

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки – 21.04.01 «Нефтегазовое дело»  
Кафедра геологии и разработки нефтяных месторождений

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Влияние минералогического состава пород-коллекторов на их фильтрационно-емкостные свойства</b>

УДК\_552.578.2.061.4:549:532.546

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5В	Бу Конг Ханг		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ГРНМ	Коровкин М.В.	д.ф.-м.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Шарф И.В.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова О.А.			

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ГРНМ	Чернова О.С.	К.Г.-М.Н.		

Томск – 2017 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

№	Результаты обучения
1	2
P1	Применять <i>глубокие</i> естественнонаучные, математические, экономические и инженерные знания для решения научных и практических задач в нефтегазовом секторе экономики
P2	Применять <i>глубокие профессиональные знания</i> в области современных нефтегазовых технологий для решения <i>междисциплинарных инженерных задач</i> нефтегазовой отрасли
P3	Планировать и проводить аналитические и экспериментальные <i>исследования</i> с использованием новейших достижений науки и техники, уметь критически оценивать результаты и делать выводы, полученные в <i>сложных и неопределённых условиях</i> ;
P4	Проявлять глубокую <i>осведомленность о передовых знаниях и открытиях</i> в области нефтегазовых технологий с учетом <i>передового отечественного и зарубежного</i> опыта, уметь использовать новые знания при обучении сотрудников
P5	Использовать <i>инновационный подход</i> при разработке новых идей и методов <i>проектирования</i> объектов нефтегазового комплекса для решения инженерных задач развития нефтегазовых технологий, <i>модернизации и усовершенствования</i> нефтегазового производства; использовать <i>основы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности</i>
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> и обслуживать современные машины и механизмы для реализации технологических процессов нефтегазовой области, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда, выполнять требования по защите окружающей среды
P7	Быстро ориентироваться и выбирать <i>оптимальные решения в многофакторных ситуациях</i> , владеть методами и средствами <i>математического моделирования</i> технологических процессами объектов
P8	Активно <i>владеет иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию и защищать результаты инженерной деятельности
P9	Эффективно использовать любой имеющийся арсенал технических средств для максимального приближения к поставленным производственным целям при <i>разработке и реализации проектов</i> , проводить <i>экономический анализ затрат</i> , экономической эффективности, маркетинговые исследования
P10	Эффективно работать <i>индивидуально</i> , в качестве <i>члена и руководителя команды</i> , умение формировать задания и <i>оперативные планы</i> всех видов деятельности, распределять обязанности членов команды, готовность нести <i>ответственность за результаты работы</i>
P11	Самостоятельно учиться и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

**Министерство образования и науки российской федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки – 21.04.01 «Нефтегазовое дело»  
Кафедра геологии и разработки нефтяных месторождений

Форма представления работы:

Магистерская диссертация (бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)
------------------------------------------------------------------------------------------------------

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	2017 г.
------------------------------------------	---------

Дата контроля	Название раздела (модуля) /вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
10.02.2017	<i>Выявление необходимости определения вещественного состава пород-коллекторов</i>	5
24.02.2017	<i>Глинистые минералы</i>	20
12.03.2017	<i>Методы определения глинистых минералов</i>	15
27.03.2017	<i>Инфракрасная спектроскопия глинистых минералов</i>	15
10.04.2017	<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	10
29.04.2017	<i>Социальная ответственность</i>	15
02.05.2017	<i>Анализ, обсуждение результатов экспериментов</i>	15
30.05.2017	<i>Оформление работы</i>	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ГРНМ	Коровкин М.В.	д.ф.-м.н.		.

**СОГЛАСОВАНО:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ГРНМ	Чернова О.С.	к.г.-м.н.		

**Министерство образования и науки российской федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки – 21.04.01 «Нефтегазовое дело»  
Кафедра геологии и разработки нефтяных месторождений

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Чернова О.С.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)
--------------------------------------------------------------------------------------------------------

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ5В	Бу Конг Ханг

Тема работы:

Влияние минералогического состава пород-коллекторов на их фильтрационно-емкостные свойства	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	03.03.2017 г. № 1460/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	2017 г.
------------------------------------------	---------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>– Глинистые минералы.</li><li>– Изучение влияния глинистых минералов на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов;</li><li>– Определение глинистых минералов методом инфракрасной спектроскопии.</li><li>– Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение;</li><li>– Социальная ответственность;</li></ul>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>– Научная и техническая литература, периодические издания, журналы, статьи.</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)**

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент Шарф И.В.
Социальная ответственность	Ассистент Немцова О.А.

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	2015 г.
-------------------------------------------------------------------------------------------------	---------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ГРНМ	Коровкин М.В.	д.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5В	Бу Конг Ханг		.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2БМ5В	Бу Конг Ханг

<b>Институт</b>	Природных ресурсов	<b>Кафедра</b>	Геологии и разработки нефтяных месторождений
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	Нефтегазовое дело

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Оценка затрат на проведение научно-исследовательской работы «Влияние глинистых минералов на ФЕС пород-коллекторов методом ИКС».
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	ГОСТ 21216.0-93, ГОСТ 32708 2014, ГОСТ 9169-75.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	1. Налоговый кодекс Российской Федерации. 2. Ф3-213 от 24.07.2009 в редакции от 09.03.2016г. №55-ФЗ.

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НИИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	1. Обоснование перспективности разработки в целях повышения качества определения глинистых минералов методом ИКС.
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	1. Составление календарного плана проекта с учетом необходимых временных и трудовых затрат.
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	1. Сравнительный анализ эффективности разработки и его аналога посредством расчета интегрального показателя эффективности научного исследования.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	2017
-------------------------------------------------------------	------

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент каф. ЭПР	Шарф И.В.	К.Э.Н		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2БМ5В	Бу Конг Ханг		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b> 2БМ5В	<b>ФИО</b> Бу Конг Ханг
------------------------	----------------------------

<b>Институт</b>	Природных ресурсов	<b>Кафедра</b>	Геологии и разработки нефтяных месторождений
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	Нефтегазовое дело

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Изучение влияния минералогического состава пород-коллекторов на их фильтрационно-емкостные свойства методом инфракрасной спектроскопии. Поведение изучения с использованием химического вещества и специального технологического оборудования в учебно-лабораторной аудитории.</li> </ul>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><b>1. Производственная безопасность</b></p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты;</li> <li>– (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).</li> </ul> <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– механические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты)</li> </ul>	<p>Анализ выявленных вредных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– вредные вещества;</li> <li>– повышенный уровень электромагнитных излучений;</li> <li>– Отклонение показателей микроклимата на рабочем месте;</li> <li>– Недостаточная освещенность рабочей зоны.</li> </ul> <p>Анализ выявленных опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– электробезопасность – поражение электрическим током;</li> <li>– пожаровзрывобезопасность.</li> </ul>
<p><b>2. Экологическая безопасность:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– защита селитебной зоны</li> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>– разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на</li> </ul>	<p>Воздействие сточных вод на гидросферу, которые возникают при изучении.</p>

НТД по охране окружающей среды.	
<b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>– выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>	– Пожароопасность
<b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	Общие требования безопасности при изучении минералогического состава пород-коллекторов в лабораториях.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	2017
-------------------------------------------------------------	------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова О. А.			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5В	Бу Конг Ханг		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 90 страниц, в том числе 29 рисунков, 4 таблиц, в работе использованы 17 источников литературы.

