

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ ПРОДУКТИВНЫХ ГОРИЗОНТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

Храмов А.С., Изотов В.Г., Ситдикова Л.М.
Казанский Федеральный Университет, Казань

Ресурсный потенциал нефтеносных комплексов старых нефтегазодобывающих регионов сокращается. Поэтому, всё большее значение приобретает освоение и разработка нефтяных месторождений, содержащих тяжёлую нефть или битум. Но эффективное освоение ресурсов тяжёлых нефтей и природных битумов невозможно без четкого представления о составе и наноструктуре нефтеносных коллекторов. Ответы на эти вопросы хотя бы частично может дать количественный рентгенофазовый анализ (РФА).

РФА образцов произвольного состава достаточно сложная, трудоемкая задача, и зачастую полученные результаты носят неоднозначный характер, что связано с учетом большого числа факторов [1, 2]. Все это объясняет небольшое количество публикаций, связанных с количественным РФА геологических пород [3-6]. Как правило, в этих работах указывается аппаратура, на которой проводились измерения и конечные результаты обработки закрытой компьютерной программы. Поэтому мы попытались разработать методику РФА, которая позволила бы получить достаточно надежные результаты и одновременно являлась бы максимально простой и прозрачной. Для решения этой задачи необходимо было создать компьютерную программу обработки дифрактограмм, свободную от недостатков программ, известных нам.

К основным недостаткам коммерческих программ можно отнести следующие их особенности: а) как правило, теоретические дифрактограммы реализованы в виде штрих-диаграмм, хотя очевидно, что необходимо полнопрофильное представление линий; б) функционал программ не позволяет в ручную корректировать положение или форму отдельных линий; в) нет возможности менять относительную интенсивность фаз; г) каждая программа привязана только к своей базе данных, нельзя ее изменять; д) не учитывается изменение интенсивностей линий при переходе от одного излучения к другому.

В разработанной программе использовалась стандартная методика подгонки, где профиль линии представлялся функцией псевдо-Фойгта, то есть сверткой функций Лоренца и Гаусса. Интенсивность y_i в данной точке x_i представлялась как суперпозиция интенсивностей всех фаз в этой точке:

$$y_i = \sum_{j=1}^n k_j' \left[(1-p) \sum_{l=1}^{m_j} \frac{I_{lj}}{1 + \left(\frac{x_i - x_{lj}}{\Gamma_{lj}}\right)^2} + p \sum_{l=1}^{m_j} I_{lj} \exp \left(-\frac{(x_i - x_{lj})^2}{\Gamma_{lj}} \right) \right] \quad (1)$$

где j - номер фазы, l - номер рефлекса j -ой фазы, I_{lj} - интенсивность l -го рефлекса j -ой фазы, x_{lj} - положение l -го рефлекса j -ой фазы, Γ_{lj} - ширина линии l -го рефлекса j -ой фазы, k_j' - масштабирующий коэффициент соответствующей фазы, n - число фаз, m_j - число рефлексов, $p = [0, 1]$.

База данных создана на основе двух сайтов <http://mineralienatlas.de> и <http://database.iem.ac.ru/mincryst>, и включает в себя более 3700 дифрактограмм различных минералов.

Для апробации предложенной методики были изучены дифрактограммы кернов скважины № 2 Лебединской скважины № 91 Софьевского месторождений высоковязкой нефти. Все дифрактограммы сняты на дифрактометре ДРОН-3М в геометрии θ - 2θ на излучении Cr K_α . Исследовались как битуминозные, так и экстрагированные образцы кернов. Типичная дифрактограмма образцов представлена на рис. 1.

Рентгеноспектральный экспресс-анализ одного из образцов показал, что более 90% элементного состава составляют элементы - Mg, Al, Si, K, Ca, Fe. Исходя из геологического описания и рентгеноспектрального экспресс-анализа по разработанной методике проведен качественный РФА образцов. Структурные параметры выделенных минералов приведены в табл. 1.

