

ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВО-МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ И ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ SIROQUANT (НА ПРИМЕРЕ ИСКУССТВЕННЫХ СМЕСЕЙ)

© 2015 г. А. Д. Рянская, Ю. В. Шапова, Т. Я. Гуляева, О. Л. Галахова,
В. Г. Петрищева, Н. П. Горбунова, Л. А. Татарина

ВВЕДЕНИЕ

Изучение вещественного состава коллекторов нефти и газа – пористых горных пород, способных вмещать жидкие/газообразные углеводороды и отдавать их в процессе извлечения, – важная часть аналитических исследований в целях разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений. Одной из задач лабораторных исследований керн является количественное определение фазово-минерального состава пород в зависимости от глубины залегания. Как правило, коллекторы представлены алевролитами, песчаниками, глинистыми и карбонатными породами [7, 9]. Отложения баженовской свиты в Западной Сибири представлены четырьмя основными типами пород (см., например, обзор [3]): кремнистыми разновидностями, обогащенными кремнистым биогенным материалом; карбонатными породами, представленными плотными, часто мелкозернистыми известняками сложного состава, слабобитуминозными мергелями и доломитами с низким содержанием органического вещества и примесью марганца; массивными битуминозными слабоалевритистыми аргиллитами с высоким содержанием кремнезема и органического вещества; листоватыми аргиллитами, представленными переслаиванием тонкоотмученных битуминозных аргиллитов с микрослойками органического вещества и алевритистых аргиллитов. Минеральный состав пород баженовской свиты характеризуется глинистыми минералами (25–30%), кремнеземом (35–60%), карбонатными минералами (8–12%), твердым органическим веществом – керогеном (10–20%), пиритом (в среднем 6–8%, может достигать 15–30%) [3]. В [10] приведен следующий состав нефтеносного сланца баженовской свиты: органическая часть – 14.61% (в том числе жидкие углеводороды 2.68%, кероген – 11.93%), вода – 0.37%, минеральная часть – 85.02% (в том числе кремнезем – 39.60%, кальцит – 10.30%, доломит – 2.30%, полевой шпат – 2.80%, пирит – 4.80%, монтмориллонит – 4.00%, гидрослюда – 14.30%, каолинит – 3.70%, клинохлор – 1.40%).

Количественный фазовый анализ многокомпонентных горных пород, содержащих глинистые высокодисперсные минералы и аморфное вещество, является непростой задачей и в современных работах проводится с привлечением комплекса физических и химических методов, дополняющих и/или параллельных друг другу. Содержание органического вещества в керне определяют, как правило, методом пиролиза Rock-EVAL [11]. Минеральный состав наиболее корректно может быть определен с помощью полнопрофильного рентгенофазового анализа в совокупности с результатами рентгенофлуоресцентного элементного анализа, термического анализа, и, в ряде случаев, дополнительных данных (инфракрасной, рамановской спектроскопии, электронно-микроскопического анализа шлифов, и др.) [12, 14, 16, 17]. Как правило, содержание и парциальный состав глинистых минералов (каолинит, смектит, иллит, смешанно-слоистые минералы, клинохлор) в породе дополнительно уточняют с использованием выделенных и ориентированных препаратов глинистой фракции в воздушно-сухом, насыщенном специальными жидкостями и термически обработанном состоянии (см., например, [13]).

Полнопрофильный рентгенофазовый анализ по Ритвельду основан на компьютерной подгонке расчетных рентгеновских дифрактограмм смесей к экспериментальным на базе минимизации отклонения “расчет – эксперимент” при варьировании набора переменных (см., например, [15]). Входящими экспериментальными данными в этом случае служит профиль дифрактограммы – набор зарегистрированных интенсивностей $I_{\text{эксп}}$ в зависимости от величины дифракционного угла 2θ . Общее выражение для угловой зависимости интенсивности в теоретической модели $I_{\text{теор}}$ следующее:

$$I_{\text{теор}}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} P_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta),$$

где интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к рефлексам (обозначает-

Таблица 1. Состав искусственных смесей (мас.%)

Компонент	Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3
Альбит	7	5	3
Кварц	20	12	35
Доломит	5	3	4
Кальцит	45	5	15
Пирит	3	10	6
Каолинит	5	35	15
Клинохлор	5	3	7
Иллит	10	27	15

мых индексами Миллера h, k, l одной или нескольких фаз (в приведенной формуле – одной фазы). Интенсивность каждого структурного рефлекса связана с кристаллической структурой соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости p_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , описывающим упорядочение кристаллитов данной фазы в образце. Рефлекс на дифрактограмме обычно имеет вид размазанной дельта-функции, обычно моделируемой профильными функциями $P_{hkl}(2\theta_{hkl}-2\theta)$. В качестве таких функций используются функции Лоренца и Гаусса, или “смешанные” функции (псевдо-Войт или Пирсон VII). Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене **LPG** (**L**orentz-factor + **P**olarization + **G**eometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента/геометрии съемки. Общий множитель k (в случае нескольких фаз – набор таких множителей $\{k_i\}$, по одному для каждой фазы i) служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал. При наличии в смеси нескольких фаз из величин этих множителей можно определить массовые доли w_i фаз в смеси.