Ключевые слова: пород-коллектор, глинистые минералы, каолинит, монтмориллонит, фильтрационно-емкостные свойства, метод инфракрасной спектроскопии, спектр, ИК-спектроскопия, Фурье-спектрометр.

Объектом исследования являются глинистые минералы в составе карбонатно-кремнистых палеозойских отложений, отобранных их керна скважин, пробуренных на нефтегазоконденсатном месторождении ХХ, а так же метод инфракрасной спектроскопии для исследования глинистых минералов.

Цель работы – изучение минерального состава (в т.ч. определение глинистых минералов) в палеозойских породах – коллекторах нефтегазоконденсатного месторождения ХХ (Томская область, Россия) для учета их влияния на фильтрационно-емкостные свойства при решении задач геологии и разработки месторождений.

В процессе исследования проводился: изучение влияния глинистых минералов на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов, исследование глинистых минералов методом инфракрасной спектроскопии, рассмотрены вопросы производственной и экологической безопасности при выполнении работ, расчет затрат и экономическая оценка выполнения работ.

Для оформления выпускной квалификационной работы использовался текстовый редактор Microsoft Word, таблицы выполнялись в Microsoft Excel. Презентация подготовлена с помощью Microsoft Power Point.

## **Обозначения и сокращения**

БЖД – Безопасность жизнедеятельности.

ИКС – Инфракрасная спектроскопия.

УФ – ультрафиолетовая.

ФЕС – фильтрационно-емкостные свойства.

ЧС – Чрезвычайная ситуация.

ЭМП – электромагнитное поле.

## Оглавление

Введение.....	12
1. Выявление необходимости определения вещественного состава пород-коллекторов.....	14
2. Глинистые минералы.....	16
2.1. Глинистые минералы.....	16
2.2. Влияние глинистых минералов на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов.....	19
3. Методы определения глинистых минералов .....	42
3.1. Инфракрасная спектроскопия. Общие понятия.....	43
3.2. Основные характеристики электромагнитного излучения.....	44
3.3. Поглощение инфракрасного излучения .....	46
3.4. Техника и методика ИК-спектроскопии минералов .....	53
3.4.1. Приборы для ИК-спектроскопии. ....	53
3.4.2. Принципы устройства и действия Фурье-спектрометров. ....	55
3.4.3. Техника и методика приготовления образцов. ....	58
3.4.4. Способы изображения ИК-спектров минералов .....	64
3.4.5. Интерпретация спектров. ....	66
4. Идентификация глинистых минералов .....	70
4.1. Идентификация глинистых минералов 1:1 .....	70
4.2. Идентификация глинистых минералов 2:1 .....	74
4.3. Инфракрасная спектроскопия глинистых минералов палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины № XY.....	78
Заключение .....	86
Список публикаций студента.....	88
Список литературы .....	89

## Введение

В процессе своего образования и существования нефть постоянно находится в тесной связи с минеральной массой осадка и породы. Это очевидно, что для полного извлечения нефти нужно знать необходимую информации о геологическом строении объекта эксплуатации: его минеральный состав, фильтрационно-емкостные свойства коллекторов (ФЕС), структуру порового пространства; пространственное распределение коллектора и покрышек, условия формирования пород-коллекторов, физико-химические свойства горной породы с позиций взаимодействия ее с водой и углеводородами, а также определение параметров коллектора, существенных с точки зрения разработки месторождений.

Проблема определения вещественного состава пород-коллекторов является актуальной для решения задач нефтяной геологии. Глинистые минералы участвуют почти во всех процессах, приводящих к образованию нефти и формированию ее залежей. При их каталитическом действии происходит образование нефтяных углеводородов из захороненного в нефтематеринских отложениях органического вещества.

Целью работы является изучение минерального состава (в т.ч. определение глинистых минералов) в палеозойских породах – коллекторах нефтегазоконденсатного месторождения ХХ (Томская область, Россия) для учета их влияния на фильтрационно-емкостные свойства при решении задач геологии и разработки месторождений.

Задачи, поставленные при выполнении данной работы, включает в себя следующее:

- 1) Изучить влияние глинистых минералов на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов;
- 2) Ознакомиться с методами определения глинистых минералов;
- 3) Определить глинистые минералы в составе палеозойских пород –

коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) методом инфракрасной спектроскопии.

В данной работе рассмотрены возможности метода инфракрасной спектроскопии методы для определения минералов, входящих в состав пород – коллекторов; измерены спектры инфракрасного поглощения образцов глинистых карбонатно-кремнистых пород, отобранных из керна скважин месторождения XX и дана их интерпретация.

Применение метода инфракрасной спектроскопии в минералогии, кристаллохимии и т. д. В настоящее время стало неременным. Это объясняется его простотой и экономичностью: для исследования необходимо всего несколько миллиграммов вещества, что позволяет эффективно идентифицировать отдельный минерал даже в виде мельчайших микровключений и в тоже время судить о фазовом состоянии вещества, об основном скелете – основе строения многих минералов.

Метод инфракрасной спектроскопии эффективно используется для исследования органических соединений в области химии нефти и газа. Для большинства минералов – неорганических соединений получены спектры инфракрасного поглощения, позволяющие идентифицировать минерал. Однако, интерпретация спектров встречает ряд трудностей, поскольку приводимые в разных работах спектры различных по генезису минералов, полученные на разных приборах, не всегда можно сравнивать друг с другом.

## **1. Выявление необходимости определения вещественного состава пород-коллекторов.**

Изучение пород – коллекторов нефти и газа является основной задачей геологии и разработки нефтяных и газовых месторождений. Большинство пород – коллекторов имеют осадочное происхождение. Коллекторами нефти и газа являются, как терригенные (пески, алевроиты, песчаники, алевролиты и некоторые глинистые породы), так и карбонатные (известняки, мел, доломиты) породы.

Песок – мелкообломочная рыхлая осадочная горная порода, состоящая из зёрен размером 0.14 – 5 мм, образовавшаяся в результате разрушения твёрдых горных пород. Состоит главным образом из зёрен минералов (кварца, полевого шпата, слюд и др.), мелких обломков пород и иногда частиц скелетов ископаемых организмов (кораллов и др.) [1].

*Алевроиты* – тонкозернистые, пылевидные породы – сложены зернами различных минералов, преимущественно кварца, причем размер преобладающих зерен колеблется от 0.01 до 0.1 мм.

*Алевролиты* – породы, размер зерен 0.01 - 0.05 мм, кроме кварца содержат примесь слюды и следующих минералов - циркона, турмалина, а также единичные зерна апатита и граната.

Песчаники – породообразующими минералами являются кварц, полевые шпаты, слюда, глауконит.

Известняк – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из кальцита  $\text{CaCO}_3$ . Наиболее частыми примесями в известняке являются доломит, кварц, глинистые минералы, окислы и гидроокислы железа и марганца, а также пирит, марказит, фосфаты, гипс, органическое вещество и др. [1].

Доломит – осадочная карбонатная порода, на 95% состоит из минерала доломит.

Мел – слабосцементированная, тонкозернистая порода, состоящая в

основном из кальцита (40-50%) .

Выявление минералов пород - коллекторов или элементов и соединений, входящих в их состав, позволяет определить исследуемую горную породу, а также условия ее образования, и, следовательно, позволяет судить о возможном расположении в ней залежей нефти и газа.

Таким образом, одной из главных задач в геологии и разработке нефтяных и газовых месторождений является определение вещественного состава пород - коллекторов, т.к. это позволяет выявить саму породу, а также расширить возможности ее практического применения.

