаспия с различной глубины. Как показывает анализ спектров, методом ЭПР из большого числа элементов, определенных методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) регистрируются ионы Fe³⁺ и Mn²⁺.

Исходя из свойств и структуры минерала каолинита спектры ЭПР Fe^{3+} и Mn^{2+} исследуемой породы для обнаружения каолинита являются непригодными, так как они связаны с включениями Fe^{3+} и Mn^{2+} в другие минералы, поскольку алюминий в каолинитах менее сменимы этими ионами.

Недавние исследования авторов работы [7,8] месторождений Журавлиный Лог (Южный Урал) и Чаймат (Южный Вьетнам) методом ЭПР каолинитов также подтверждают, что наблюдаемый в ЭПР электронно-дырочный центр, локализующийся на кислороде, представляет собой комплекс О⁻ - Mg²⁺, замещающий в структуре каолинита комплекс O²⁻ - Al³⁺.

Необходимо отметить, что часто на сигнал с g_{II} . фактором 2,046 «А-центр» накладываются линии двухвалентного иона марганца в осадочных породах и в этом случае определение каолинита по интенсивности данного сигнала невозможно. В этом случае его содержание определяется лишь по интенсивности сигнала с g_{\perp} -фактором 2,0028 «А-центр», который наблюдается между 3 и 4 компонентами сверхтонкой структуры от иона Mn^{2+} . Этот случай демонстрируется на рисунке 3б. Наличие каолинита в исследуемых породах также подтверждается данными рентгеновского анализа (рисунок 4) и таблица 1.

Так, например на Молдабекском месторождении, скв. 16 залежь (218-232) экранируется покрышкой 213-216 м (ССМ 37% + каолинит 27%, а залежь месторождения Кемерколь, скв. 9 (1362-1367 м) перекрывается покрышкой из смектита (1355-1360 м). На остальных месторождениях наблюдается такая же закономерность.



Рисунок 4 – Дифрактограмма обр. пл. Молдабек, 16, гл. 213-216м каолинит содержащей породы: С = 27 % масс. каолинита

Figure 4 – Diffraction pattern of sample from Moldabek area, 16, depth: 213-216 m of kaolinite containing rocks: C = 27% by weight of kaolinite

Исследованные методом ЭПР-спектроскопии каолинитовые породы были также изучены методом ИК-спектроскопии.

Месторождение,	Интервал отбора	Глубина залегания	Содержание минералов, %				
номер скважины	номер скважины керна, м нефти, м		Смектит	CCM	Каолинит		
Молдабек, скв. 16	207-210		отс.	20	10		
скв. 16	213-216	218-232	отс.	37	27		
Сазанкурак, скв. 2	476-481, низ		отс.	OTC.	10		
скв. 2	481-485, верх	485-490	отс.	3	8		
Сазанкурак, скв. 7	449-460, верх	460-475	отс.	9	44		
скв. 7	480-490, низ		OTC.	3	5		
Кемерколь, скв. 9	1050-1055		OTC.	23	13		
скв. 9	1085-1090	1092-1100	37,4	OTC.	отс.		
скв. 9	1350-1355		отс.	OTC.	14		
скв. 9	1355-1360	1362-1367	отс.	OTC.	28		
Кемерколь, скв. 20	1240-1245	1246-1250	отс.	OTC.	29		
Котыртас, скв. 22	1203-1206	1226-1229	отс.	OTC.	33		
Таган, скв. 1	515-520	597-601	отс.	OTC.	32		
Ю.Камышитовый, скв. 3	256-261		отс.	27	16		
скв. 3	363-369	389-400	отс.	13	22		
скв. 3	396-402		отс.	22	6		
Онгар, скв. 6	655-660	600-604	отс.	OTC.	6,5		
<i>Примечание</i> . Смектит – собирательное название глинистых минералов монтмориллонита. ССМ – смешанно- слойный минерал с чередующимся слоем гидрослюды и монтмориллонита.							

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа пород Прикаспия Table 1 – Results of X-ray phase analysis of the PreCaspian rocks

Инфракрасная спектроскопия – один из наиболее универсальных, информативных и чувствительных методов анализа минерального состава осадочных пород. На рисунке 5 приведен полный ИК-спектр осадочной породы месторождения Онгар, скважина 6 (интервал 655-660 м). В минеральном составе образца преобладает каолинит - $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}] - 3696$, 3651, 3620, 1109, 1033, 1011, 939, 913, 799, 538, 473, 433 см⁻¹ [9, 10], зафиксировано присутствие альбита Na[AlSi₃O₈] – 1164, 645, 588, 473, 433 см⁻¹ [9] и кварца α -SiO₂ – 799, 780, 696 см⁻¹ [9, 10].