Возможно варьирование переменных как общего профиля дифрактограммы, так и индивидуальных компонентов, в том числе параметров фона, постоянных элементарной ячейки и параметров формы рефлексов отдельных фаз ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), характеристик степени текстурирования образца, значений массовых долей отдельных фаз. Как правило, подгонку выполняют в два этапа: на первом этапе расчет дифрактограмм смесей и минимизацию проводят на основе фиксированных структурных параметров компонентов смеси, пользуясь базами данных; на втором этапе возможно уточнение структурных характеристик отдельных фаз (см., например, [1, 12, 15]). Качество минимизации отклонения оценивают как по виду разностной дифрактограммы, так и по значениям профильного фактора недостоверности (R-фактора) и параметра χ^2 , зависящего от суммарной разности между теоретическим и экспериментальным профилями и от количества уточняемых параметров/числа рефлексов на дифрактограмме. Одним

из наиболее мощных современных программных продуктов, реализующих метод Ритвельда для фазового анализа, является программа **SiroQuant** (**S**ietronics, Австралия) [11].

Критерием правильности результатов полнопрофильного рентгенодифракционного анализа обычно служит соответствие элементного состава проб, рассчитанного по их фазовому составу, элементному составу, определенному рентгенофлуоресцентным методом [12, 16, 17]. В случае систематических расхождений двух методов для партии сходных проб процедуру подгонки профиля корректируют. Дополнительно используются данные других независимых методов.

Цель работы – отработка методики полнопрофильного рентгенодифракционного анализа по Ритвельду (дифрактометр SHIMADZU XRD-7000, программа **SiroQuant**) для определения фазового состава искусственных минеральных смесей, близких по составу к породам-коллекторам нефти месторождений Западной Сибири, с привлечением дополнительных методов рентгенофлуоресцентного и термического анализа и определение метрологических характеристик правильности и воспроизводимости результатов фазового анализа.

Объекты анализа – искусственные смеси № 1–3, близкие по минеральному составу к породам-коллекторам нефти месторождений Западной Сибири (табл. 1). Содержание фаз в смесях было выбрано с учетом данных о вариациях минерального состава в природных образцах керна, исследованных в лаборатории ФХМИ в ходе выполнения прикладных работ. Исходя из методических целей, смеси были изготовлены существенно различающимися по содержанию карбонатов (высокое содержание в смеси № 1), глинистых минералов (высокое содержание в смеси № 2) и кварца (высокое содержание в смеси № 3), т. е. не соответствовали точно составам реальных образцов керна. В качестве компонентов использованы монофракции природных минералов – альбита (Саткинское месторождение), кварца (СОП 16360–101–83), доломита (Саткинское месторождение), кальцита (Саткинское месторождение), пирита (Березовское месторождение), каолинита (Аркалыкское месторождение), клинохлора (Кусимское месторождение), иллита (Токайские горы). Органическое вещество в состав смесей не включали. Монофракции были предварительно измельчены в ступке; затем, с помощью автоматического истирателя, было проведено смешивание монофракций и доизмельчение полученных смесей. Размер частиц в смесях не более 50 мкм.

Навеска пробы для измерения составляла около 2 г; образцы имели диаметр 25 мм, толщину – не более 2.5 мм. При подготовке проб обеспечивали плоскую и строго параллельную каемке кюветы поверхность образца, избегая по возможности

возникновения нежелательной текстуры по граням кристаллитов за счет прессования.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Съемки рентгеновских дифрактограмм выполняли на дифрактометре XRD-7000, SHIMADZU; излучение Cu K α , угловой размер отклоняющей щели DS 1°, рассеивающей щели SS 1°, приемной щели RS 0.3 мм, напряжение на трубке 40 кВ, ток 30 мА. Для повышения интенсивности и разрешения дифрактограмм регистрацию проводили на скорости 0.1°/мин (съемка одной пробы около 12 ч). Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проводили по основным рефлексам с использованием базы данных Powder Diffraction File-2 по методике [5]. Для количественного полнопрофильного анализа применяли лицензионную программу SiroQuant (Sietronics, Австралия).

В качестве дополнительных методов были использованы термический анализ – ТА (термический анализатор Diamond, Perkin Elmer, аттестованная методика полуколичественного определения фазового состава горных пород [6]) и рентгенофлуоресцентный анализ – РФА (спектрометры СРМ-35 и XRF-1800, SHIMADZU, аттестованная методика выполнения измерений массовой доли химических элементов и их оксидов в горных породах [4]).

Рентгеновские дифрактограммы монофракций и искусственных смесей: предварительный качественный анализ

Прежде чем приступить к количественному фазовому анализу, выполняли качественный фазовый анализ монофракций (рис. 1) и искусственных смесей (рис. 2).

Расшифровку дифрактограмм монофракций проводили для того, чтобы предварительно охарактеризовать компоненты смесей и убедиться в отсутствии в них посторонних фаз. Из рис. 1 видно, что компоненты смесей не содержат посторонних фаз в регистрируемых концентрациях, исключение составляет кальцит, в котором наблюдается примесь кварца. По данным РФА, каолинит содержит микропримесь титана, что свидетельствует о присутствии, вероятно, рутила или анатаза, которые не регистрируются методом рентгеновской дифракции из-за малого содержания.

