

Смирный М., заместитель главы представительства,
Епишев М., кандидат технических наук, инженер-аналитик
(«Термо Техно ЛЛС»)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КЕРНОВ

СУЧАСНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО ТА ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ КЕРНІВ

Успішне вирішення завдань розробки і оптимізації методів видобутку вуглеводнів значною мірою залежить від мінералогічного складу пластових порід. Саме мінералогічний склад прямо визначає можливість застосування тих чи інших методів реагентної обробки свердловин, необхідних, наприклад, під час видобутку сланцевого газу. В роботі ми показали досконалість та ефективність методу рентгенофазового аналізу в комбінації з елементним аналізом для вирішення задач геологорозвідувальних служб.

MODERN METHODS OF INVESTIGATION PHASE AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THE CORE

Successful problem solving design and optimization techniques hydrocarbon largely depends on the mineralogical composition of reservoir rocks. It mineralogical composition directly determines the applicability of certain methods of treatment reagent wells are needed, such as shale gas. In this article we have shown excellence and effectiveness of the X-ray diffraction analysis in combination with elemental analysis for problems of geological services.

Ключові слова: дифрактометр ARL X'tra, рентгенофазовий, рентгенофлуоресцентний, спектрометр ARL Optim'X, мінералогічний склад, керн, глини, порода, пластові породи, бурові розчини, текстурування, аморфна фаза, метод Ритвельда, безстандартний метод, дифрактограма, пробопідготовка.

Ключевые слова: дифрактометр ARL X'tra, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, спектрометр ARL Optim'X, минералогический состав, керн, глины, порода, пластовые породы, буровые растворы, текстурирование, аморфная фаза, метод Ритвельда, нестандартный метод, дифрактограмма, пробоподготовка.

Keywords: diffractometer ARL X'tra, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, the spectrometer ARL Optim'X, the mineralogical composition, core, clays, solid, reservoir rocks, drilling fluids, texturing, the amorphous phase, Rietveld method, standardless method, the XRD pattern, sample preparation.

Введение

Успешное решение задач разработки и оптимизации методов добычи углеводородов в значительной степени зависит от минералогического состава пластовых пород. Именно минералогический состав прямо определяет возможность применения тех или иных методов реагентной обработки скважин, применяемых, например, при добыче сланцевого газа. В подавляющем большинстве случаев минералогический анализ пластовых пород выполняется в лабораторных условиях для полученных в результате разведывательного бурения кернов методами рентгенофазового анализа (РФА), оптической и электронной микроскопии. Данные методы удачно дополняют друг друга, причем микроскопические методы дополнительно предоставляют данные о микроструктуре пород. Вместе с тем относительная сложность подготовки проб (шлифы/аншлифы) для микроскопического исследования, высокие требования к квалификации исследователя, продолжительность анализа и практическое отсутствие эффективных методов усреднения проб для оптической/электронной микроскопии делают особенно актуальным применение методов РФА для рутинного определения минералогического состава.

Кроме того, применяемые для РФА методические подходы и аппаратные/программные решения для получения релевантных результатов должны удовлетворяют следующим требованиям:

- Максимальная автоматизация процедур качественного и количественного РФА.

- Возможность учета текстурирования и формирования твердых растворов при исследовании образцов методами количественного РФА.

- Возможность оценки общего содержания аморфной компоненты (аморфизованные глинистые минералы, углеводороды) при количественном РФА.

Выполнение всех указанных требований является нетривиальной методической задачей. В настоящей работе мы описываем подходы к анализу минералогического состава кернов, базирующиеся на применении нестандартных методов (метода Ритвельда) при обработке дифрактограмм, в сочетании с методом внешнего стандарта для оценки содержания аморфной фазы.

Экспериментальная часть

Регистрацию дифрактограмм выполняли на дифрактометре ARL X'tra (Cu $K\alpha_{1+2}$, вертикальная $\theta - \theta$ геометрия, 8 – 80° 2 θ , непрерывный режим съемки,

