

УДК 549.08; 622.276.5:550.064.45

ИЗМЕРЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КВАРЦА ДЛЯ БЕЗЭТАЛОННОЙ ЭКСПРЕССНОЙ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЙ МИНЕРАЛОВ

А.В. Песков, В.А. Ольховская

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Приведены результаты определения степени совершенства кристаллического строения минералов из группы кварца количественным рентгенографическим методом. Получены индексы кристалличности, коррелирующие со степенью совершенства, установлена их связь со структурными дифракционными параметрами. Рассчитаны корундовые числа для образцов кварца различного генезиса с целью оперативного уточнения минералогического состава нефтесодержащих пород и механических примесей в продукции скважин.

Ключевые слова: *дифракционный пик, интенсивность, метод внутреннего стандарта, корундовое число, индекс кристалличности.*

Введение

Количественный анализ породообразующих минералов остается актуальной задачей, в частности при изучении пород, аккумулирующих нефть и газ, а также механических примесей, осложняющих добычу углеводородного сырья. Точный количественный анализ минералов можно проводить методом Ритвельда, который предполагает использование специальных программ и требует значительных затрат времени на эксперимент. В ряде случаев для практических целей более удобен экспрессный рентгенографический анализ, применявшийся, в частности, при изучении терригенных пород – фрагментов механических примесей, выделенных из продукции нефтяных скважин [1]. Результаты были получены в процессе исследования более ста искусственных бинарных и многокомпонентных смесей кварца, каолинита, кальцита, доломита, альбита, пирита. В качестве внутреннего стандарта в экспериментах использовался кварц.

Кварцевые песчаники относятся к наиболее распространенному типу коллекторов месторождений нефти Урало-Поволжья и других регионов России, на территории которых ведется добыча углеводородного сырья. Экспрессный рентгенографический анализ и метод внутреннего стандарта могут применяться для определения содержания кварца, преобладающего в составе песчаников, а также присутствующего в терригенной части нефтенасыщенных карбонатных коллекторов. При обработке результатов измерений используется следующая система уравнений:

Александр Владимирович Песков (к.г.-м.н.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Валерия Александровна Ольховская (к.т.н.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

$$\begin{cases} \frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{X_1}{X_2}, \\ \frac{I_{N-1}}{I_N} = \frac{K_{N-1}}{K_N} \cdot \frac{X_{N-1}}{X_N}, \\ \sum_{i=1}^N X_i = 1, \end{cases} \quad (1)$$

где X – концентрации определяемых фаз;
 I – интенсивности аналитических пиков определяемых фаз;
 K – пересчетные коэффициенты;
 N – количество фаз.

Измеряя отношение интенсивностей аналитических линий каждой фазы и фазы, принятой за стандартную, а также определяя постоянные коэффициенты на двойных смесях, по формулам (1) находят содержание всех минералов. Если в качестве внутреннего стандарта используется корунд, то для определения количества кварца ориентируются на карточки образцов кварца из картотеки PDF, где корундовое число – отношение интенсивности самого сильного пика кварца к пику корунда – варьирует от 3,05 до 3,6. В работе [2] приводится значение корундового числа 4,7. Поэтому при выполнении анализа возникает проблема, обусловленная отсутствием четкого понимания того, какое значение коэффициента пропорциональности необходимо использовать. Кроме того, в песчаниках, сцементированных кремнистым цементом, который представлен халцедоном (скрытокристаллическим кварцем), корундовое число, вероятно, будет меняться.

Известно, что на интенсивность дифракционных пиков может влиять степень совершенства кристаллического строения минералов, и от этого будет зависеть точность определения минералогического состава экспрессным методом. В данной работе приведены результаты исследования образцов кварца разного генезиса, для которых определялся индекс кристалличности, выбранный в качестве характеристики дефектности кристаллического строения. Подсчет индекса кристалличности осуществлялся приближенным аппроксимационным методом по измеренным рентгенографическим параметрам. Наряду с индексами кристалличности, коррелирующими со степенью совершенства, представлены результаты определения корундовых чисел образцов кварца и диагностированы их изменения, также зависящие от степени совершенства.