Рисунок 5 – ИК- спектр породы месторождения Онгар, скв. 6 (655-660 м) Figure 5 – IR spectrum of the Ongar field, well #6 (655-660 m)

На рисунке 6 приведен ИК-спектр мономинерального образца каолинита Ново-Алексеевского месторождения. В высокочастотной области спектра наблюдаются четыре полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп каолинита с максимумами при волновых числах 3695, 3670, 3651, 3620 см⁻¹. В спектрах пород месторождений Южное Камышитовое и Онгар зафиксированы только три высокочастотных полосы 3697 (3696), 3651, 3620 см⁻¹. Полоса поглощения при 3620 см⁻¹, характеризующая гидроксильные группы каолинита, направленные к октаэдрическим вакансиям [11] имеет наибольшую интенсивность в обоих образцах.

Прослеживается зависимость от содержания каолинита в образце интенсивности полосы гидроксильных групп, расположенных перпендикулярно плоскости силикатного слоя между слоями в каолините, проявляющейся при 3697 (3696) см⁻¹ [11]. При сопоставлении ИК-спектров



= 179 =

исследуемых образцов (рисунки 5, 6) осадочных пород месторождений Южное Камышитовое и Онгар с эталонным образцом мономинеральной фракции каолинита месторождения Ново-Алексеевское в диапазоне волновых чисел 2000-450 см⁻¹ наблюдается уменьшение числа полос поглощения каолинита и снижение их интенсивностей в пробе месторождения Южное Камышитовое в сравнении с образцом месторождения Онгар, что также свидетельствует о более низком содержании каолинита.

ИК-спектры некоторых осадочных пород, которые были исследованы с помощью метода ЭПР, приведены на рисунке 7. Здесь на полосу поглощения каолинита накладываются полосы другого минерала (рисунок 7а) [12]. В подобных случаях методом ИК-спектроскопии не представляется возможным охарактеризовать все полосы поглощения, которые наблюдаются от основных минералов, входящих в состав изучаемой породы. Подобные задачи решаются при комплексном применении методов ЭПР, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.



Рисунок 7 – ИК-спектры некоторых осадочных пород: *a* – Южное Камышитовое, скважина 3 (219-224 м); *б* – Сазанкурак, скважина 2 (476-481 м); *с* – каолинит месторождения Ново – Алексеевское

Figure 7 – IR spectra of some sedimentary rocks: a - South Kamyshitovoye, well #3 (219-224 m); b - Sazankurak, well #2 (476-481 m); c - kaolinite from Novo-Alekseevskoe field

В данной работе также приводятся результаты термического анализа по определению в составах осадочных пород Прикаспийского региона глинистого минерала – каолинита.

Термическая диагностика минерального состава пород производилась по результатам градиентного прокаливания образца в диапазоне температур 20-1000°С на дериватографе Q-1500D системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey. Термохимическое состояние пробы описывались кривыми: Т (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической),

Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°С. Режим нагревания – динамический (dT/dt = 10 град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 500 мг., чувствительность весов – 100 мг на шкалу в 200 мм.

Изучение термического поведения порошковой пробы проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий.

Количество указанного минерала в составе исследуемых проб (по результатам неизотермической термогравиметрии и показаний DTA-кривых) представлено в таблице 2.

Результаты анализа сравнивались с данными атласов термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения веществ, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования.

Из серии полученных термических проявлений (эффектов) на DTA-кривой была проведена дифференциация пиков, вызванных деструкцией каолинита.

В качестве главных термических критериев, по которым производилась диагностика указанного минерала, и определялось его содержание в породе, являлись эндотермическая реакция (360~700°С), обусловленная выбросом из октаэдрического слоя кристаллической решетки гидроксильной воды и экзотермический эффект (~950°С), связанный с образованием в системе новой фазы (рисунки 9 и 10). С помощью дифференциальной термоаналитической (DTA) кривой и термогравиметрических показаний пробы, были определены процентные содержания каолинита в породах и определены параметры, отвечающие за степень совершенства его кристаллической структуры.