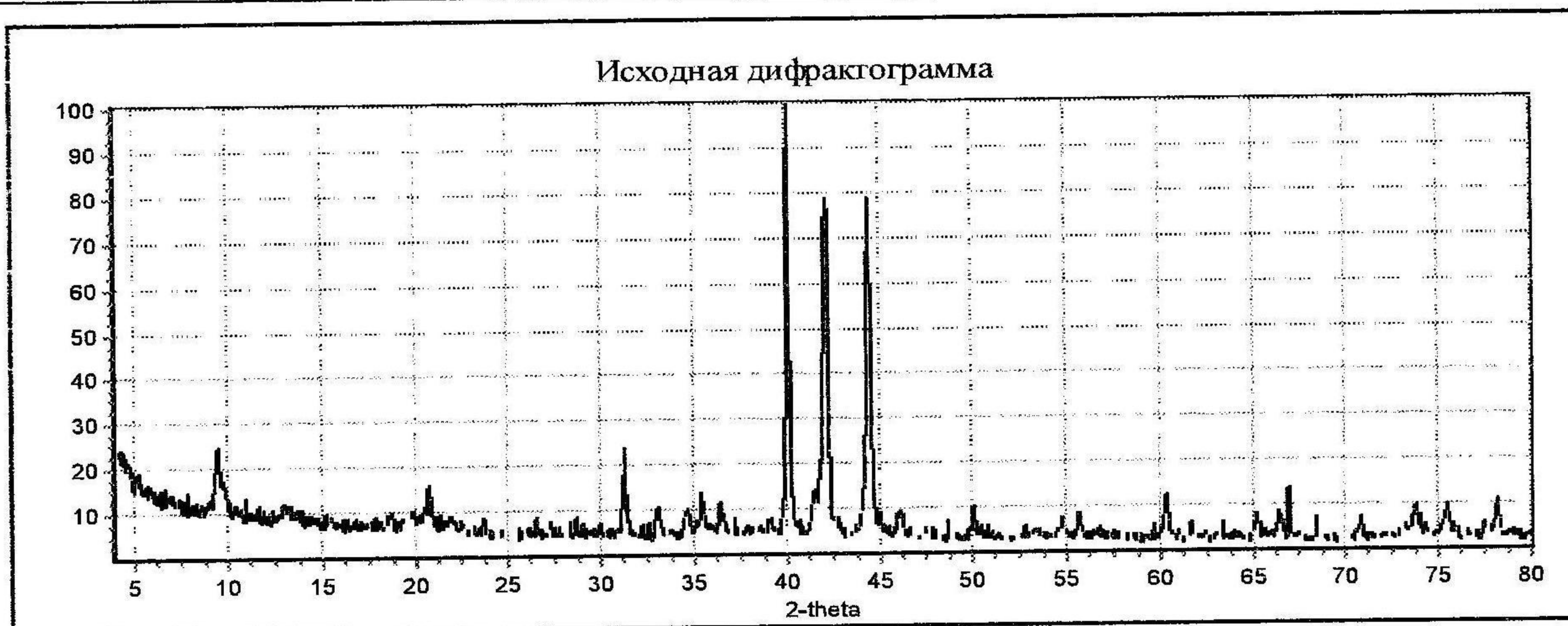


Рис.1. Дифрактограмма образца № 2-27.

Таблица 1.

Структурные параметры и массовые коэффициенты поглощения μ ($\text{см}^2/\text{г}$) минералов.

Минерал	Химическая формула	Пр.гр. сим.	a	b	c	α	β	γ	μ
Кварц	SiO_2	$\text{P3}_2 21$	4,91	-	5,41	90	90	120	34,5
Кальцит	CaCO_3	R	8,16	12,81	7,14	94,4	116,4	87,5	66,4
Альбит	$(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	C	4,98	-	17,1	90	90	120	32,7
Анальцит	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$	I2/a	13,69	13,68	13,66	90	90,4	90	30,6
Клинохлор	$(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_5$ $\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	C	5,33	9,23	14,33	90,6	97,47	89,98	43,5
Парагонит	$\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$ $(\text{OH})_2$	C2/m	5,14	8,89	9,74	90	99,6	90	31,4
Доломит	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$	R	4,80	-	15,8	90	90	120	46,8

Количественная оценка содержания фаз была получена из масштабирующего коэффициента k_j . Поскольку коэффициенты поглощения для выделенных фаз, за исключением кальцита (табл. 1), близки, то в первом приближении зависимостью относительного содержания фазы от поглощения рентгеновского излучения в матрице можно пренебречь [6]. Тогда содержание данной фазы k_j можно определить следующим образом:

$$k_j = \frac{k_j}{\sum k_j} \quad (2)$$

Результаты количественного фазового анализа представлены в табл.2,3. Как видно из данных приведенных в табл.2 и 3 во всех образцах 90 и более процентов содержания составляют три минерала – кальцит, кварц и альбит.