Идентификация фаз в искусственных смесях (см. рис. 2) показывает, что все индивидуальные компоненты смесей выявляются на дифрактограммах, в том числе при низких концентрациях: от 3 мас. % для альбита (смесь № 3), доломита (№ 2), пирита (№ 1), клинохлора (№ 2); от 5% кальцита (№ 2), каолинита (№ 1). Таким образом, продемонстрирована возможность обнаружения индивиду-

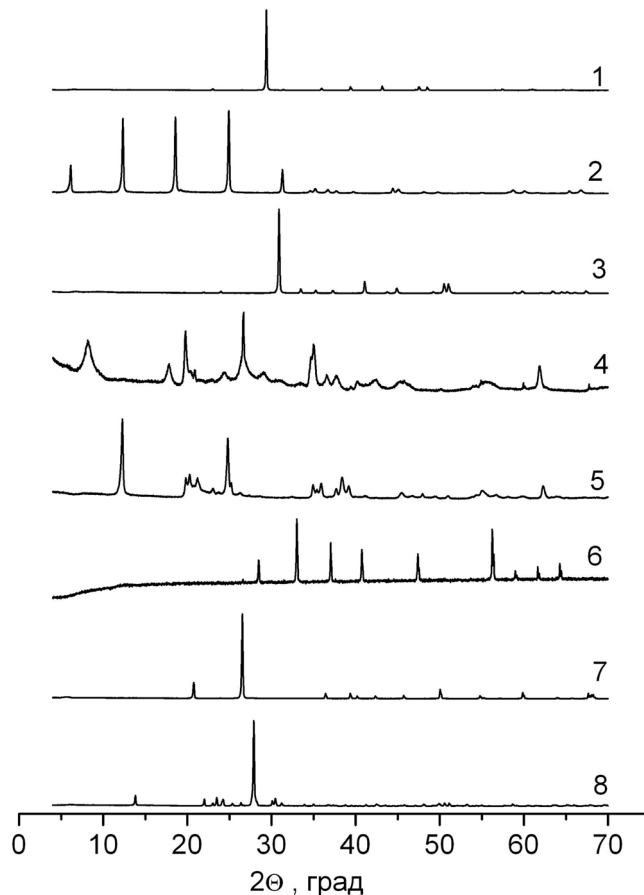


Рис. 1. Дифрактограммы монофракций природных минералов альбита (1), кварца (2), доломита (3), кальцита (4), пирита (5), каолинита (6), клинохлора (7), иллита (8).

альных компонентов, в том числе глинистых минералов – клинохлора и каолинита, при содержаниях от 3–5% в смесях.

Термический анализ: количественные оценки содержания термоактивных фаз

Результаты термического анализа смесей приведены на рис. 3; количественные оценки содержания фаз, выполненные в соответствии с [2, 8], и их отклонения от известных значений приведены в табл. 2.

Содержание кварца в смесях определяли по экзопику на кривой ДТА при температуре 575.02°С (при охлаждении), что соответствует фазовому переходу β - α кварца и не имеет наложений от других фаз. Содержание кварца в смеси с погрешностью <5% определяется на основании энтальпии фазового перехода, пропорциональной площади пика, и известной энтальпии фазового перехода чистого кварца. Содержание пирита рассчитывали по убыли массы смесей в диапазоне температур 221–524°С с учетом известного значения 35% убы-