Измерения и анализ результатов

Для определения индекса кристалличности, размера блоков когерентного рассеяния (бкр) и микроискажений были выбраны образцы горного хрусталя, волжского агата, мориона, халцедона, яшмы из сборов геолого-минералогического музея Самарского государственного технического университета и кварцевых песчаников из керна нефтяных скважин.

Образец халцедона был отделен от конкреции, состоящей из голубовато-серого халцедона и белого пористого кварца. Конкреции собирались в расположенном близ села Чекалино (Сергиевский район, Самарская область) карьере, в котором обнажены известняки и гипсы казанского яруса пермской системы. Халцедон установлен по шлифам в поляризованном свете.

Образец яшмы был отобран на Подгорненском месторождении (Борский район, Самарская область), где на берегу реки Кутулук вскрыты линзовидные

скопления в нижнем триасе галек кремнистых пород (кварцита, кварца, яшм, роговика, серпентенита, порфирита и др.), снесенные с Предуралья и Урала.

Два образца песчаника получены из керна, отобранного на Флёровской площади, расположенной в южной части Самарской области. Песчаник разно- и мелкозернистый, кварцевый с кремнистым, порово-базальным, базально-поровым, реже контактовым цементом. Кроме кварца в состав входят редкие акцессории – пирит и каолинит.

Образец мориона отобран в Шенталинском районе Самарской области.

Эксперименты проводились на электронном микроскопе JEOL JSM-6390A с разрешением до 3 нм. Полученные результаты обрабатывались с помощью пакета программ SmileShot™. Рентгеноструктурный анализ выполнен на установке Thermo scientific ARL XtrA.

Для исследования образцы дробились и растирались в дистиллированной воде в агатовой ступке до получения густой суспензии. Полученную массу помещали в кювету. Для повышения надежности усредненных результатов применялся метод квадратования и квартования. При расшифровке полученных результатов использовалась картотека PDF.

Индекс кристалличности определялся по следующей формуле [3]:

$$K_{н.к.} = 10 \cdot F \cdot a/b, \quad (2)$$

где $F = 1,23$ для используемого дифрактометра;

a – интенсивность дифракционного максимума, измеренная от вершины пика при $2\theta = 67.78^\circ$ до минимума в основании пика при $2\theta = 67.97^\circ$, на медном излучении;

b – интенсивность дифракционного максимума, измеренная от вершины пика при $2\theta = 67.78^\circ$ до минимума в основании пика при $2\theta = 67,3^\circ$.

Изображение пика схематично представлено на рис. 1, где по горизонтальной оси отложен угол дифракции 2θ (град.), по вертикальной – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей (в произв. ед.). То же характерно и для всех остальных приведенных дифрактограмм.

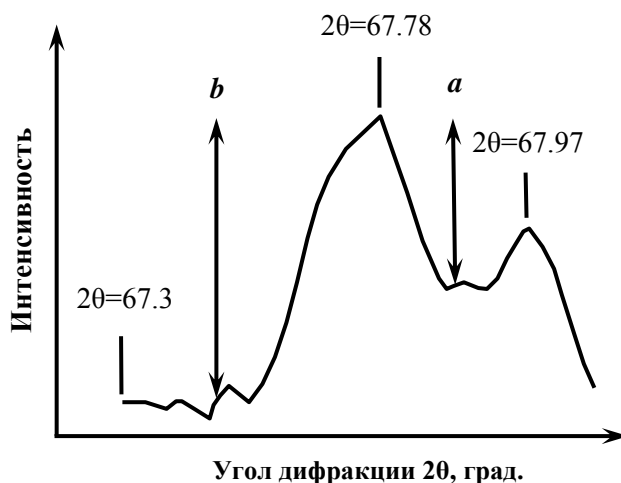


Рис. 1. Дублет пика 212 и параметры для определения индекса кристалличности

Хотя индекс кристалличности кварца не относится к фундаментальным параметрам и имеет относительное значение (от 10 до величин ≤ 1), некоторые исследователи его рассматривают как основную структурную характеристику кварца. До сих пор не установлена, хотя и очевидна, его количественная зависимость от структурных параметров, таких как размеры кристаллитов и деформаций решетки из-за дефектов и механических напряжений [3, 4].