Какой-либо функциональной зависимости содержания той или иной фазы от глубины залегания не прослеживается (рис. 2-4). Однако, можно говорить о тенденции, которая проявляется как в битуминозных (рис. 2), так и в экстрагированных (рис. 3) образцах Лебединского месторождения. А именно, содержание кальцита с ростом глубины увеличивается, кварца и анальцита – уменьшается. Разброс значений содержания некоторых фаз в битуминозных и экстрагированных образцах объясняется тремя факторами: погрешность обработки; неравномерное распределение соответствующей фазы в керне; изменение относительного содержания данной фазы при экстрагировании. К сожалению, оценить вклад каждого из этих факторов не представляется возможным.

Таблица 2

Процентное содержание выделенных фаз (Лебединское месторождение).

Образец	Глубина, м	α -Кварц	Кальцит	Альбит	Анальцим	Клинохлор	Парагонит
2-4 битум	180-181	37,2	13,7	30,0	13,5	4,0	1,7
2-4 экстраг	180-181	55,4	19,4	20,7	0	2,3	2,3
2-12 битум	181-182	39,5	8,2	42,7	3,9	3,8	1,8
2-12 экстраг	181-182	53,8	8,9	30,3	3,1	2,7	1,1
2-27 битум	184-185	45,2	35,1	8,9	5,0	3,7	2,1
2-27 экстраг	184-185	60,9	5,5	26,5	2,5	3,2	1,4
2-32 битум	185-187	30,7	45,7	17,5	1,0	3,6	1,6
2-32 экстраг	185-187	38,4	27,6	29,0	1,6	2,6	0,7
2-42 битум	191-195	34,8	45,3	16,0	1,7	1,4	0,8
2-46 битум	195-197	29,3	20,1	46,4	0,9	2,2	1,1

Таблица 3

Процентное содержание установленных фаз (Софьевское месторождение).

Образец	Глубина, м	α -Кварц	Кальцит	Альбит	Анальцим	Клинохлор	Доломит
91-2	53-55	5,1	74,7	2,4	0	0	17,8
91-13	55-57	48,6	24,2	19,7	6,4	1,2	0
91-22	57-59	56,8	17,1	22,9	3,1	0,1	0
91-27	59-61	39,5	43,9	9,4	6,2	1,1	0
91-34	59-61	30,4	33,6	31,1	4,0	0,8	0
91-38	61-63	21,5	37,8	29,2	9,7	1,8	0
91-46	61-63	46,7	30,2	17	5,5	0,6	0
91-51	63-65	39,1	31,4	26,2	2,8	0,5	0
91-54	63-65	20,1	20,2	59,8	0	0	0
91-58	65-67	39,0	46,3	10,8	3,1	0,8	0
91-65	67-69	28,2	22,2	42,9	5,3	1,4	0
91-73	69-71	40,0	0	53	5,1	1,9	0