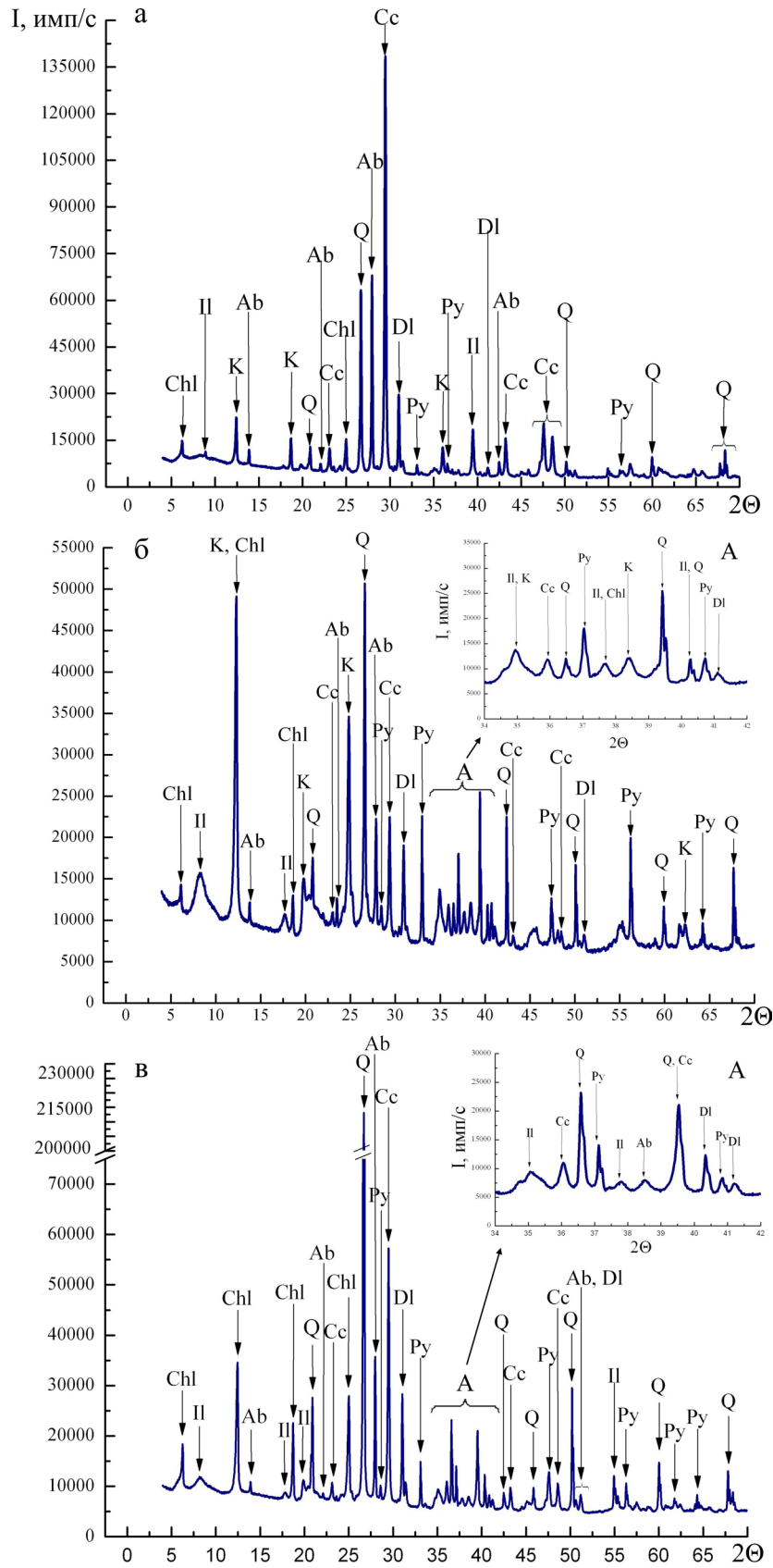


Рис. 2. Дифрактограммы искусственных смесей № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в).

Ab – альбит, Q – кварц, DI – доломит, Cc – кальцит, Py – пирит, K – каолинит, Chl – клинохлор, II – иллит.

Таблица 2. Содержание фаз в смесях по данным ТА и отклонения найденных значений от известных

Компонент	Смесь № 1			Смесь № 2			Смесь № 3		
	Найденное значение*, мас. %	Абс. отклон.**, %	Отн. отклон.***, %	Найденное значение*, мас. %	Абс. отклон.**, %	Отн. отклон.***, %	Найденное значение*, мас. %	Абс. отклон.**, %	Отн. отклон.***, %
Альбит	Инертен.	–	–	Инертен.	–	–	Инертен.	–	–
Кварц	15–20	2.5	14	10–11	1.5	14	30–35	2.5	8
Доломит	45–46	4.5	9	7	1	14	17	2	12
Кальцит									
Пирит	2–3	0.5	20	–	–	–	6	0	0
Каолинит	5	0	0	–	–	–	7	8	14
Клинохлор	12	2	25	–	–	–	9	2	22
Иллит				–	–	–	20	5	25

* Разброс значений, соответствующий неопределенности метода ТА для отдельных фаз.

** Абсолютное отклонение среднего по ТА-данным от известного значения содержания компонента в смеси.

*** Относительное отклонение найдено нормированием абсолютного отклонения по известному содержанию фазы в смеси.

ли массы чистого пирита. Этот прием можно применять, когда содержание пирита в образце менее 2–3%, но при этом необходимо учитывать содержание серы по РФА. При больших содержаниях пирита его количество вычисляют по сере (РФА). Кальцит и доломит определяли суммарно по убыли массы смеси в диапазоне температур 666–1100°C, сопровождаемой эндоэффектом на кривой ДТА при разрушении данных минералов с выделением CO₂. При этом предполагалось, что суммарная убыль массы кальцита и доломита составляет 46% (44% для чистого кальцита и 48% для доломита).

Определение содержания глинистых минералов затруднено близостью температур их преобразования при нагреве. Содержание каолинита (не менее 5%) устанавливали по экзоэффекту при температуре 938–939°C, связанному с образованием нового кристаллического вещества из продуктов разрушения каолинита. Для оценки содержания клинохлора и иллита рассматривали диапазон температур 524–666°C, в котором происходит преобразование всех глинистых минералов, включая каолинит. Согласно [2], убыль массы чистого каолинита в данном диапазоне температур составляет 14%. Используя примерные оценки содержания каолинита по экзоэффекту при 938–939°C, рассчитывали потери массы клинохлора и иллита. Исходя из данных [2], согласно которым потери массы чистого клинохлора составляют 11.5%, чистого иллита – 5.5%, предполагая среднее значение суммарной убыли массы клинохлора и иллита равным 8.5%, рассчитывали суммарное содержание клинохлора и иллита. Также количество иллита можно приблизительно определить, зная содержание K₂O (по РФА), учитывая, что в чистых образцах содержится 6–8% K₂O. Отметим, что в случае высокого содержания глинистых минералов (особенно иллита), пирита и кварца (см. рис. 3б) описанные выше приблизительные оценки содержания глинистых минералов невозможны, так как в диапазоне температур 930–1100°C наблюдаются