В ходе исследований производилась съемка дифрактограмм образцов кварца на медном излучении с $5-50^\circ$ для фазового анализа со скоростью 1° в минуту. Для определения индекса кристалличности осуществлялась съемка квинтиплета в диапазоне от 67° до 69° при скорости сканирования детектора $0,25^\circ$ в минуту, для определения параметров совершенства кристаллического строения – съемка пиков $hkl = 101; 202$ также на скорости $0,25^\circ$ в минуту.

Дифрактограммы как результат рентгенографического анализа представлены на рис. 2–4. По дифрактограммам образцов кварца, зарегистрированным в диапазоне от 67° до 69° , установлен набор дифракционных максимумов с $2\theta = 67,78^\circ \dots 67,97^\circ \dots 68,13^\circ \dots 68,31^\circ \dots 67,78^\circ$ с $hkl = 212; 203; 301$.

Спектрограммы образцов, полученные методом энергодисперсионного анализа (ЭДА), приведены на рис. 5. В образцах помимо основных элементов Si и O выявлены второстепенные: Fe, Ca, Mg, Al. К примеру, в образце мориона Акс-04 обнаружены: Fe – 21,6 %; Ca – 3,1 %; Al – 1,4 %; Mg – 0,4 % (см. рис. 5, а). По набору пиков дифрактограммы в образце кроме основного компонента кварца идентифицированы гетит и кальцит. Присутствие Al, вероятно, обусловлено примесью глины с содержанием менее 1 %, то есть ниже порога чувствительности рентгенографического анализа. В образце волжского агата (см. рис. 5, в) обнаружено незначительное содержание кальция и магния. Пик на дифрактограмме $d = 2,89$ анг. (см. рис. 2, а) указывает на присутствие следа доломита.

Обобщенные результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Рассмотрим полученные значения индекса кристалличности по исследованным образцам. Максимальному значению 10 соответствует индекс кристалличности горного хрусталя Урала. Его пики квинтиплета на дифрактограмме (см. рис. 3, а) имеют четкие контуры, хорошо разрешены. Близкие значения индекса кристалличности, как следует из табл. 1, имеют образец мориона ($K_{и.к.} = 9,6$) и образец № 5 кварцевого песчаника Флёровской площади ($K_{и.к.} = 8,6$).

Минимальным значением $K_{и.к.} = 1,55$ характеризуется яшма, рефлекс квинтиплета имеют значительно большие уширения и слабо разрешимы (см. рис. 3, в). Халцедон, агат и образец № 1 кварцевого песчаника имеют значения $K_{и.к.}$ соответственно 4,1; 4,8; 5,9. Относительно мориона рефлекс халцедона, агата и образца № 1 кварцевого песчаника более слабо разрешены и расширены.

Дифрактограммы агата, халцедона, яшмы, зарегистрированные при средней скорости сканирования детектора 1° в минуту, характеризуются также более широкими линиями. На этих же образцах и эталонном кварце при скорости сканирования детектора $0,25^\circ$ в минуту были отсняты дифракционные максимумы 101 и 202. Далее были получены физические уширения этих линий (см. табл. 1), произведен расчет параметров несовершенств кристаллического строения халцедона и мориона с использованием аппроксимационных функций: сочетаний Гаусс – Гаусс, Коши 1 – Коши 1, Гаусс – Коши 1 и Лауэ [5, 6, 7, 8].

Характеристики кварца различного генезиса

№	Генетическое название	Место нахождения	Индекс кристалличности	Физическое уширение пика 101, рад	Размер бкр, D , ангстрем (по пику 101 и формуле Селякова)	Элементы примесей по ЭДА	Примеси минералов
1	Горный хрусталь	Урал	10	–	–	–	–
2	Волжский агат	Берег р. Волги, г. Самара	4,1	0,0028	567	1,2%-Mg 3,7%-Ca	Следы доломита
3	Морион Акс-04	Шенталинский район, Самарская обл.	9,6	0,0011	1435	21,6%-Fe, 3,1%-Ca, 1,4-Al	Кальцит, гетит
	Морион Акс-05		9,6	0,0011	1435	1,3%-Fe, 0,8 %-Ca, 1,1% -Al	Кальцит, гетит
4	Халцедон	с. Чекалино, Сергиевский район, Самарская обл.	4,7	0,0015	1040	1,5%-Al	–
5	Яшма	Подгорненское м-е, Борский р-н, Самарская обл.	1,5	0,0024	641	–	–
6	Кварцевый песчаник, обр. № 1	Флёровская пл., гл. отбора 4389,8 м	5,9	–	–	1,6%-Al	Следы доломита
7	Кварцевый песчаник, обр. № 5	Флёровская пл., гл. отбора 4391,0 м	8,6	–	–	1,4%-Al	–