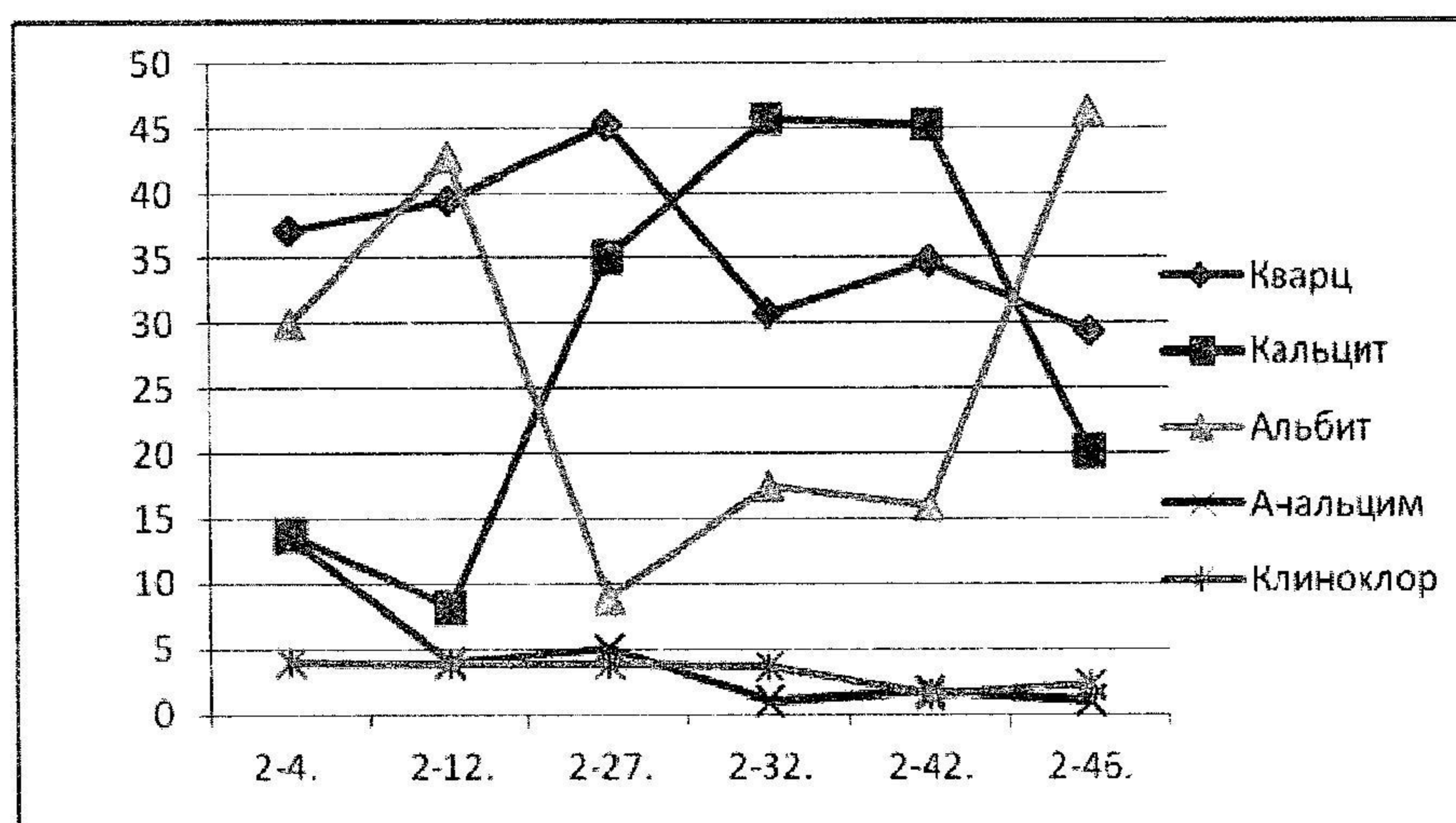


Рис. 2. Изменение относительного содержания фаз в зависимости от глубины

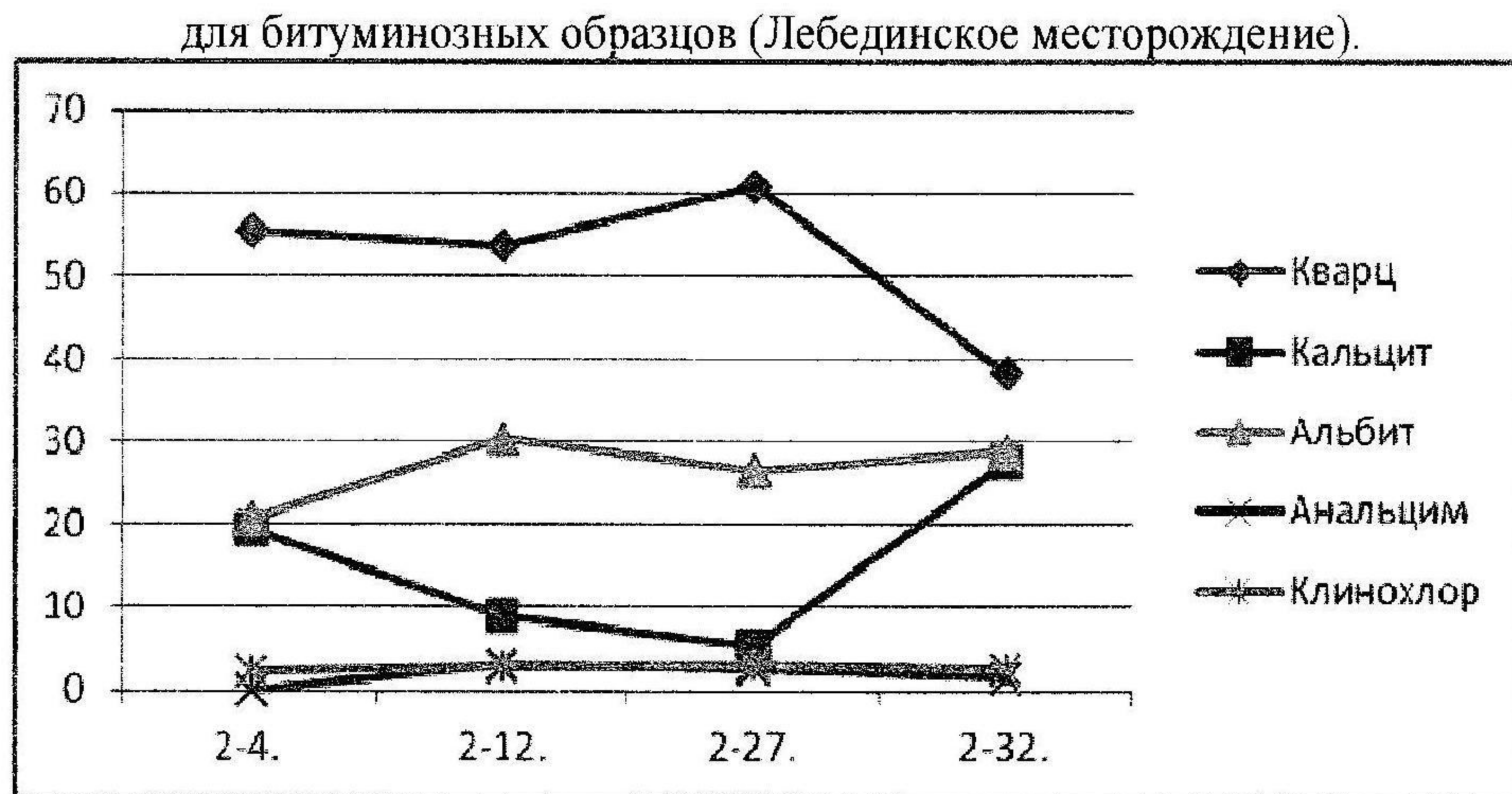


Рис. 3. Изменение относительного содержания фаз в зависимости от глубины для экстрагированных образцов (Лебединское месторождение).