Рисунок 9 – Дериватограмма образца из площади Котыртасс. По данным термогравиметрии содержание каолинита в составе образца соответствует 23%

Figure 9 – Derivatogram of the sample from the Kotytrass area. According to thermogravimetric data, the kaolinite content in the sample corresponds to 23%

Количества указанного минерала в составах исследуемых проб (по результатам неизотермической термогравиметрии и морфологии DTA-кривой) представлены в таблице 2.

Данные термического анализа о процентном содержании каолинита оказались здесь несколько ниже показаний, полученных по результатам рентгеновской дифрактометрии и ЭПР определениям, что обусловлено особенностями диагностики и расчета состава образца выполненными этими методами. Так, рентгенофазовые и ЭПР-определения выявляли количество каолинита относительно окристаллизованной части минерального состава образца, тогда как термический анализ определил это содержание с учетом наличия в системе еще и аморфной ее составляющей.



Рисунок 10 – Дериватограмма образца из площади Таган-1. По данным термогравиметрии содержание каолинита в составе образца соответствует 22.8%

Figure 10 – Derivatogram of the sample from the Tagan-1 area. According to the thermogravimetric data, the kaolinite content in the sample corresponds to 22.8%

Таблица 2 – Результаты определения каолинита в породах Прикаспийского региона

Месторождение,	Интервал отбора, м	Содержание каолинита, в % масс.			
номер скважины		по рентгеновской дифрактометрии	по термическому анализу	по ЭПР	
Эталонный каолинит (Ново-Алексеевское)		100	100	100	
Онгар, б	655-660	6,5	4.0	7,5	
Кемерколь, 8	915-920	28,7	18.0	28,1	
Кемерколь, 9	1350-1355	14	10,0	13,2	
Кемерколь, 9	1355-1360	28	19,0	27,4	
Кемерколь, 20	1240-1245	29	20.0	28,3	
Молдабек, 16	213-216	27	18.0	25,5	
Котыртас, 22	1203-1206	33	23.0	33,0	
Таган, 1	515-520	32	22.8	32,1	

Table 2 - Results of the determination of kaolinite in the rocks of the Caspian region

Таким образом, процентный состав исследуемого слоистого силиката, по данным РФА и ЭПР определениям, с одной стороны и термическим анализом – с другой, представлены относительными числами. В связи с этим, результаты количественных определений каолинита, полученные указанными методами, при переводе их в одну измерительную систему, вполне сопоставимы между собой, и отражают реальное содержание их в пробах.

Сравнение данных о содержании каолинита в исследуемых породах, полученных методом рентгеновской дифрактометрии и термического анализа с интенсивностями анизотропного сигнала ЭПР от каолинита показывает неплохую корреляцию (таблица 2). В этой связи предлагается экспресс-метод определения каолинитов в нефтяных породах, основанный на линейной зависимости между интенсивностью анизотропного сигнала (g_{II} и g_{\perp}) ЭПР и содержанием каолинитов в осадочных породах.

Главной особенностью спектра ЭПР глинистых пород (рисунок 11) триасовых отложений междуречья Урал-Эмба является наличие очень широкого сигнала, на фоне которого видны линии от Mn^{2+} , и более узкого в слабом поле, соответствующего g = 4,3, который принадлежит иону-Fe³⁺. Такой спектр соответствует монтмориллонитовым минералам, которые были обнаружены методом ЭПР при исследовании глинистых монтмориллонитовых минералов Американского нефтяного института [3]. Принадлежность сигнала ЭПР (рисунок 11) к минералам группы монтмориллонита подтверждается данными рентгеноструктурного анализа исследуемой породы (содержание смектита составляет 37,4%, таблица 1).



Рисунок 11 – Спектр ЭПР монтмориллонит содержащей породы Молдабекского месторождения, скв. 16 (глубина 213-216 м)

Figure 11 - EPR spectrum of a montmorillonite bearing rock of the Moldabek field, well #16 (depth 21 - 216 m)

На рисунке 12*а* приведен ИК-спектр монтмориллонитсодержащей породы Имашевского месторождения, изученный методом ЭПР. Для более точного отнесения полос спектра к минералу монтмориллонита, содержащемуся в этой породе, на рисунке 12*б* приведен ИК-спектр эталонного монтмориллонита. При сопоставлении расположения полос этого образца и исследуемой породы, были установлены полосы монтмориллонита и доломита. Как показывают результаты анализа этого спектра, основными породообразующими минералами являются: монтмориллонит – $(Al_{1,67}Mg_{0,33})$ [$(OH)_2Si_4O_{10}$]^{0,33-} Na_{0,33}(H₂O)₄ – 3630, 1096, 1026, 916, 852, 647, 524, 472 см⁻¹; мусковит KAl₂[$(OH,F)_2AlSi_3O_{10}$] – 3620, 1026, 472, 422 см⁻¹; кварц α-SiO₂ – 1171, 799, 780, 695 см⁻¹; доломит CaMg[CO₃]₂ – 1812, 1459, 883, 852, 728 см⁻¹.