Результаты расчета представлены в табл. 2. Процедура исследования предполагала выделение экспериментальной величины уширения K_{01} методом Речингера. Предварительный выбор аппроксимационной функции осуществлялся по критерию $B_{0,5}/B$, где $B_{0,5}$ – ширина линии на половине высоты пика, B – интегральная ширина линии. Полученные размеры бкр (D) при использовании функций Коши 1 – Коши 1, Гаусс – Коши 1 и Лауэ близки как для мориона, так и для халцедона (см. табл. 2). Отношение $\beta_2/\beta_1 = 1,09$ близко к отношению секансов, из чего следует, что уширения связаны в основном с малостью размеров блоков. Для мориона характерно большее значение бкр и индекса кристалличности по сравнению с халцедоном. Индекс кристалличности для ряда образцов кварца – мориона, халцедона, агата и яшмы – возрастает при снижении физического уширения линий 101 и 202. Значения размеров бкр D , рассчитанные по формуле Селякова аналогично [9], менее приемлемы.

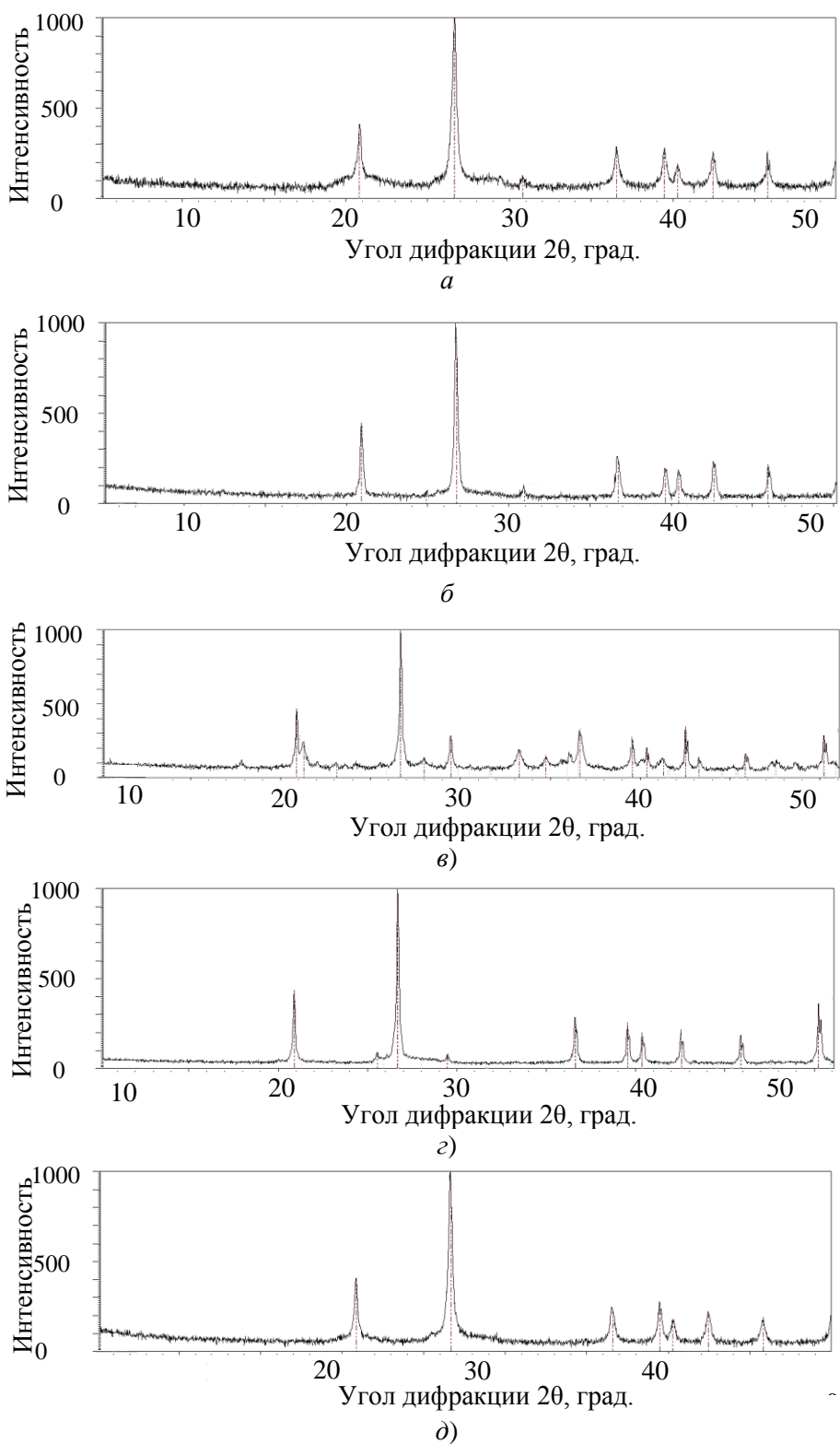
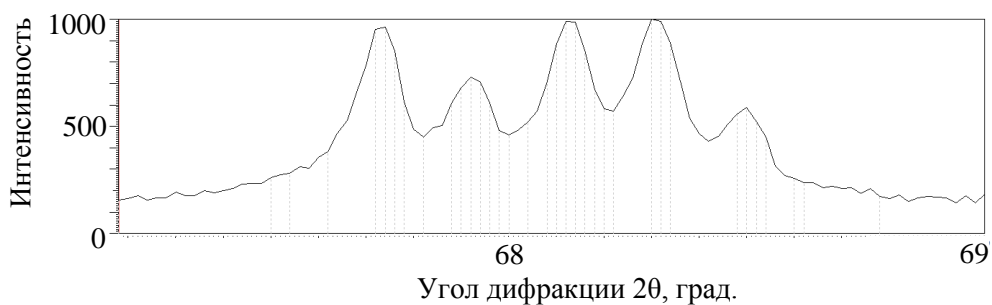