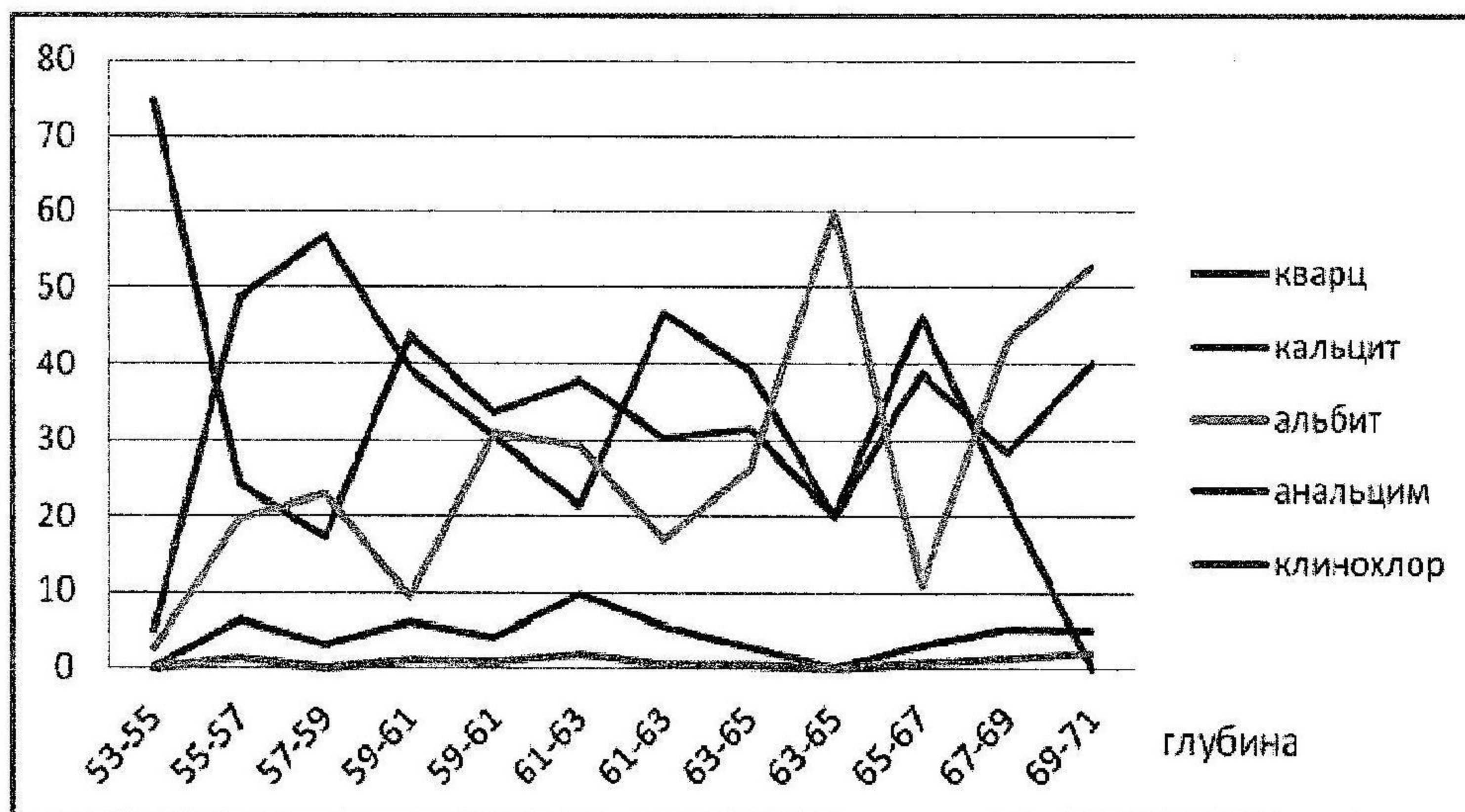


Рис. 4. Изменение относительного содержания фаз в зависимости от глубины для битуминозных образцов (Софьевское месторождение).

Детальное рассмотрение дифрактограмм показывает, что для некоторых рефлексов разность между экспериментальными и табличными значениями интенсивности намного превосходит статистическую погрешность. Этот факт может служить косвенным свидетельством того, что структура выявленных минералов отличается от структуры «чистых» минералов. Такое предположение выглядит вполне правдоподобно, так как вряд ли условия, при которых формировались минеральные отложения Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна, совпадают с условиями образования минералов описанных в литературе. Более того, даже в такой многофазной системе для некоторых соединений можно оценить характер изоморфного замещения. Например, различная интенсивность рефлекса $\sim 20^\circ$ (4.04 \AA) для альбита (рис. 5) свидетельствует о том, что содержание Na и K в зависимости от глубины изменяется.

Без полной идентификации минерального состава образцов нельзя провести оценку размеров частиц по профилю линии дифракционного максимума [1, 3]. К сожалению, количественное распределение размеров минеральных частиц мы представить пока не можем. Однако качественное сравнение ширин линий (Γ) показывает перспективность подобных исследований. Исходя из разброса значений ширины линий на половине высоты для различных минералов можно предположить, что размеры частиц кварца остаются примерно одними и теми же ($\Gamma = 0,16^\circ - 0,22^\circ$), а размеры частиц полевого шпата (альбит) колеблются в достаточно широком интервале ($\Gamma = 0,18^\circ - 0,65^\circ$).