Из всего вышесказанного можем сделать вывод о том, что основными минералами, входящими в состав пород-коллекторов являются: кварц, слюда, кальцит, доломит, глинистые минералы и др.

## 2. Глинистые минералы

### 2.1. Глинистые минералы

Глинистые минералы образуются в результате изменения первичных минералов (полевых шпатов, слюд, хлоритов и т. п.) а также в результате выпадения в виде гелей из коллоидных и химических растворов.

Главными в глинистых породах являются глинистые минералы группы каолинита, гидрослюд, монтмориллонита и смешанно-слоистые образования, обнаруженные в последнее время во многих глинах и глинистых породах. Наряду с глинистыми минералами важными компонентами некоторых глин являются хлориты, минералы группы палыгорскита и сепиолита, окислы и гидроокислы алюминия (гидраргиллит), а также глауконит и опал.

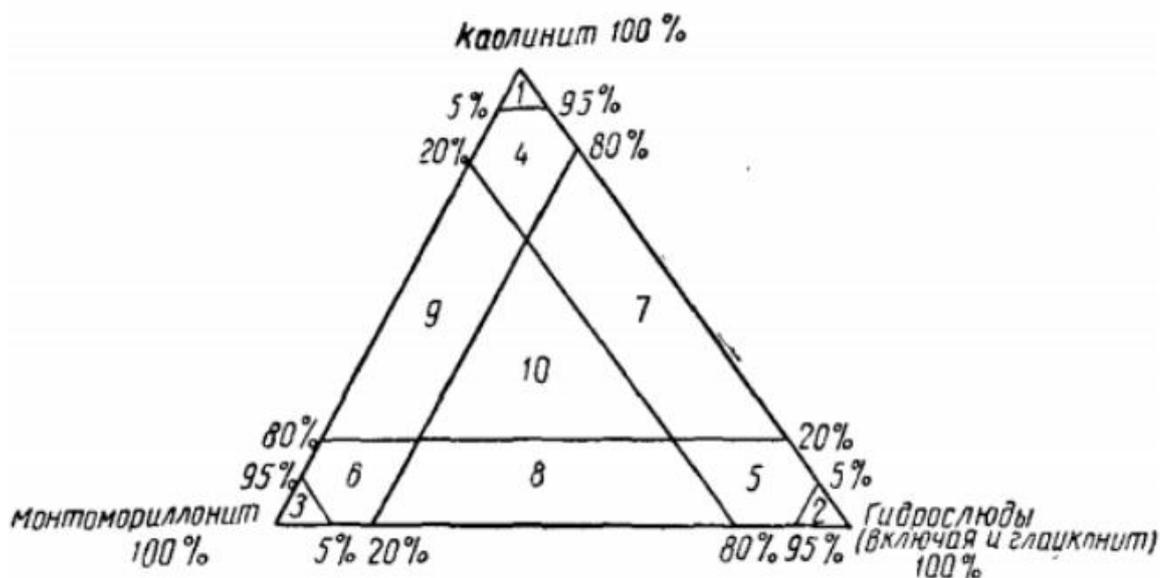


Рисунок 1 – Классификация глинистых пород

С учетом преобладающего содержания того или иного глинистого минерала выделяют следующие основные типы глин: каолинитовые, гидрослюдистые и монтмориллонитовые [2].

Общими принципами кристаллохимической классификации глинистых минералов, относящихся к подклассу слоистых силикатов, является учет следующих показателей: соотношения числа тетраэдрических и октаэдрических сеток в структурном пакете, характер заполнения октаэдров в октаэдрическом

слое, величина и положение заряда в кристаллической решетке.

### **Минералы группы каолинита**

Минералы группы каолинита относятся к двуслойным или двухэтажным слоистым силикатам и обозначаются числовым индексом 1:1. Это значит, что их кристаллическая решетка состоит из двухслойных пакетов, в которых на одну сетку октаэдров приходится одна сетка кремнекислородных тетраэдров [3].

Группа каолинита представлена каолинитом, диккитом и накритом. По структуре с каолинитом сходен галлуазит. К группе каолинита также относится аллофан – рентгеноаморфный глинистый минерал коллоидной природы, представляющий собой смесь или твердый раствор свободного кремнезема и глинозема [4].

### **Группа иллита ( гидрослюд )**

Все минералы группы слюды и иллитов относятся к трехслойным силикатам, которые обозначаются цифровым индексом 2:1. Это значит, что в их кристаллической решетке на одну сетку октаэдров приходится 2 тетраэдрические сетки, обращенные своими вершинами навстречу друг другу. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток в трехслойном пакете, так же, как и в каолините, осуществляется через общие кислороды, находящиеся в вершинах тетраэдров и октаэдров [3].

Группа иллита (гидрослюды) является наиболее широко распространенной, обладает кристаллической решеткой слюдистого типа. Типичным представителем слюды является мусковит  $\text{KA}l_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . В иллитах по сравнению со слюдами имеется постоянный дефицит калия. Недонасыщенность калием обусловила значительную неупорядоченность структуры этих минералов, они часто деградированы.

Особенно широко среди них представлен гидромусковит, для которого характерны мелкочешуйчатые агрегаты неопределенной формы. При

преобразованиях в катагенезе все глинистые минералы, в том числе гидрослюды, подвергаются трансформации. Многие совершенствуют свою форму и кристаллическую структуру благодаря приносу извне дополнительного вещества. В этом проявляется аградация минералов. К группе гидрослюд относится глауконит, глинистый минерал [4].

### **Группа смектитов (монтмориллонита)**

Минералы группы смектитов, также как и слюды, относятся к трехслойным силикатам, которые обозначаются цифровым индексом 2:1. В их кристаллической решетке присутствуют 2 тетраэдрические сетки, обращенные вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток осуществляется через общие вершины тетраэдров и октаэдров, в которых находится кислород [3].

Группа смектитов обладает подвижной кристаллической решеткой, способной расширяться за счет вхождения в нее большого количества воды и других веществ, в частности, молекул органических соединений. Конкретный вид смектита определяется исходной материнской породой [4].

### **Группы вермикулита**

Вермикулиты, также как слюды, иллиты и минералы монтмориллонитовой группы относятся к трехслойным силикатам и обозначаются цифровым индексом 2:1. Их кристаллическая решетка состоит из двух тетраэдрических сеток, обращенных вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток осуществляется через общие вершины, в которых находится кислород [3].

Группа вермикулита родственна группе смектитов. От смектитов вермикулит отличается высокой прочностью связи воды в структуре и отсутствием разбухания при насыщении не только глицерином, но и этиленгликолем [4].

## **Минералы группы хлоритов**

Хлориты относятся к четырехслойным слоистым силикатам и обозначаются индексом 2:1:1. В их кристаллической решетке трехслойные пакеты 2:1 чередуются с еще одним добавочным октаэдрическим слоем. Поэтому хлориты иногда обозначают цифровым индексом 2:2, но обозначение 2:1:1 более правильно, т. к. состав основного октаэдрического слоя (в трехслойном пакете) всегда отличается от состава добавочного октаэдрического слоя. Главное отличие заключается в том, что в вершинах октаэдрического слоя, заключенного между двумя тетраэдрическими сетками в трехслойном пакете, находятся кислород (в тех вершинах, через которые октаэдрическая сетка сочленяется с тетраэдрическими слоями) и гидроксильные группы, а в добавочном октаэдрическом слое все вершины октаэдров заняты гидроксильными группами [3].

Группа хлоритов представлена магнезиальными, магнезиально-железистыми и железистыми (лептохлоритовыми) разновидностями.