Рисунок 12 – Инфракрасный спектр: *а* - проба Имашевского месторождения, скв. 1 (3416-3421м.); б - монтмориллонит Na-форма; в - доломит

Figure 12 – Infrared spectrum: *a* - sample of Imashevsky field, well #1 (3416-3421 m); *b* - montmorillonite Na-form; *v* - the dolomite Разработанная методика обработки спектральных характеристик ЭПР, ИК-спектров и дифрактометрических и термических характеристик глинистых каолинитовых минералов осадочных толщ, может использоваться также, в качестве справочно-информационных данных для идентификации прежде всего монтмориллонитовых и каолинитовых глин при выделении горизонтов с высокими экранирующими свойствами.

Выводы.

1. Дифрактометрические оценки кристаллохимических характеристик минералов по профилю разреза осадочных толщ позволили уточнить направление процессов их преобразования, выяснить влияние глин на формирование пород с определенными коллекторскими, фильтрационными и экранирующими свойствами, прогнозировать нефтегенерирующий потенциал изучаемых толщ.

2. Проведенные исследования позволили изучить состав и структурные особенности глинистых минералов выделенных литогенетических типов пород и фаций зон, наиболее перспективных для процессов нефтеобразования и нефтенакопления.

3. Результаты детального рентгенодифрактометрического изучения образцов пород и глинистых фракций, отобранных по разрезам изучаемых участков, стали объективной основой для развития представлений об условиях формирования и преобразования отложений, палеогеографических реконструкций, оценки их перспективности на поиски месторождений нефти и газа.

4. Сравнение данных о содержании каолинита в исследуемых породах, полученных методом рентгеновской дифрактометрии и термического анализа с интенсивностями анизотропного сигнала ЭПР от каолинита показывает неплохую корреляцию. В этой связи предлагается экспресс-метод определения каолинитов в нефтяных породах, основанный на линейной зависимости между интенсивностью анизотропного сигнала (g_{II} = 2,046 и g_{\perp} = 2,0028) ЭПР и содержанием каолинитов в осадочных породах.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ермолкин В.И., Керимов В.Ю. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Недра, 2012. – 460 с.

[2] Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов П.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Изд.МГУ, 2004. – 415 с.

[3] Ikeya M. New Applications of Electron Spin Resonance (Dating, Dosimetry and Microscopy) World Scientific. – Singapore, 1993. – 500 p.

[4] Насиров Р., Белинский Б.Н., Берберева Н.Т., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П. Изучение минерального состава нефтеносных пород методом ЭПР // Нефтяное хозяйство. –1998. – № 4. – С. 8-9.

[5] Angel B.R., Jones J.P.E., Hall P.L. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite, I. // Clay Miner. – 1974. – Vol. 10. – P. 247-255.

[6] Muller J.P., Calas G. Tracing kaolinites through their defect centers: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon) // Economic Geol. -1989. - Vol. 84. - P. 694-707.

[7] Бортников Н.С., Минеева Р.М., Соболева С.В. Парамагнитные центры Fe³⁺ на поверхности частиц каолинита // Доклады Академии наук РАН. – 2008. – Т. 422, № 1. – С. 85-87.

[8] Бортников Н.С., Минеева Р.М., Новиков В.М., Горбачев Б.Ф., Сперанский А.В. Железо в каолинитах каолиновой и бокситоноснойкор выветривания гранитов по данным ЭПР // Доклады Академии наук РАН. – 2008. – Т. 423, № 6. – С. 788-791.

[9] Aldrich Condensed Phase Library Edition I (10607 spectra), 1998.

[10] Moenke H. Mineralspektren, Asad. Verlag, Berlin, 1962. 394 p.

[11] Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 515 с.

[12] Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд. МГУ, 1977. – 174 с.

REFERENCES

[1] Ermolkin V.I., Kerimov V.Yu. Geology and geochemistry of oil and gas. M.: Nedra, 2012. 460 p.