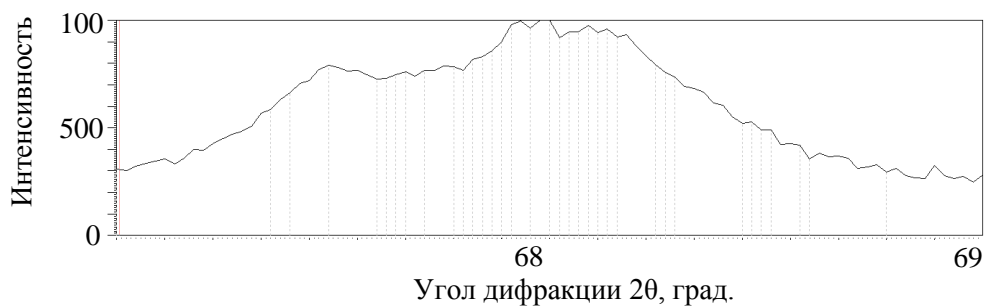
Рис. 2. Дифрактограммы образцов кварца:
a – волжский агат; *б* – кварцевый песчаник Флёровской площади (образец № 1);
в – морион (Акс-04); *г* – морион (Акс-05); *д* – яшма



a



б



в



г

Рис. 3. Дифрактограммы образцов кварца в области 67° – 69° :
a – горный хрусталь; *б* – халцедон; *в* – яшма; *г* – волжский агат