## **Группа смешанослойных минералов**

Смешанослойные минералы построены кристаллами, включающими слои различного состава. Наиболее распространены в осадочных породах смешанослойные минералы иллит-сметитовой природы [4].

## **2.2. Влияние глинистых минералов на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов**

При подсчете прогнозных запасов нефти и газа, оценке перспектив нефтегазоносности различных районов и определении наиболее эффективных методов разработки месторождений первостепенное значение имеет правильное решение вопроса о формировании порового пространства пород коллекторов, структура которого определяет характер движения жидкости по пласту.

Структура порового пространства породы-коллектора определяет характер и скорость движения флюида по пласту. Но в связи с неоднородностью строения пород-коллекторов, обусловленной как минералогическим составом их породообразующих компонентов, так и характером выделения цементирующих минералов, имеет место большое разнообразие структур порового пространства, создающее различия в коллекторских свойствах соответствующих толщ.

Среди причин, приводящих к возникновению всего многообразия структур порового пространства пород, существенная роль принадлежит глинистым минералам, присутствующим в виде цемента в большинстве коллекторов.

Когда на формирование порового пространства коллекторов оказывают влияние глинистые минералы, то определяющими являются: влияние минералогического состава зерен, распределение глинистого вещества в породе, первичный минералогический состав его, изменения аллотигенного глинистого цемента в диагенезе и эпигенезе, а также аутигенное глинообразование.

### **Влияние минералогического состава зерен**

Зерна, состоящие из тяжелых и плотных минералов, будут отложены вместе с минералами такого же веса, т.е. с менее плотными, но более крупными минералами. Такая ситуация приведет к снижению сортированности, и, следовательно, пористости и проницаемости. Зерна, состоящие из неустойчивых или химически незрелых минералов (пироксена, амфибола, слюды, полевого шпата...), будут оказывать влияние на пористость осадочного материала, в котором они находятся. Их неявное изменение вызовет формирование аутигенных глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, иллита, хлорита...), которые будут окружать зерна или проникать в поровое пространство, являясь, таким образом, основной причиной снижения пористости и проницаемости. Но необходимо также учитывать тип и

распределение аутигенных глинистых минералов, поскольку они по другому влияют на проницаемость, что исследовано Neasham (1977) [5].

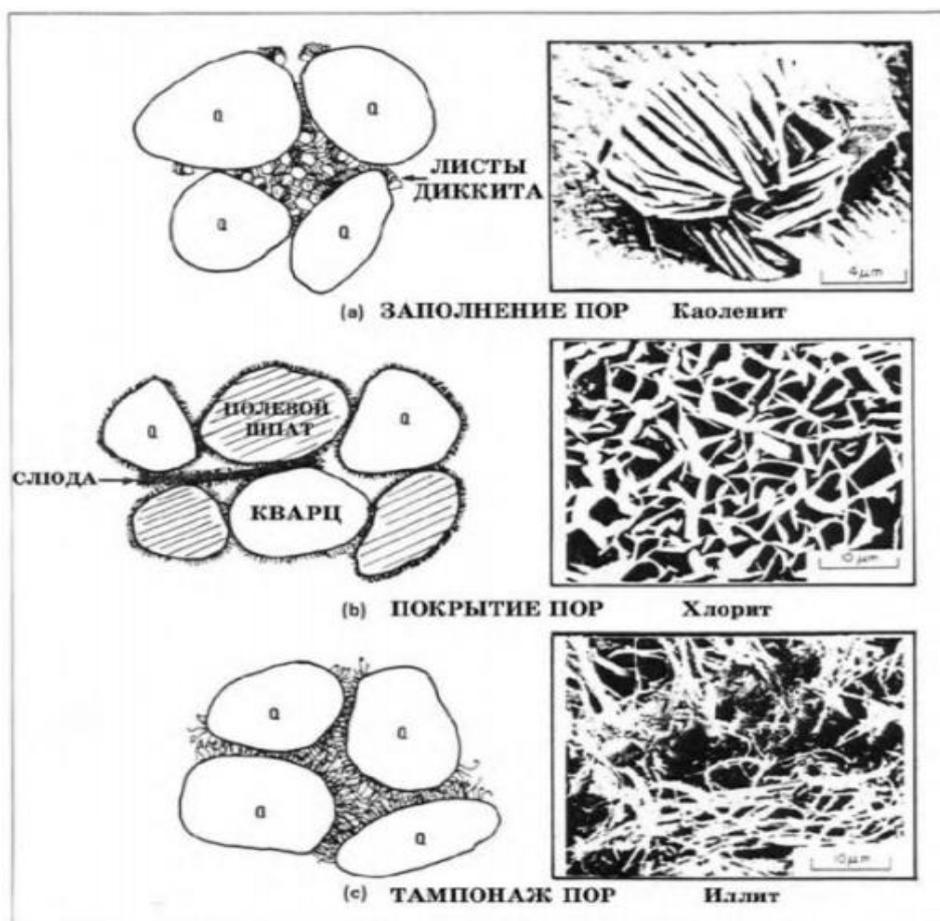


Рисунок 2 – Три типа и распределения дисперсных аутигенных глинистых минералов в поровом пространстве (из Neasham, 1977)

Глинистые минералы *в виде отдельных частиц*, или глинистые минералы, *заполняющие поры* (например, «листья» каолинита), характеризуются неравномерным распределением в поровом пространстве. Кристаллы могут достигать больших размеров (более 10  $\mu\text{m}$ ). Поскольку кристаллы растут, поровое пространство и проницаемость уменьшаются, хотя между отдельными пластинками всегда существует некоторая микропористость [5].

Глинистые минералы, *покрывающие поры* (в сущности, иллит, хлорит и монтмориллонит), образуют на стенках пор тонкий слой чешуек, параллельных или перпендикулярных стенке поры, но рост не распространяется далеко в

поровое пространство. Между чешуйками может присутствовать значительная микропористость, хотя диаметр пор меньше 1 мм. Этот тип аутигенных глинистых минералов существенно снижает проницаемость, а также влияет на многие электрические свойства породы, поскольку может сильно увеличивать площадь поверхности [5].

Глинистые минералы, *тамponирующие поры*, в основном волокна иллита связаны по всему поровому пространству. Этот тип является основной причиной снижения проницаемости, поскольку тампонаж проще всего достигается в протоках, а также он снижает размер пор. Влияние на пористость меньше, поскольку микропористость сохраняется между очень тонкими волокнами.

Из предыдущих замечаний очевидно, что знание типа распределения (чешуйчатое, структурное или дисперсное) и природы глинистых минералов весьма существенно для прогнозирования пределов изменения проницаемости и существования и распределения барьеров проницаемости.

Частицы, образованные растворимыми минералами (кальцитом, доломитом...) являются причиной формирования вторичной пористости, за счет скрытого растворения и удаления раствора гидродинамическими процессами. Они могут также уничтожать пористость и, следовательно, проницаемость, растворяя и образуя цемент путем осаждения новых кристаллов в поровом пространстве [5].