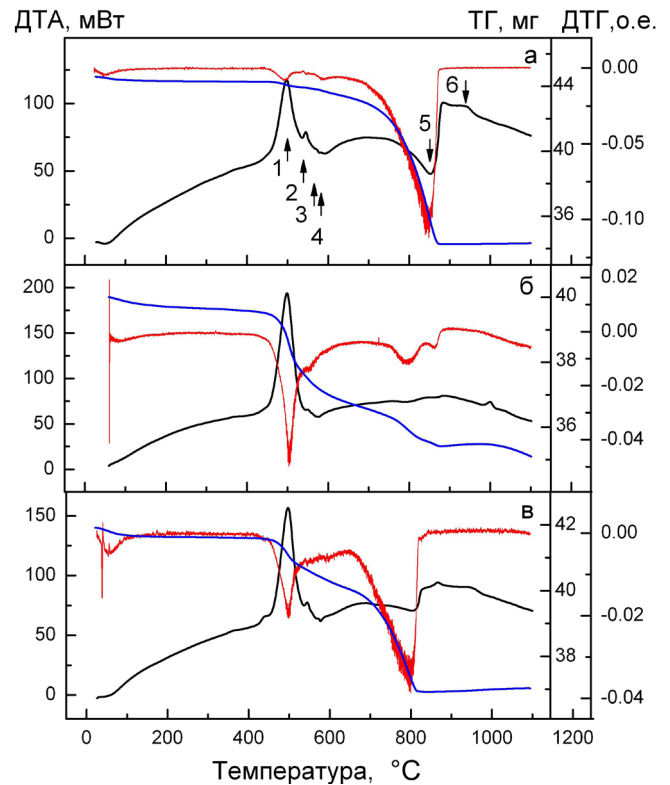


Рис. 3. Кривые ДТА (черные линии), ТГ (синие линии) и ДТГ (красные линии) искусственных смесей № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в).

Стрелками на кривых ДТА смеси № 1 обозначены термические эффекты (в соответствии с [2, 8]): 1, 2 – экзопики, связанные с разложением пирита, 3 – фазовый α - β -переход кварца; 4 – эндопик, связанный с дегидратацией глинистых минералов, 5 – эндопик диссоциации кальцита, 6 – экзопик, связанный с кристаллизацией аморфных продуктов разложения каолинита.

эффекты твердофазного взаимодействия продуктов разложения пирита, иллита, клинохлора, каолинита и кварца [2]. Поэтому содержания пирита, иллита,

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки компонентов искусственных смесей до (из базы данных Siroquant) и после уточнения

Компонент	Параметр элементарной ячейки	Значение параметра (a, b, c – Å; α, β, γ – °)			
		Из базы данных Siroquant*)	После уточнения в смесях		
			Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3
Кварц	a	4.9124	4.9103	4.9205	4.9154
	c	5.4039	5.3997	5.3900	5.4002
Альбит	a	8.1370	8.1384	8.1377	8.1392
	b	12.7850	12.7815	12.7833	12.7825
	c	7.1583	7.1529	7.1536	7.1548
	α	94.2600	94.2000	94.2200	94.2100
	β	116.6000	116.5800	116.5800	116.5900
Доломит	γ	87.7100	87.7500	87.7400	87.7400
	a	4.8092	4.8050	4.8067	4.8053
	c	16.0200	15.9984	16.0000	15.9992
Кальцит	a	4.9910	4.9866	4.9901	4.9874
	c	16.9720	17.0481	16.9801	17.0495
Пирит	a	5.4179	5.4141	5.4151	5.4183
	a	5.1497	5.1573	5.1535	5.1548
Каолинит	b	8.9351	8.9168	8.9220	8.9199
	c	7.3855	7.3926	7.3878	7.3920
	α	91.9300	91.8100	91.8400	91.7900
	β	105.0400	104.4700	105.0100	105.0100
	γ	89.7900	89.8800	89.7800	89.8700
	a	5.3470	5.2567	5.3475	5.2786
	b	9.2630	9.2664	9.2653	9.2658
Клинохлор	c	14.2500	14.3446	14.3112	14.302
	β	97.2000	96.9600	96.9000	97.1000
	a	5.2040	5.1560	5.1532	5.1987
	b	8.9500	9.0130	8.9956	9.0002
Иллит	c	10.1800	10.0050	10.1743	10.1380
	β	101.6800	99.6300	100.0100	99.9300

клинохлора и каолинита в смеси № 2 не определены, на кривой охлаждения ДТА экзопик кварца часто отсутствует.

Для большинства фаз абсолютные отклонения средних значений от известных находятся в пределах неопределенности метода ТА, что характеризует его как надежный и удобный метод характеристики фазового состава сложных смесей. К его недостаткам относится невозможность определения содержания термостойких фаз, необходимость внесения априорных предположений о соотношении глинистых минералов при их оценке, невозможность определений при высоких содержаниях глин и пирита. Таким образом, метод ТА целесообразно использовать в методике количественного фазового анализа природных образцов для получения первичной полуквантитативной информации о содержании карбонатов, кремнезема, глинистых минералов и пирита.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм смесей по программе SiroQuant

Полнопрофильный анализ дифрактограмм смесей проводили в два этапа. На первом этапе выполняли расчеты с использованием структурных параметров индивидуальных фаз, взятых из базы дан-