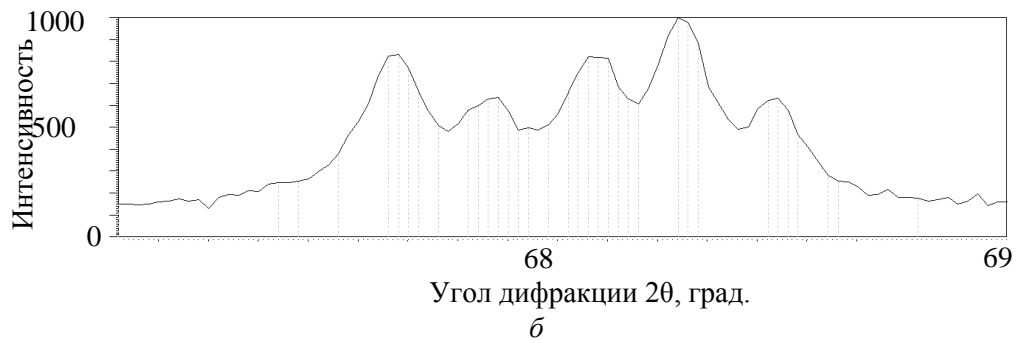
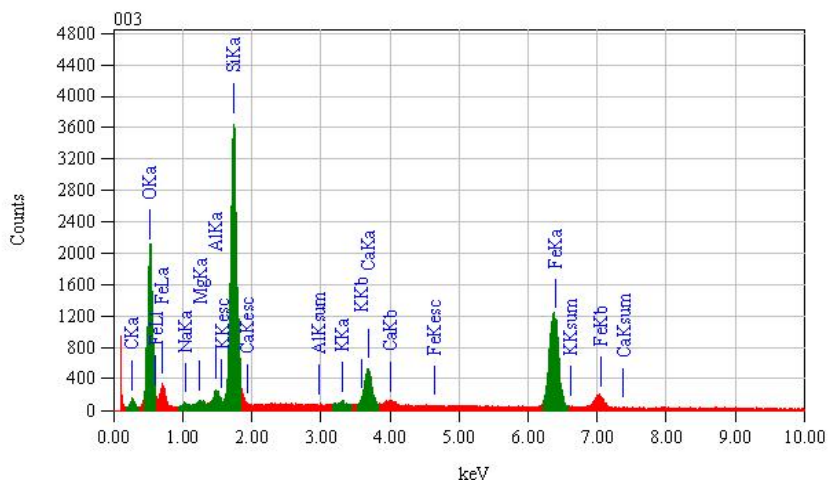
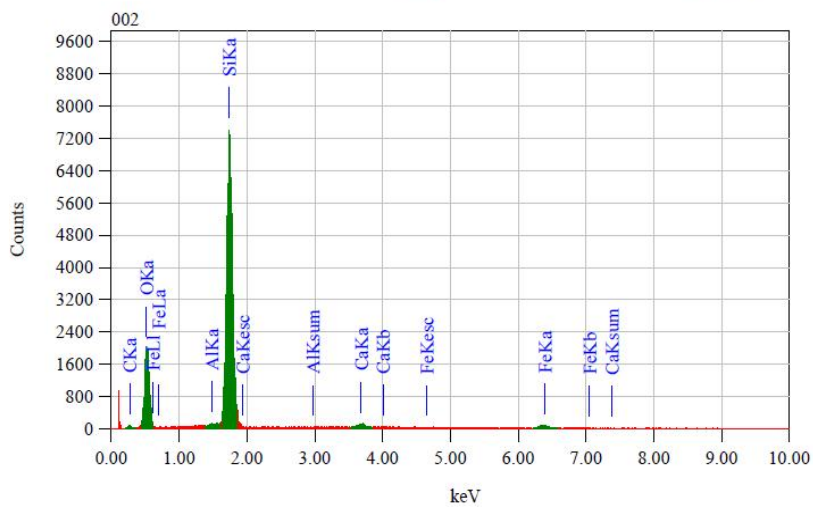


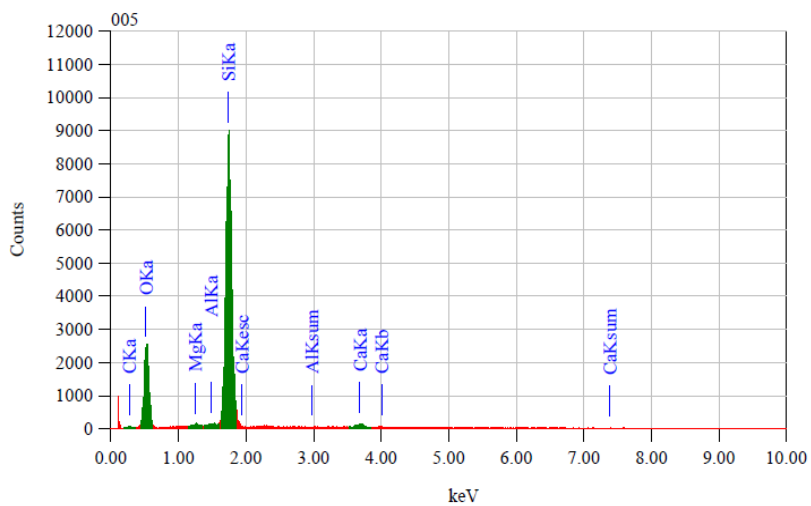
Рис. 4. Дифрактограммы образцов кварца в области 67° – 69° :
a – кварцевый песчаник Флёровской площади (образец № 1); *б* – кварцевый песчаник Флёровской площади (образец № 5); *в* – морион