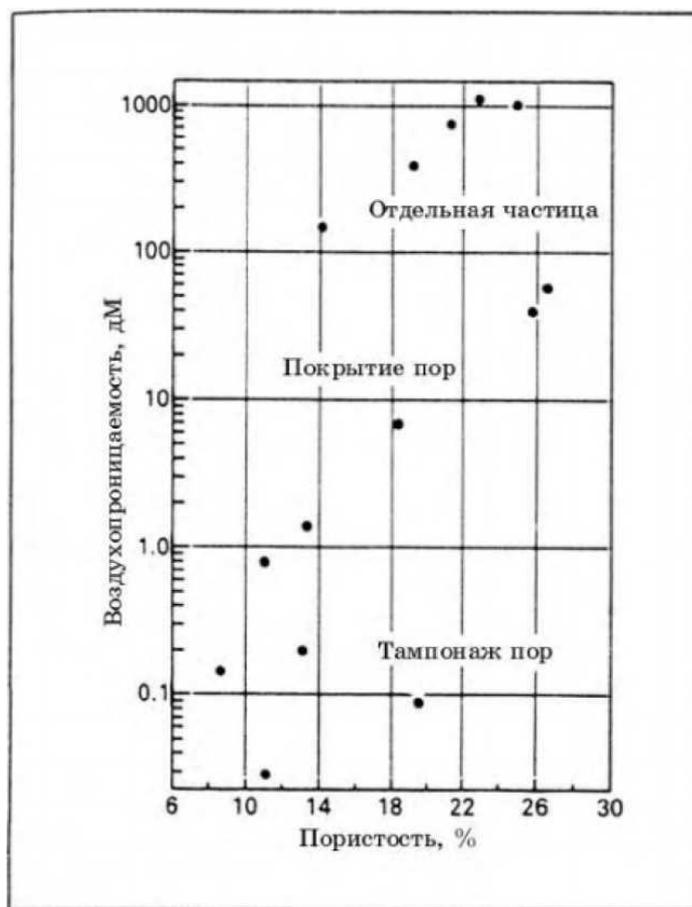


Рисунок 3 – Влияние типа распределения аутигенных глинистых минералов на пористость и проницаемость исследования 14 песчаников (из Neasham, 1977).

### Распределение глинистого вещества в породе

На фильтрацию нефти через коллектор, поровое пространство которого выполнено глинистыми минералами, оказывает влияние характер распределения глинистого вещества в породе. Если цемент распределен равномерно, то влияние глинистого вещества тем сильнее сказывается, чем более мелкозернистым является песчаник и чем хуже сортировка песчаного материала, т. е. сложнее структура порового пространства коллекторов [6].

Это вполне закономерно, ибо, как показывает исследование шлифов пород-коллекторов с различным распределенным цементом, чешуйки аллотигенных глинистых минералов обволакивают зерна кластического материала не равномерно, а образуют своеобразные сгущения на выступах и других неровностях порообразующих минералов, превращая первоначально

крупные поры в поры мелкие, тупиковые. При равномерном распределении глинистого цемента количество тупиковых пор становится очень большим, а сообщающиеся поры приобретают сложные очертания, превращая поровые каналы в замысловатые ветвистые узоры, практически препятствующие движению нефти по пласту. И чем больше глинистого вещества, тем более широкий размах приобретает процесс усложнения характера поровых каналов и тем замедленнее миграция жидкости по пласту.

Примером, иллюстрирующим сказанное, могут служить мелкозернистые кварцевые песчаники, содержащие 10% гидрослюдисто-каолинитового цемента. Величины полной пористости этих песчаников в зависимости от характера распределения цемента в породе будут изменяться следующим образом. При гнездообразном неравномерном распределении глинистого цемента в породах-коллекторах полная пористость находится в пределах от 22,52 до 26,53% (Поповка). При равномерном распределении того же количества и того же состава глинистого цемента в породах пористость коллекторов сразу снижается до 16,4% (Муханово) и 14,22% (Ефремово-Зыково) [6].

Уменьшение объема (эффективного диаметра) пор при цементации глинистым веществом происходит также в результате взаимодействия как породообразующих, так и цементирующих минералов породы-коллектора с углеводородами нефти, сопровождаемого сорбцией части углеводородов активными центрами минералов. На основе выявленных закономерностей стало ясно, что преимущественной способностью к сорбции должны обладать высокомолекулярные углеводороды, благодаря тому, что им свойственны большие значения Ван-дер-Ваальсовых сил, которые пропорциональны размерам органических молекул. Сорбированные нефтяные углеводороды способствуют увеличению размеров минералов, участвующих в строении пласта-коллектора, и уменьшению вследствие этого эффективного диаметра пор.

Существенное влияние на уменьшение объема пор оказывает способность глинистых минералов к пластическим деформациям.

При увеличении статической нагрузки (давление вышележащих отложений) на коллектор с равномерно распределенным глинистым цементом глинистое вещество вследствие своей пластичности способно заполнить все эффективные каналы и в крайнем случае полностью уничтожить емкостные и фильтрационные возможности породы-коллектора. Пластические свойства глинистых минералов определяются величиной обменной емкости, тесно связанной с составом обменных ионов, т. е. с характером пластовых вод. Поэтому при равномерном распределении глинистого цемента его отрицательное влияние на емкостные и фильтрационные возможности пород-коллекторов под действием давления вышележащих отложений будет тем больше, чем выше обменная емкость цементирующего глинистого минерала [6].

По способности к пластическим деформациям глинистые минералы располагаются в ряд (в порядке убывания пластических свойств): монтмориллонит — деградированные гидрослюда — гидрослюда — каолинит. Для монтмориллонита по характеру его обменных ионов имеется особый ряд: Na-монтмориллонит — NH<sub>4</sub>-монтмориллонит — Ca, Mg-монтмориллонит — H-монтмориллонит.

### **Первичный минеральный состав глинистых примесей**

Поведение глинистых минералов в порах коллектора и их влияние на фильтрационные и емкостные свойства пород определяются также их минералогическим составом, тесно связанным с особенностями структуры глинистых минералов.

Особенностью минералов каолинитовой группы является постоянство в составе слоя, вследствие чего замещения внутри решетки чрезвычайно редки и заряды внутри слоя компенсированы. Связь силикатных слоев друг с другом в направлении оси С осуществляется водородом, который препятствует

расширению решетки и исключает проникновение в нее воды и углеводородов нефти (рис 4). Поэтому даже значительные количества каолинита в коллекторе не делают его полностью непроницаемым для нефти, так как потери на адсорбцию в этом случае будут минимальными [6].

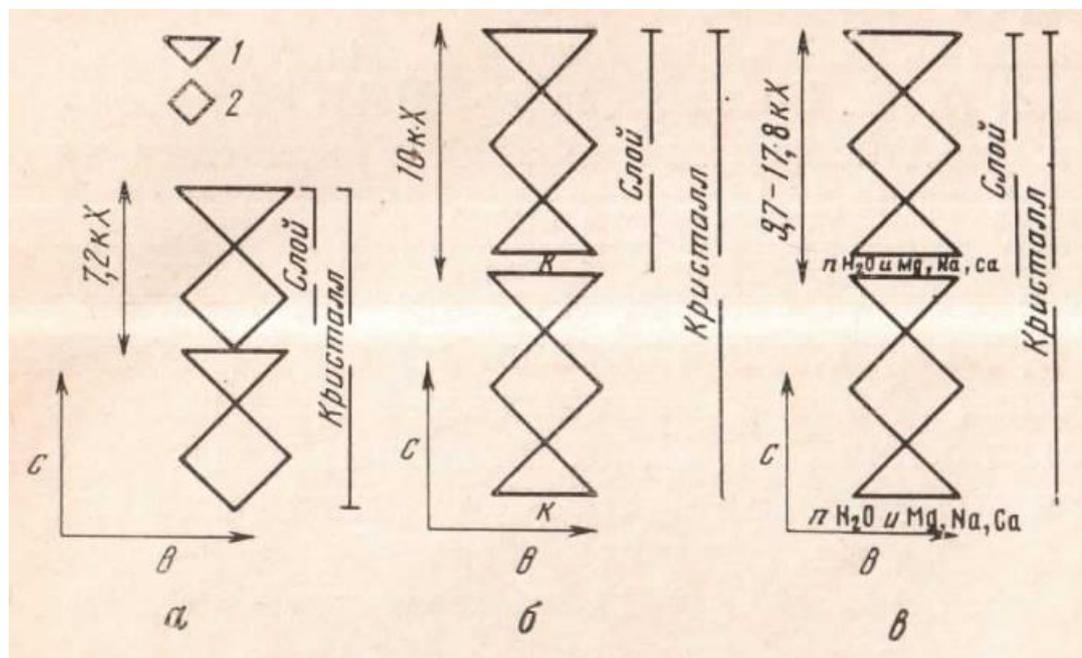


Рисунок 4 – Схема структур глинистых минералов (по Муру, 1960 г.). 1 – кремнекислородный тетраэдр; 2 – алюмо-кислородногидроксильный октаэдр.