[2] Bazhenova O.K., Burlin Yu.K., Sokolov P.A., Khain V.E. Geology and geochemistry of oil and gas. M.: Publishing houses of Moscow State University, 2004. 415 p.

[3] Ikeya M. New Applications of Electron Spin Resonance (Dating, Dosimetry and Microscopy) World Scientific. Singapore, 1993. 500 p.

[4] Nasirov R., Belinsky B.N., Berbereva N.T., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P. A study of the mineral composition of oilbearing rocks by the EPR method // Oil Industry. 1998. N 4. P. 8-9.

[5] Angel B.R., Jones J.P.E., Hall P.L. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite, I. // Clay Miner. 1974. Vol. 10. P. 247-255.

[6] Muller J.P., Calas G. Tracing kaolinites through their defect centers: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon) // Economic Geol. 1989. Vol. 84. P. 694-707.

[7] Bortnikov N.S., Mineeva R.M., Soboleva S.V. Paramagnetic centers of Fe³⁺ on the surface of kaolinite particles // Reports of the Academy of Sciences of the Russian Academy of Sciences. 2008. Vol. 422, N 1. P. 85-87.

[8] Bortnikov N.S., Mineeva R.M., Novikov V.M., Gorbachev B.F., Speransky A.V. Iron in kaolinite kaolinite and bauxitebearing weathering of granites by EPR data // Reports of the Academy of Sciences of the Russian Academy of Sciences. 2008. Vol. 423, N 6. P. 788-791.

[9] Aldrich Condensed Phase Library Edition I (10607 spectra), 1998.

[10] Moenke H. Mineralspektren, Asad. Verlag, Berlin, 1962. 394 p.

[11] Littl L. Infrared spectra of adsorbed molecules. M.: Mir, 1969. 515 p.

[12] Plyusnina I.I. Infrared spectra of minerals. M.: Izd. Moscow State University, 1977. 174 p.

Р. Насиров¹, И. Б. Саматов², А. П. Слюсарев², А. Р. Насиров¹

¹Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау, Қазақстан, ²ЖШС «Қ. И. Сәтбаев атындағы геологиялық ғылымдар институты», Алматы, Қазақстан

КАСПИЙ МАҢЫ АЙМАҒЫНДАҒЫ МҰНАЙ ОРНАЛАСҚАН ШӨГІНДІ ТАУ ЖЫНЫСТАРЫН ЭПР, ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ, РЕНТГЕНДІК ДИФРАКТОМЕТРИЯ ЖӘНЕ ТЕРМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІМЕН КЕШЕНДІ МИНЕРАЛДЫҚ ЖӘНЕ ЛИТОЛОГИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жұмыста Каспий маңы аймағындағы тау жыныстарының минералдарынан электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР), ИҚ-спектроскопия, рентгенді дифрактометрия және термиялық талдау әдістерімен сазды минералдарды (каолинит, монтмориллонит) анықтау ісі қарастырылған.

Рентгенді дифрактометрия және термиялық талдау әдістері көмегімен зерттелген тау жыныстары ішінен каолинитті анықтап, оны ЭПР-дің анизотропты сигналының қарқындылықтарымен салыстырып, олардың арасында жақсы корреляция бары тағайындалды. Бұл жағдай ЭПР әдісін мұнай жатқан қабаттардағы каолинитті анықтау ісіне қолдануға мүмкіндік берді (g₁= 2,046 және g₁ = 2,0028).

Ұсынылған әдіс каолинит минералдарының ЭПР, ИҚ-спектрлерінің және рентгенді дифрактометрия, термиялық талдау әдістерімен спектралды сипаттамаларын алуға, екінші жағынан монтмориллонитті және каолинитті минералдардың геологиялық қабаттардағы экрандаушы қасиеттерінен ақпаратты-анықтамалық мәліметтер алу үшін өте қажет.

Түйін сөздер: каолинит, монтмориллонит, шөгінді тау жыныстары, сазды қабат, смектит, қабатты араласқан минерал.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <u>http://www.elsevier.com/publishingethics</u> and <u>http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics</u>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or an electronic preprint. as see http://www.elsevier.com/postingpolicy), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyrightholder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service http://www.elsevier.com/editors/plagdetect.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www:nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-170X (Online), ISSN 2224-5278 (Print)

http://geolog-technical.kz/index.php/kz/

Верстка Д. Н. Калкабековой

Подписано в печать 30.07.2018. Формат 70х881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф. 13,4 п.л. Тираж 300. Заказ 4.