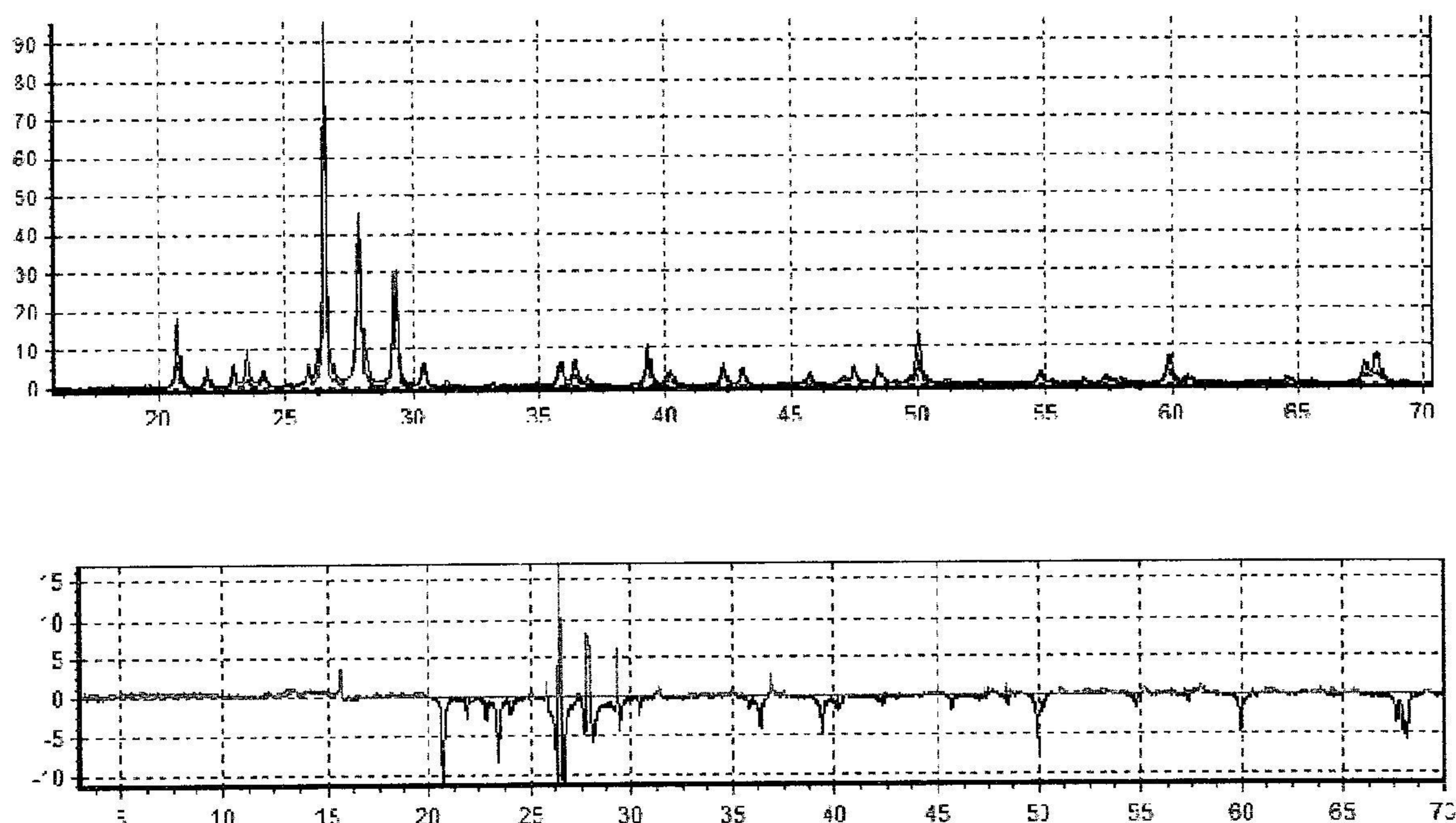


Рис. 5. Обработанная дифрактограмма и разностная кривая образца №91-22.

Таким образом, на наш взгляд, предложенная методика количественного рентгенофазового анализа может быть успешно использована для многофазных объектов и позволяет оценить различные характеристики (замещение, размер частиц, пористость и др.) системы.

Литература

1. Русаков, А.А. Рентгенография металлов // М., Атомиздат, 1977, 480с.
2. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. А.В. Франк-Каменецкого // Л., Недра, 1975, 400с.
3. Al-Jaroudi S S., Ul-Hamid A., Mohammed A.I. Use of X-ray powder diffraction for quantitative analysis of carbonate rock reservoir samples // Powder Technology, v. 175, 2007, с.115-121.
4. Hosterman, J. W. Chemistry and Mineralogy of Natural Bitumens and Heavy Oils and Their Reservoir Rocks from the United States, Canada, Trinidad and Tobago, and Venezuela / J. W. Hosterman, R. F. Meyer, C. A. Palmer // U.S. Geological Survey Circular, v. 1047, 1989, с.131-150.
5. Ruffell A. Conjunctive use of quantitative and qualitative X-ray diffraction analysis of soils and rocks for forensic analysis / A. Ruffell, P. Wiltshire // Forensic Science International, v. 145, 2004, с.13-23
6. Suphi U. Quantification of crystalline (mineral) matter in some Turkish coals using interactive Rietveld-based X-ray diffractometry // International Journal of Coal Geology, v. 71, 2007, с.176-184