a



б



в

Рис. 5. Спектрограммы энергодисперсионного анализа образцов кварца:
a – морион (Акс-04); *б* – морион (Акс-05); *в* – волжский агат

Таблица 2

Значения размеров бкр (D) и микроискажений ($\Delta d/d$) мориона и халцедона, рассчитанные с применением различных аппроксимирующих функций

Минерал	hkl	Размер бкр, D , ангстрем				Микроискажения, $\Delta d/d$
		Гаусс – Гаусс	Коши 1 – Коши 1	Коши 1 – Гаусс	Лауэ	Гаусс – Коши
Морион	101, 202	1215	2440	2110	2270	0,00025
Халцедон	101, 202	615	1068	1065	1068	0,000043

Таблица 3

Корундовые числа для кварца различного генезиса

№	Генетическое название	K (кварц 0,334 нм / корунд 0,348 нм), по ширине	Относительная погрешность δ_x (%)	K		
				Кварц 0,334 нм / корунд 0,348 нм, по высоте	Кварц 0,334 нм / корунд 0,209 нм, по ширине	Кварц 0,334 нм / корунд 0,209 нм, по высоте
1	Кварц (горный хрусталь, обр. № 1)	6,0	7	6,3	4,1	4,7
2	Кварц (горный хрусталь, обр. № 2)	6,8	15	7,2	5,1	5,3
3	Халцедон	5,1	11	4,1	2,95	2,64
4	Кварцевый песчаник (Флёровская пл., обр. № 1)	6,7	12	6,63	3,83	4,77
5	Кварцевый песчаник (Флёровская пл., обр. № 5)	6,13	8	7,6	3,5	5,68
6	Яшма	5,6	1	4,7	3,87	3,4
7	Кварц (PDF 00-005-0490)	4,80	–	–	3,6	–
8	Кварц (PDF 00-046-1045)	4,55	–	–	3,41	–
9	Кварц (PDF 01-070-7344)	4,07	–	–	3,05	–
10	Кварц [2]	6,27	–	–	4,7	–

Для получения корундовых чисел были выбраны два образца горного хрусталя двух месторождений, халцедон, яшма и два образца кварцевого песчаника Флёровской площади (табл. 3). Исследования проводились при 4-кратной пере-набивке кюветы. Корундовые числа определялись относительно двух пиков корунда 0,348 и 0,209 нм при скорости сканирования детектора 0,25⁰ в минуту. Значения корундовых чисел рассчитывались по интегральной ширине и высоте

пика. Подсчитывалась относительная погрешность δ_x (%) для K кварца 0,334 нм относительно пика корунда 0,348 нм, измеренная по интегральной ширине пика:

$$\delta_x = \frac{\sigma_x}{\bar{x}}, \quad (3)$$

где δ_x – относительная погрешность;
 \bar{x} – среднее значение измерений;
 σ_x – среднее квадратичное отклонение.

Если рассматривать реальное корундовое число, определенное относительно пика корунда 0,209 нм, то тенденция к его увеличению с ростом степени совершенства прослеживается вполне отчетливо (см. табл. 3). Для большинства образцов корундовые числа приближаются к значению 3,6 для образца кварца (PDF № 00-005-0490).

Что касается альтернативного корундового числа, то по сравнению с яшмой, характеризующейся минимальным индексом кристалличности, а также халцедоном, значения, полученные для более совершенных образцов горного хрусталя и кварцевого песчаника, также существенно выше.