скорость регистрации $2,5^\circ$ $2\theta/\text{мин.}$). Истирание проб проводили в агатовой ступке или в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 (гарнитура ZrO_2 50 мл, масса образца 10 г, масса шаров 75 г, 400 об./мин., 5 мин). Порошковую пробу, полученную истиранием kernового материала, помещали в кювету из поликарбоната; поверхность выравнивали предметным стеклом. Качественный фазовый анализ проводили в программном комплексе Oxford Crystallographica Search-Match с использованием БД ICDD PDF-2 издания 2003 года. Полнопрофильное уточнение (количественный РФА) проводили в программном комплексе Siroquant с использованием внутренней базы структурных данных. Для пересчета результатов в методе внешнего стандарта применяли оригинальные библиотеки XRDServer. Определение химического состава образцов, необходимое для применения метода внешнего стандарта, осуществляли на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Optim'X (аналитическая среда – вакуум $< 5 \times 10^{-2}$ мбар, трубка 50 Вт с Rh-анодом, гониометр с тремя кристаллами – AX06, PET и LiF200 – и двумя детекторами – проточно-пропорциональным и сцинтилляционным). Для проведения анализа истертую пробу запрессовывали на подложку из борной кислоты на прессе FluXana Vapeox ($\varnothing = 40$ мм, усилие 25 тс, время приложения усилия 20 с). Регистрацию спектральной информации (123 аналитические линии) проводили по специальной программе, разработанной для ПО OptiQuant. Расчет концентраций элементов методом фундаментальных параметров проводили в ПО OptiQuant. Фото использовавшейся аппаратуры – рис. 1.

Результаты и обсуждение

1. Выбор метода пробоподготовки.

Для выбора оптимального метода пробоподготовки сравнивали дифрактограммы трех образцов

(А, В и С) кернов пластовых пород до и после помола. Сравнение показало, что деградации глинистых минералов не происходит, а качество дифрактограммы значительно улучшается из-за разрушения крупных кристаллитов кварца и каркасных силикатов (рис. 2).

В связи с этим уточнение проводили с использованием дифрактограмм истертых проб.

2. Качественный рентгенофазовый анализ.

Качественный рентгенофазовый анализ продемонстрировал сходство фазового состава всех трех проб: основными фазами являются **кварц** SiO_2 (PDF#00-046-1045), полевые шпаты: **альбит** $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (PDF#00-009-0466) и **микроклин** KAISi_3O_8 (PDF#00-019-0926), а также **хлорит** $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (например, PDF#00-071-821). Во всех образцах присутствует примесь слюдястых минералов (рис. 3), а также микропримесь **пирита** FeS_2 (PDF#00-042-1340). Весьма важным представляется вопрос идентификации хлорита – на рис. 3 показано расположение рефлексов хлорита с указанием индексов Миллера для базальных рефлексов (на примере образца В).

Обращает на себя внимание большая интенсивность четных рефлексов зоны 00l (002, 004) по сравнению с рефлексами (001) и (003). Это косвенно указывает на частичную разупорядоченность хлорита (обычно соотношение интенсивностей рефлексов этой зоны у хлоритов противоположное). Такие структурные особенности присутствующих в образце хлоритов могут приводить к идентификации каолинита в качестве составляющего.

3. Бесстандартный количественный рентгенофазовый анализ образцов.

Пример результатов уточнения представлен на рис. 4.



Рис. 1. Дифрактометр ARL X'tra (слева) и спектрометр ARL Optim'X (справа)

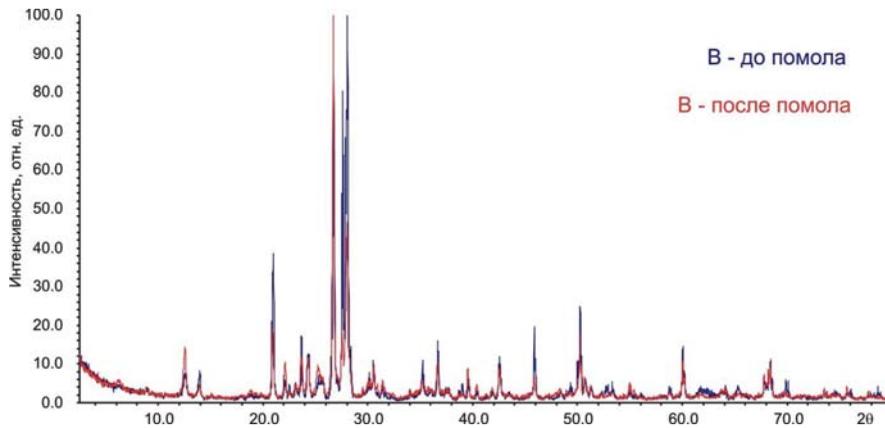


Рис. 2. Сопоставление дифрактограмм до и после истирания (на примере образца В)