ных программы SiroQuant. В качестве стартовых были взяты структурные параметры минералов из (табл. 3), одинаковые для всех смесей. Фон аппроксимировали полиномиальной функцией от угла; в процессе оптимизация функция фона получена близкой для всех фаз. Параметр текстуры, характеризующий преимущественную ориентировку образца, варьировали в пределах 0.7–1.1 и получили значение, близкое для всех смесей. На втором этапе для улучшения сходимости расчета и эксперимента проводили уточнение параметров решетки отдельных фаз. В первую очередь уточняли параметры элементарной ячейки для основных фаз, затем постепенно параметры фаз с низким содержанием, а также контролировали параметр преимущественной ориентации. При этом на каждой стадии итерации уточнялся параметр фона и сдвиг нуля. Сравнение параметров элементарной ячейки минеральных фаз, полученных в результате подгонки, с параметрами фаз из базы данных показывает их малые различия (см. табл. 3), что свидетельствует об адекватности расчетной процедуры. Более сильный разброс параметров элементарной ячейки для глинистых минералов может быть связан с вариациями дисперсности глин в разных пробах, с их неконтролируемым текстурированием при пробопод-

готовке. Структурные параметры каолинита, представленные в базе данных программы, не удовлетворяют реальным параметрам каолинита, содержащегося в смеси. В связи с этим предварительно выполнили уточнение структурных параметров монофракции применяемого в смесях каолинита, полученные структурные параметры каолинита использовали в дальнейшем в качестве стартовых.

Результаты процедуры подгонки полного профиля дифрактограмм приведены на рис. 4. Из разностных кривых видно, что для всех смесей получены удовлетворительные результаты подгонки. Рассчитанные значения χ^2 и R составляют соответственно 1.79, 1.99 и 1.97 и 3.52, 3.81 и 3.69 в смесях № 1, № 2 и № 3, что отвечает удовлетворительной схожести расчета и эксперимента [1].

Результаты определения фазового состава смесей показаны на рис. 5 и в табл. 4. Сравнение с известным фазовым составом (см. рис. 5а) демонстрирует хорошее согласие найденных и известных значений массовых долей фаз. Из табл. 4 видно, что точность определения содержания фаз, характеризуемая относительным отклонением найденных значений от известных, составила для неглинистых минералов 0.0–5.2%, для глинистых – 0.0–3.3%. Воспроизводимость результатов, характеризуемая относительным отклонением параллельных определений (включающих повторную пробоподготовку, измерение и полнопрофильный анализ полученных дифрактограмм) от средних значений в условиях повторяемости, составила 0.0–0.7% для всех индивидуальных фаз. Достигнутые на искусственных смесях показатели правильности и воспроизводимости соответствуют современному уровню анализа сложных смесей [14].

Сопоставление результатов количественного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов смесей

На практике количественный фазовый анализ геологических проб следует проводить с учетом сопоставления полученных данных с результатами РФА, так как “истинный” фазовый состав образцов неизвестен. Такое сопоставление позволяет скорректировать методику полнопрофильного анализа, уточнить содержание фаз с несогласующимися составами [12, 14]. Для примера нами выполнено сопоставление содержания C_i оксидов в смесях № 1–3 (см. рис. 5б). Значения C_i получали из данных полнопрофильного рентгенофазового анализа путем формализованного пересчета массовых долей индивидуальных фаз в программе Siroquant. Пересчет осуществляли в соответствии с химическими формулами фаз, выбранных в качестве стартовых: альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, кварц SiO_2 , кальцит CaCO_3 , пирит FeS_2 , каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, клинохлор $\text{Fe}_{3.4}\text{Mg}_{1.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{2.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{18}\text{H}_8$, иллит $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$.

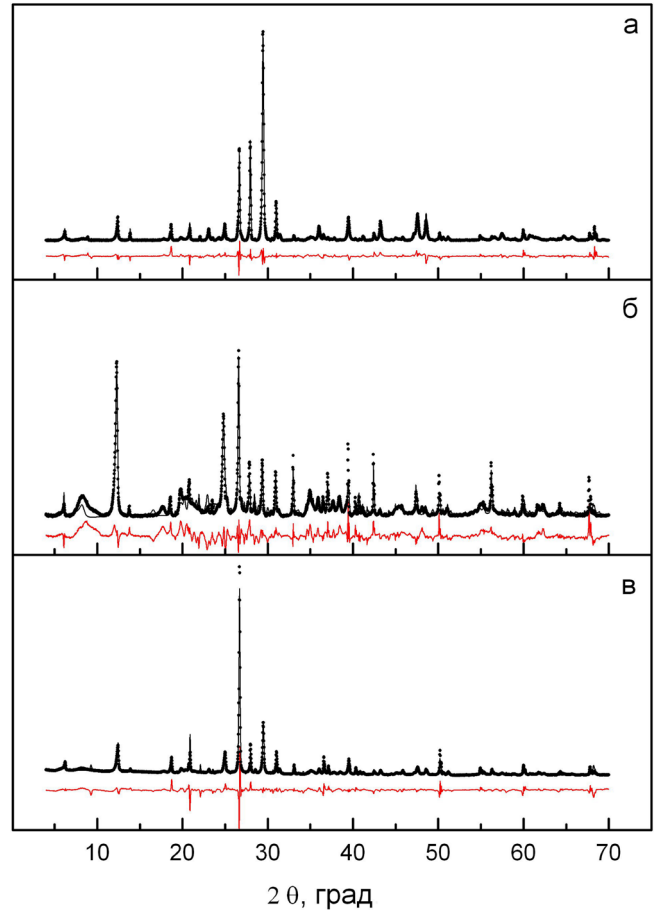


Рис. 4. Результаты подгонки дифракционного профиля смесей № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в).