Силикатный слой минералов монтмориллонитовой группы непостоянен вследствие широких изоморфных замещений в октаэдрических листах и более узких замещений в тетраэдрических листах, приводящих к нарушению нейтральности решетки.

Возникающий при таких замещениях избыток заряда компенсируется обменными ионами. В зависимости от свойств ионов (валентность, размер ионного радиуса, поляризация и др.), обеспечивающих нейтральность решетки минералов монтмориллонитовой группы, находится способность этих минералов к расширению решетки по оси С, в результате чего в межслоевые промежутки могут проникать вода и углеводороды нефти. Внедрение воды и нефтяных углеводородов в межслоевое пространство монтмориллонитов приводит к увеличению его объема, благодаря чему даже незначительная

примесь монтмориллонита в коллекторе может закрыть все эффективные каналы.

В соответствии с особенностями структуры минералов каолиновой и монтмориллонитовой групп установлено, что наибольшее влияние на проницаемость песчаных пород оказывают минералы монтмориллонитовой группы.

По М. А. Цветковой и Т. Т. Клубовой если в крупнозернистый кварцевый песчаник добавить только 2% монтмориллонита, то его проницаемость снизится в 10 раз. Добавление же 5% монтмориллонита уменьшает проницаемость его в 30 раз. Этот же кварцевый песок, содержащий до 15% каолинита, все еще имеет достаточно хорошую проницаемость [6].

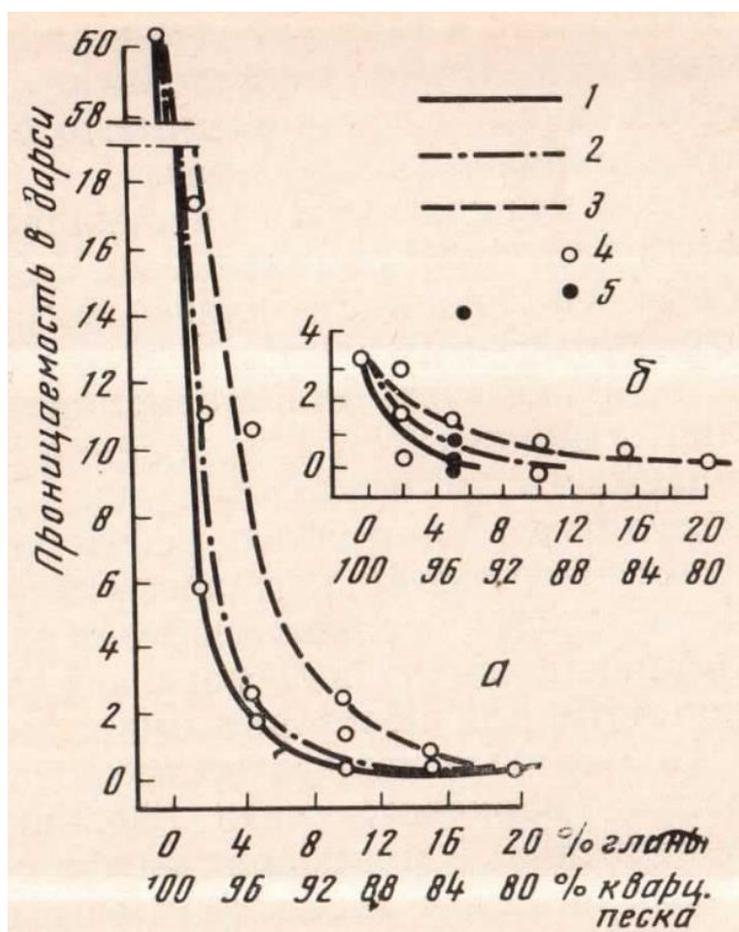


Рисунок 5 – Зависимость фильтрующей способности кварцевых песков от содержания в них минералов глины (по М. А. Цветковой с дополнениями автора). а – фракция 0,35–0,50 мм, б – фракция 0,08–0,12 мм, 1 –

монтмориллонитовая глина, 2. – полимиктовая глина, 3 – каолинитовая глина, 4 – данные М. А. Цветковой, 5 – данные Т. Т. Клубовой.

Обменные ионы, контролируя количество воды и углеводородов нефти, которое может проникнуть в межслоевое пространство, оказывают большое влияние на поведение монтмориллонита в порах коллектора. В частности, от того, какой катион находится в обменном положении, резко изменяется емкость поглощения монтмориллонита, а значит и его влияние на фильтрацию нефти через коллектор [6].

Наиболее распространенными катионами, занимающими обменные позиции глинистых минералов, являются  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

По Т. Т. Клубовой для изучения влияния монтмориллонита с различными катионами в обменных позициях на фильтрационные свойства коллекторов она использовала образцы кальциевого монтмориллонита из месторождения Огланлы Туркменской ССР, обменные ионы которого были замещены  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Испытание образцов проводилось на приборе ЛП-1. Образец для опыта готовился из мелкозернистого кварцевого песка (фракция 0,1 мм) с искусственной влажностью 20%. Увлажненный образец помещался в стальной цилиндрический стакан высотой 4,5 см и диаметром 3,5 см и подвергался уплотнению при 200 атм на гидравлическом прессе ПГЛ-5 [6].

При анализе данных, приведенных в таблице 1, становится очевидным, что все разновидности монтмориллонита оказывают резко выраженное отрицательное влияние на фильтрацию нефти через коллектор.

Таблица 1 – Изменение проницаемости кварцевого песка (0,1 мм) в зависимости от примеси монтмориллонитовой глины с различными обменными ионами

Характеристика образцов	Проницаемость в дарси (по керосину*)
Кварцевый песок (фракция 0,1 мм — 100 %)	5,3297
Кварцевый песок с добавкой Н-монтмориллонита	0,8514
Кварцевый песок с добавкой $\text{NH}_4$ -монтмориллонита	0,2355
Кварцевый песок с добавкой 5 % $\text{Na}$ -монтмориллонита	0,1567

\* Опыты проведены при влажности 20% и давлении уплотнения 200 атм.

Но на этом общем отрицательном фоне меньше всего ухудшает фильтрационные свойства коллектора монтмориллонита содержащий в качестве обменных катионов ионы  $H^+$ . Однако добавка 5% Н-монтмориллонита к мелкозернистому кварцевому песчанику с проницаемостью около 5,4 дарси сразу снижает его проницаемость в 6 раз [6].