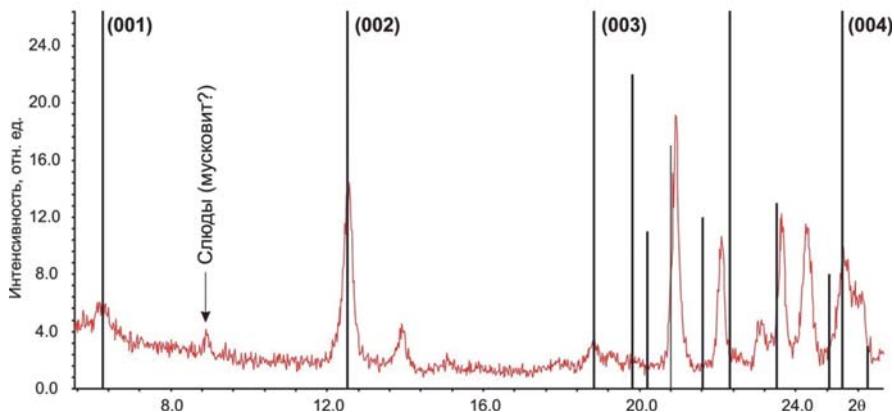


Рис. 3. Дифрактограмма образца В (стрелкой отмечен рефлекс слюдяных минералов, штрих-диаграмма – рефлексы хлорита с указанием индексов базальных отражений)

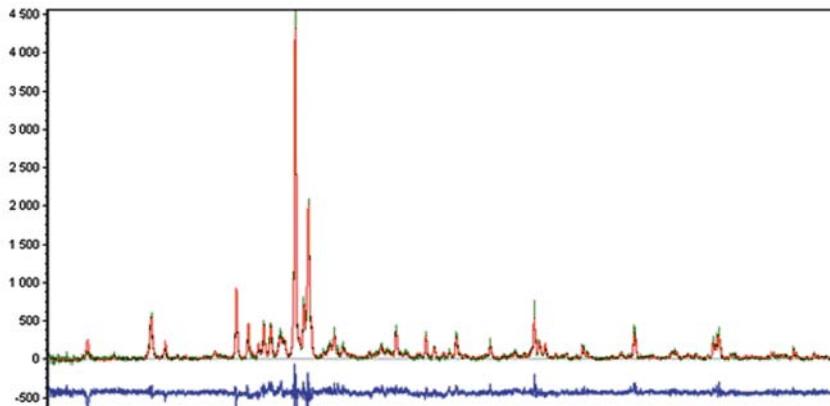


Рис. 4. Результаты уточнения для образца В

4. Определение содержания аморфной фазы (на примере образца В).

Для определения содержания аморфной фазы методом внешнего стандарта необходимо определение химического состава пробы. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Количественный расчет содержания абсолютных кристаллических фаз и аморфной фазы методом

внешнего стандарта в образце В привел к следующим результатам (табл. 3).

Выводы

Использование бесстандартного РФА позволяет эффективно анализировать минералогический состав пластовых пород. Пересчет результатов методом внешнего стандарта дополнительно повышает

Таблица 1. Результаты количественного рентгенофазового анализа образцов

Образец	Образцы кернов		
	А	В	601
Фазовый состав (массовые доли, %)			
Кварц	21,4(3)	37,0(3)	31,3(4)
Альбит	43,0(5)	43,5(4)	44,5(6)
Микроклин	18,9(5)	12,9(4)	14,6(6)
Хлорит	5,9(5)	5,4(4)	8,4(7)
Слюды	9,6(6)	0,8(3)	1,2(3)
Пирит	1,1(1)	0,3(2)	< 0,1

Таблица 2. Состав пробы В (основные компоненты, содержание > 0,1%, нормировка на 100%)

Компонент	Массовая доля, %
SiO ₂	70,28
Al ₂ O ₃	16,89
Na ₂ O	4,90
K ₂ O	3,01
Fe ₂ O ₃	2,04
MgO	1,25
CaO	0,89
TiO ₂	0,28

Таблица 3. Результаты фазового анализа образца В методом внешнего стандарта

Фаза	Содержание
Кварц	33,4(3)
Альбит	39,3(4)
Микроклин	11,6(3)
Хлорит	4,9(4)
Слюды	0,7(2)
Пирит	0,3(2)
Аморфная фаза	10(2)

релевантность результатов за счет определения абсолютных содержаний кристаллических фаз и аморфной фазы, но требует параллельного проведения химического анализа образцов.

Использование комплекса аналитического оборудования, состоящего из рентгенофлуоресцентного анализатора и дифрактометра Thermo Fischer Scientific ARL, позволяет геологоразведывательным службам решать следующие важные задачи:

– определять минеральный состав ядра и пород, осуществлять паспортизацию ядра;

- определять минеральный состав глин;
- определять массовую долю кристаллических и аморфных фаз;
- определять элементный состав минералов пород;
- применять нестандартный метод анализа образца неизвестной природы;
- определять органический и неорганический углерод;
- проводить анализ буровых растворов, пластовых вод, нефти и др.

Мы будем рады поделиться опытом наработок в данной области для дальнейшего взаимовыгодного сотрудничества.