Точки – экспериментальные дифрактограммы, черные линии – расчет Siroquant, красные линии – разность расчета и эксперимента.

Относительные отклонения содержания оксидов от данных РФА составили от 0.17 до 4.41% для смеси № 1, от 0.15 до 8.49% для смеси № 2, от 0.07 до 10.25% для смеси № 3. Наибольшее расхождение во всех смесях наблюдается для SiO_2 , вероятно, за счет его вхождения в состав большинства монофракций. Причиной подобных расхождений в методе полнопрофильного анализа обычно является несоответствие химических формул фаз, использованных при формализованном пересчете в оксиды, реальному химическому составу монофракций. Например, химическая формула “стартового” клинохлора соответствует содержанию в нем основных оксидов 7.90 мас. % MgO , 19.98 мас. % Al_2O_3 , 24.45 мас. % SiO_2 , 40.92 мас. % Fe_2O_3 . Однако определенный нами методом РФА химический состав монофракции клинохлора (Кусимское месторождение) показал 33.59 мас. % MgO , 14.2 мас. % Al_2O_3 , 34.54 мас. % SiO_2 , а также 0.01 мас. % K_2O , 0.24 мас. % CaO , 0.07 мас. % TiO_2 , 0.03 мас. % V , 0.054 мас. % Cr , 3.35 мас. % Fe_2O_3 , 0.015 мас. %

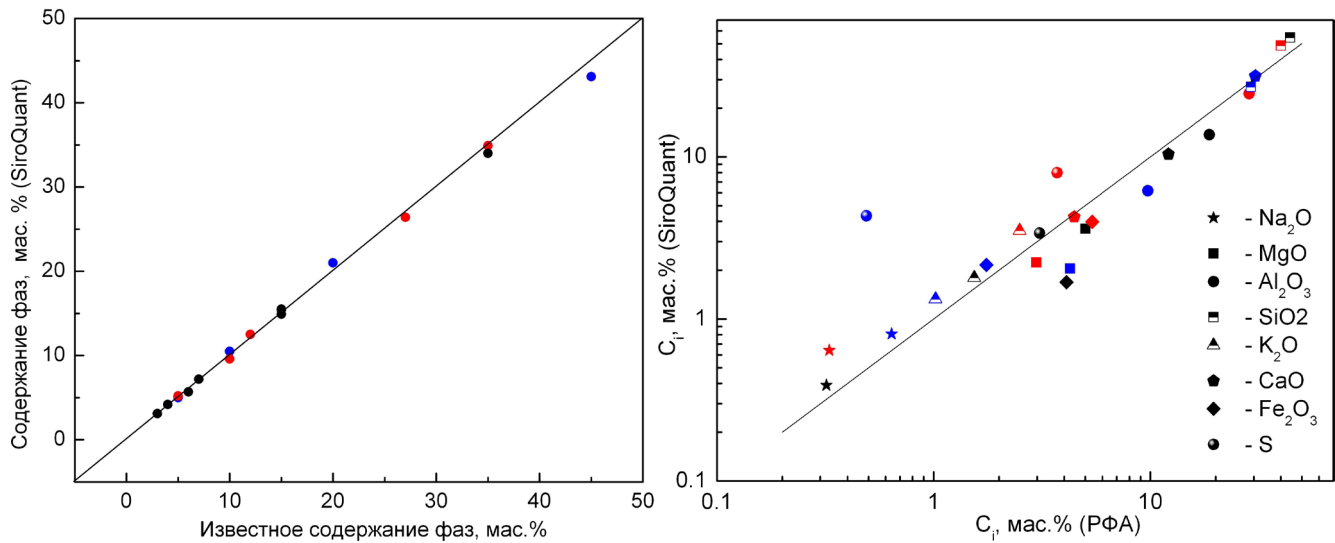


Рис. 5. Сопоставление результатов полнопрофильного анализа искусственных смесей с их известным фазовым составом (а) и данными РФА (б).

Смесь № 1 – синие, смесь № 2 – красные, смесь № 3 – черные символы.

Таблица 4. Результаты полнопрофильного рентгенодифракционного фазового анализа смесей

Компонент	Смесь № 1						Смесь № 2			Смесь № 3		
	Найденное значение				Абс. отклон.**, %	Отн. отклон. от известн. знач.***, %	Найденное значение, мас. %	Абс. отклон.**, %	Отн. отклон.***, %	Найденное значение, мас. %	Абс. отклон.**, %	Отн. отклон.***, %
	Первое определение, мас. %	Второе определение, мас. %	Среднее значение, мас. %	Отн. отклон. от средн. зн.*, %								
Альбит	7.3	7.1	7.2	0.1	0.2	2.8	5.2	0.2	4.0	3.1	0.1	3.3
Кварц	21	21	21	0	1	5.0	12.5	0.5	4.2	34.0	1.0	2.9
Доломит	5.1	4.9	5	0.1	0	0.0	3.1	0.1	3.3	4.2	0.2	5.0
Кальцит	43.1	43.1	43.1	0	1.9	4.4	5.2	0.2	4.0	15.5	0.5	3.3
Пирит	3.0	3.2	3.1	0.1	0.1	3.3	9.6	0.4	4.2	5.7	0.3	5.2
Каолинит	5.1	5.1	5.1	0	0.1	2.0	34.9	0.1	0.3	14.9	0.1	0.7
Клинохлор	5	5	5	0	0	0.0	3.1	0.1	3.3	7.2	0.2	2.9
Иллит	10.4	10.6	10.5	0.1	0.5	5.0	26.4	0.6	2.3	15.4	0.4	2.7

* Относительное отклонение результатов параллельных определений от среднего значения, характеризующее воспроизводимость.
 ** Абсолютное отклонение найденного (для смеси № 1 – среднего) значения от известного содержания фазы в смеси.
 *** Относительное отклонение получено нормированием абсолютного отклонения по известному содержанию фазы в смеси; данный параметр характеризует точность (правильность) результатов.