Монтмориллониты, содержащие в обменных позициях катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , оказывают на фильтрацию нефти через коллектор почти такое же влияние, как и монтмориллониты, обменные позиции которых заняты водородом.

Если же взять монтмориллонит, обменные позиции которого заняты ионами  $NH_4^+$ , то добавка 5% такой глины снижает проницаемость того же песчаника уже в 22 раза. Максимально затрудняют фильтрацию нефти через коллектор монтмориллониты, содержащие поглощенный натрий. Добавка только 5% такой глины к мелкозернистому кварцевому песчанику снижает его проницаемость в 33 раза, т. е. делает его практически непроницаемым для некоторых типов нефтей.

Полученные данные представляют практический интерес для разведки нефтяных месторождений, когда появляется необходимость прогнозировать коллекторские свойства пород, в цементе которых можно предполагать наличие монтмориллонита и для разработки залежей с искусственным поддержанием пластового давления путем нагнетания воды.

Необходимо иметь в виду, что вредное влияние воды, закачиваемой в пласт коллектора, в поровом пространстве которого находятся глинистые минералы, способные к внутрикристаллическому набуханию (монтмориллонит и в различной степени, деградированные гидрослюды), на фильтрационные возможности пород тем меньше, чем более высокомолекулярные углеводороды содержатся в нефти. Высокомолекулярные углеводороды закрепляются на обменных позициях глинистых минералов не только поляризационными силами, но и силами Ван-дер-Ваальса, которые тем больше, чем более высокий

молекулярный вес имеют углеводороды. Эти высокомолекулярные углеводороды нефти, прочно закрепившись на обменных позициях, создают своеобразное защитное покрытие на глинистых минералах, препятствующее их разбуханию под действием воды, нагнетаемой в пласт. Таким образом, ухудшение фильтрационных качеств коллектора под действием глинистых минералов, сорбировавших высокомолекулярные углеводороды нефти, практически сводится лишь к потерям нефти на эту адсорбцию и к некоторому уменьшению вследствие этого эффективного диаметра пор.

Различное воздействие монтмориллонитов на фильтрационные свойства пород-коллекторов в зависимости от обменных катионов хорошо объясняется концепцией диссоциации катионов.

Как известно, набухание монтмориллонитов и деградированных гидрослюд связано с действием натяжения в связи с развитием водных пленок на их базальных поверхностях. Эти водные пленки служат для разъединения силикатных слоев и действуют как смазка между ними. Толщина и ориентировка водных пленок контролируются обменными катионами.

Согласно концепции диссоциации, при контакте глинистого минерала с водой обменные катионы стремятся диссоциировать с поверхностью глинистого минерала, давая возможность воде проникнуть внутрь и раздвинуть силикатные слои. С этих позиций катионы  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  обладают меньшей способностью к диссоциации, чем катионы  $Na^+$  и  $Li^+$  [6].

Поэтому монтмориллониты с ионнообменными  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  будут образовывать более крупные агрегаты, между которыми будет мало воды, и молекулы воды будут расположены в строго определенном порядке. Вследствие этого они будут меньше ухудшать фильтрационные свойства пород, чем монтмориллониты с ионнообменным натрием.

Образование ориентированных водных пленок на базальной поверхности глинистых минералов изучали также Энгельгардт и Тунн (Engelhardt, Tunn, 1954). Они показали, что с уменьшением концентрации электролитов в

растворе у монтмориллонита и иллита увеличивается количество адсорбированной воды, если же концентрация солей в растворах возрастает, то количество связанной воды уменьшается. Каолинит практически не реагирует на изменение концентрации электролитов в растворе [6].

Однако необходимо отметить, что в процессе обмена основаниями структура монтмориллонита не изменяется. В зависимости от характера обменных катионов будут изменяться лишь размеры агрегатов частиц монтмориллонита, уменьшаться или увеличиваться количество адсорбированной воды.

### **Преобразование глинистого вещества в диагенезе и эпигенезе**

Следующим важным фактором, влияющим на проницаемость песчаных коллекторов, являются изменения глинистого вещества в диагенезе и эпигенезе. Аллотигенное глинистое вещество, участвующее в формировании порового пространства породы-коллектора, стремится установить подвижное химическое равновесие сначала с поровыми растворами, создающими облик породы в диагенезе, а затем с грунтовыми водами, вызывающими сдвиг достигнутого в диагенезе равновесия и способствующими эпигенетическому преобразованию породы.

Известно, что диагенетические изменения составных частей осадков определяются в первую очередь их минеральным составом и физико-химической обстановкой, которая складывается из солевого состава иловых вод, рН, Eh, а также количества и типа органического вещества. Следует, однако, иметь в виду, что характер диагенетических преобразований глинистых минералов, которые впоследствии будут цементировать песчано-алевритовые породы, заметно отличается от преобразования других минералов благодаря способности глинистых минералов к обмену основаниями. Поэтому основными реакциями, протекающими в диагенезе с участием глинистых минералов, являются реакций ионного обмена [7].

Возможное воздействие реакций ионного обмена на емкостные и фильтрационные возможности пород можно оценить, что наиболее сильно ухудшают фильтрационные возможности пород глинистые минералы, содержащие в обменных позициях одновалентные катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), слабее — двухвалентные ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и меньше всего — трехвалентные и водород. В этом аспекте исключительное значение приобретает вопрос о способности катионов заменять друг друга в обменном комплексе глинистых минералов на разных стадиях осадочного процесса.

Заместимость катионов, т. е. скорость и полнота обмена одних катионов на другие, в той или иной степени изучалась специалистами Р. Грим, а также Т. С. Берлин и Б. Б. Звягиным. Проведенными исследованиями было установлено, что заместимость катионов не является величиной постоянной. Для одного и того же глинистого минерала она может колебаться в широких пределах в зависимости от многих факторов, главнейшими из которых являются: свойства вытесняемых и вытесняющих катионов, концентрация замещающего катиона, степень заселения обменных позиций, температура и особенности структуры глинистых минералов. Кроме того, глинистые минералы обладают способностью избирательно сорбировать из раствора определенные катионы. Так, при наличии в поровых водах комплекса различных катионов каолинит, например, будет энергично сорбировать кальций, тогда как минералы группы гидрослюдов предпочтительно поглощают водород и т. д [7].

В диагенезе мы имеем сложную гетерогенную физико-химическую и биогеохимическую систему, непрерывно меняющуюся в связи с последовательным уменьшением количества воды и органического вещества, что влечет за собой изменение концентрации и солевого состава иловых вод.

Благодаря большой скорости ионнообменных реакций глинистые минералы на своем пути через толщу морской воды в осадок успевают достигнуть равновесия с катионами, находящимися в морской воде. Дальнейшее изменение состава катионов обменного комплекса глинистых

минералов будет происходить лишь при условии резкого различия концентраций отдельных ионов в морской и иловой воде, которые создаются при метаморфизме иловых вод. Изменение солевого состава иловых вод происходит в зависимости от гранулометрического состава осадков и содержания в них органического вещества первого и второго типов, которое служит питательной основой для бактериального населения илов [7].

Поровое пространство изученных пород-коллекторов выполнено минералами группы гидрослюды и каолинита в варьирующих количествах. Поведение этих групп минералов в диагенезе и эпигенезе существенно различно, вследствие чего их постседиментационное преобразование по-разному воздействует на фильтрационные возможности коллекторских пород.