Разнообразие в корундовых числах для образцов кварца из картотеки PDF подтверждается альтернативными результатами эксперимента. Очевидно, для корректного количественного анализа необходимы эталонные образцы конкретного месторождения и выполнение работ по уточнению степени совершенства кристаллического строения. Это позволит детализировать представление о геологическом строении и свойствах пород, диагностируя в них наряду с чистым кварцем включения скрытокристаллического кремнистого цемента с иным значением корундового числа.

Заключение

С помощью рентгенографических измерений для образцов кварца различного генезиса получены индексы кристалличности и параметры совершенства кристаллического строения, рассчитаны корундовые числа и установлена связь между индексом кристалличности и физическими уширениями дифракционных параметров.

Корундовое число для халцедона значительно меньше, чем для ряда образцов кварца изученных месторождений. Целесообразно провести дополнительные исследования образцов халцедона, агата, яшмы разных месторождений, что, возможно, позволит установить зависимость, выражающую уменьшение корундового числа для минералов группы кварца при увеличении их дефектности.

Используя количественные оценки параметров кристаллической структуры кварца, можно уточнять минералогический состав нефтесодержащих горных пород, традиционно определяемый с использованием поляризационного микроскопа. Полученные параметры целесообразно использовать в качестве дополнительной характеристики при описании гранулометрического состава пород.

Авторы выражают признательность директору геолого-минералогического музея СамГТУ А.А. Сидорову, руководителю лаборатории РДЭЗМ СамГТУ С.А. Стеценко и сотруднику лаборатории В.А. Новикову за помощь при проведении экспериментов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Песков А.В., Ольховская В.А. Экспрессная оценка содержаний минеральных фаз в механических примесях при добыче нефти // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 3. – С. 43-53.
2. Шванов Ю.А., Герасимов В.Н., Попов Б.Л., Слущкин К.Л. Автоматизация рентгенографического количественного фазового анализа породообразующих минералов // Рентгенография минерального сырья и ее прикладное значение. – М.: ВИМС, 1984. – С. 76-100.
3. Murata K.J., Norman M.B. An index of crystallinity for quartz // American Journal of Science. 1976. Vol. 276. – P. 1120-1150.
4. Юргенсон Г.А., Тумуров Г.Т. О совершенстве кристаллического строения жильного кварца // Известия вузов. Геология и разведка. – 1980. – № 6. – С. 50-59.
5. Нагорнов В.П., Смыслов Е.Ф. Аналитические выражения для определения размеров блоков и величин микронскажений в рентгеновском методе аппроксимации. Рer. № 275–81. Деп. УДК 539.26. Аннотация опублик. в журнале «Известия вузов. Физика», 1981. – Т. XXIV, № 3. – С. 123.
6. Нагорнов В.П. Аналитическое определение параметров субструктуры деформированных поликристаллов в рентгеновском методе аппроксимации с использованием функций Коши // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 28. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1982. – С. 67-71.
7. Нагорнов В.П. К вопросу аналитического определения параметров тонкой кристаллической структуры с помощью функций Гаусса и Коши // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 32. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1984. – С. 24-28.
8. Смыслов Е.Ф., Нагорнов В.П. Простой критерий выбора аппроксимирующих функций // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 34. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1985. – С. 140-141.
9. Садовничий Р.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород максовской залежи // Труды Карельского научного центра РАН. – 2015. – Ноябрь.

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2016 г.

MEASURING X-RAY-GRAPHICAL PARAMETERS OF QUARTZ FOR STANDARDLESS QUICK ASSESSMENT OF MINERAL CONTENTS

A.V. Pescov, V.A. Olkhovskaya

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

Results of determining a perfection level of a quartz group mineral lattice pattern through the quantitative X-ray diffraction method are given here. Crystallinity indexes that correlate with a perfection level are obtained; their dependence on structural diffraction parameters is defined as well. Corundum coordination numbers for quartz of various genesis are calculated in order to promptly clarify the mineralogical composition of oil rocks and mechanical admixtures in well streams.

Keywords: *diffraction peak, intensity, internal standard method, corundum coordination number, crystallinity index.*

*Alexander V. Pescov (Ph.D. (Geologo-Mineralogical)), Associate Professor.
Valeriya A. Olkhovskaya (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*