MnO. Таким образом, клинохлор в данном случае обеспечивает занижение результатов полнопрофильного анализа по оксидам магния, кремния и завышение по оксидам железа, алюминия относительно РФА. Аналогичная ситуация может иметь место и для других минералов.

В случае искусственных смесей данная проблема может быть разрешена путем предварительного измерения химического состава всех монофракций методом РФА и рентгенодифракционного уточнения их структуры с последующим использованием этих данных в качестве “стартовых”, однако для природных образцов такой путь чаще всего невозможен. Поэтому для получения предварительной информации о химическом составе и структуре ин-

дивидуальных фаз часто используют локальные методы: электронно-зондовый микроанализ шлифов, рамановскую и инфракрасную спектроскопию и др. [12, 14, 16, 17]. Применяют подход последовательных приближений, состоящий в постепенном уточнении состава и структуры фаз; такой “итерационный подход” особенно перспективен при анализе больших партий однотипных проб.

ВЫВОДЫ

На примере искусственных минеральных смесей, близких по составу к породам-коллекторам нефти месторождений Западной Сибири, отработана методика полнопрофильного рентгенодиф-

рационного анализа по Ритвельду (дифрактометр SHIMADZU XRD-7000, программа SiroQuant) для определения фазового состава с привлечением дополнительных методов рентгенофлуоресцентного и термического анализа. Параметр точности определения содержания фаз (относительное отклонение найденных значений от известных) составил 0.0–5.2% для неглинистых и 0.0–3.3% для глинистых минералов. Параметр воспроизводимости результатов (относительное отклонение параллельных определений от средних значений) составил 0.0–0.7% для всех индивидуальных фаз. Достигнутые на искусственных смесях показатели правильности и воспроизводимости определения фаз соответствуют современному уровню анализа сложных смесей.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемов Н.А., Чижов П.С.* Практическое руководство по выполнению рентгенофазового анализа минералов с использованием программных комплексов Crystallographika search-match и Siroquant. М.: МГУ, 2009. 52 с.
2. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н. и др.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
3. *Кузьмин Ю.А., Судат Н.В.* Особенности геологического строения, оценки и учета в госбалансе запасов углеводородов в отложениях Баженовской свиты месторождений Ханты-Мансийского автономного округа-Югры // Вестн. недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. 2011. № 24.
4. МВИ 88-16360-114-2014. Породы горные и минералы. Методика выполнения измерений массовой доли химических элементов и их оксидов методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре рентгеновском многоканальном СРМ-35. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2014. 25 с.
5. МИ № 88-16360-119-01.00076-2011. Горные породы и минералы. Идентификация фазового состава с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы “Shimadzu”. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 9 с.
6. НСОММИ № 33. Термический анализ на термоанализаторе дериватографе. 2009. 13 с.
7. *Туаб Д., Доналдсон Э.Ч.* Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов / Под ред. В.И. Петерсилье, Г.А. Былевского. 2-е изд. М.: Премиум Инжиниринг, 2011. 838 с.
8. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М: Мир, 1978. 527 с.
9. *Ханин А.А.* Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение. М.: Недра, 1969. 368 с.
10. *Чирков В.Л., Сонич В.П.* Степень геологической изученности баженовской свиты территории деятельности ОАО “Сургутнефтегаз”. 2010. <http://www.ncintech.ru/files/28-09-2010/1-prsnt-chirkov.pdf>
11. *Behar F., Beaumont V., De B. Penteadó H.L.* Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil & Gas Science and Technology // Rev. IFP. 2001. V. 56, No. 2. P. 111–134.
12. *Bish D.L., Plotze M.* X-ray powder diffraction with emphasis on qualitative and quantitative analysis in industrial mineralogy // EMU notes in mineralogy. V. 9. Advances in the characterization of industrial minerals / Ed. G.E. Christidis. L.: EMU and MSGB, 2011. P. 35–76.
13. *Moore D.M., Reynolds R.C., Jr.* X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press, 1997. 332 с.
14. *Raven M.D., Self P.G.* Accuracy in quantitative phase analysis of complex mineral assemblages: A decade of Reynolds Cup round robins. 2013. http://www.nist.gov/mml/upload/6-2_MRaven_APD_IV.pdf
15. *Taylor J.C.* Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications. Canberra, Australia: Sietronics Pty Limited, 2004.
16. *Ufer K., Stanjek H., Roth G., Dohrmann R., Kleenberger R., Kaufhold S.* Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method // Clays Clay Miner. 2008. V. 56. P. 272–282.
17. *Zeelmaekers E., Honty M., Derkowski A., De Craen M., Vandenberghe N., Van Geet M.* A new and improved methodology for qualitative mineralogical analysis of boom clay // Clays Clay Miner. 2010. V. 60, No. 2. P. 212–215.