Процессы приспособления аллотигенных глинистых минералов (каолинита, ди- и триоктаэдрических гидрослюды) к физико-химическим условиям, характерным для диагенеза осадков, происходили в соответствии с особенностями метаморфизма иловых вод. Метаморфизм иловых вод протекал в направлении, приводящем к сохранению и накоплению в иловых растворах компонентов, которые обладают максимальной растворимостью и вместе с тем устойчивы против биохимического разложения. Таким компонентом является в первую очередь натрий. Его преимущественное накопление обусловлено и тем, что ни каолинит, ни гидрослюда не склонны сорбировать его из растворов. В составе поглощенных ионов преобладает кальций, количество которого почти полностью может быть отнесено к каолиниту. Каолинит характеризуется незначительным содержанием обменных ионов, вследствие чего отрицательное влияние на фильтрационные свойства пород минимальное по сравнению с другими глинистыми минералами. При наличии кальция в обменном комплексе каолинита его обменная емкость становится еще меньше [7].

Что касается минералов группы гидрослюды, то слабокислые воды способствуют выщелачиванию калия из их межслоевых промежутков и

приводят к деградации этих минералов, способствуя увеличению их обменной емкости.

Таким образом, в результате диагенетических процессов, приводящих к образованию пород-коллекторов, емкость каолинита уменьшается, а гидрослюды увеличивается. Но так как и каолинит, и диоктаэдрические гидрослюды, цементирующие поры этих пород, исходно обладают низкой обменной емкостью, небольшие колебания величин емкости в ту или другую сторону практически не отражаются на коллекторских свойствах этих пород.

Эпигенетическое преобразование глинистых минералов в порах коллекторов протекает с различной интенсивностью, которая зависит в первую очередь от проницаемости этих пород, а при равной проницаемости — от минерального состава глинистого цемента и характера поровых и пластовых вод.

На постседиментационные изменения аллотигенного глинистого цемента оказывает влияние и вещественный состав породообразующей части коллектора, воздействие которого тем значительнее, чем больше в нем содержится неустойчивых минералов (полевых шпатов, биотитовых слюд и других), построенных с нарушением плотнейшей упаковки, и чем ниже степень выветрелости этих минералов. Постседиментационное преобразование аллотигенного глинистого цемента тем значительнее, чем резче различия в условиях образования составляющих его глинистых минералов и их существования в поровом пространстве коллекторов [7].

По способности сопротивляться эпигенетической переработке гидрослюдистые минералы подразделяются на две группы. Триоктаэдрические гидрослюды (гидробиотиты) достаточно легко преобразуются в эпигенезе в каолинит или монтмориллонит в зависимости от условий среды. Диоктаэдрические гидрослюды очень устойчивы. Лишь резкое несоответствие характера эпигенетических вод условиям их образования может привести к их частичной переработке в каолинит.

В участках с низкой проницаемостью, где благодаря выносу щелочей из гидратируемого биотита создается щелочная среда, образуется монтмориллонит. Это приводит к резкому снижению проницаемости пород.

При эпигенетическом преобразовании биотитовых гидрослюд в кислой среде образуется каолинит. Наличие в растворе диссоциированных ионов водорода, характерное для кислой среды, приводит к отрыву одного кремнекислородного листа от гидрослюдистой решетки в результате притяжения положительно заряженных ионов водорода и отрицательно заряженных ионов кислорода кремнекислородных тетраэдров. Образование новой каолинитовой решетки за счет разрушения гидрослюдистой всегда сопровождается выделением некоторого количества свободной кремнекислоты, которая чаще всего расходуется на образование регенерационных оболочек у кварцевых зерен [7].

Преобразование триоктаэдрических гидрослюд в лептохлориты и монтмориллонит приводит к резкому снижению проницаемости пород. Изменение их в каолинит должно улучшать фильтрационные свойства пород, но это не всегда происходит из-за вторичной цементации кварцевых зерен выделяющимся кремнеземом. Если в породе имеются условия для выноса кремнезема, фильтрационные свойства пород будут несколько улучшаться.

Диоктаэдрические гидрослюды даже в порах песчаников хорошо сопротивляются эпигенетическим преобразованиям. Лишь при наличии кислой среды, способствующей выщелачиванию калия, они будут преобразовываться в каолинит.

На эпигенетические преобразования диоктаэдрических гидрослюд практически не влияет и первичный состав обломочного скелета породы. Значительное содержание в породе разрушающихся полевых шпатов приводит к «упрочению» структуры гидрослюдистых минералов благодаря сорбции ими калия, освобождающегося при их разрушении.

Если песчаники имеют почти мономинеральный кварцевый состав, то при цементации порового пространства коллекторов аллотигенным каолинитом первичная пористость этих пород остается практически неизменной. А в кварцевых песчаниках аллотигенный каолинит в постседиментационную стадию не претерпевает изменений [7].

При полимиктовом составе обломочного скелета пород в присутствии полевых шпатов и слюд, разрушение которых сопровождается выносом калия, возможно преобразование каолинита в гидрослюда. Образование гидрослюды по каолиниту должно сопровождаться выделением некоторого количества свободного глинозема. Однако наличие его никогда не удается констатировать в порах песчаников. Обычно некоторый дефицит  $\text{SiO}_2$ , имеющий место при изменении каолинита в гидрослюда, погашается коррозией кварцевых зерен. Такое преобразование каолинита не только не способствует ухудшению фильтрационных свойств пород, но даже несколько улучшает их, так как образующиеся продукты разрушения частично занимают те места, которые принадлежали корродированным кварцевым зернам [7].

Необходимо особо подчеркнуть, что диагенетические и эпигенетические преобразования глинистых минералов в порах коллектора практически не происходят, если аллотигенная глинистая масса пропитана органическим веществом. Защитные пленки органического вещества предохраняют глинистые минералы от изменения даже тогда, когда они попадают в условия, в которых не могли бы существовать, если бы не были защищены органическим веществом. Глинистые минералы в порах породы-коллектора, лишённые защитного действия органического вещества, претерпевают те или иные изменения, обусловленные первичной пористостью породы, т. е. количеством грунтовых вод, способных проникнуть в песчаник, и характером этих вод.

Все эпигенетические преобразования глинистых минералов в порах песчано-алевритовых пород идут только до того момента, пока в пласт не пришла нефть. Сравнительное изучение глинистых минералов в коллекторах с

нефтью и без нефти показало, что приход нефти в пласт прекращает процессы преобразования глинистого вещества [7].

Такое консервирующее действие нефти на процессы преобразования глинистого вещества, цементирующего коллекторские породы, можно объяснить следующим образом. Как известно, присутствие воды того или иного происхождения необходимо для того, чтобы шли процессы образования или преобразования, что равнозначно, глинистых минералов, ибо все такого рода реакции идут через стадию раствора. Поэтому для того чтобы образовался новый минерал, необходимо прежде всего, чтобы растворился минерал исходный. Это в равной мере относится как к полной перестройке структуры глинистых минералов, так и их послойным изменениям, приводящим к образованию смешанно-слоистых минеральных образований.

Растворение и переход исходного глинистого минерала в новообразованный минерал — процесс постепенный. Начинается он обычно по краям глинистого минерала, затем выбирает те направления в глинистом веществе, в которых минеральные индивиды соприкасаются неплотно (базальные плоскости глинистых минералов), образуя смешанно-слоистые образования. В возникших смешанно-слоистых структурах упорядоченно или неупорядоченно чередуются пакеты минерала исходного и минерала новообразованного, устойчивого в данных условиях. Образование такого минерала может на некоторое время приостановить процесс изменения минерала исходного, пока новые порции пластовых вод не нарушат установленное равновесие [7].

Процесс растворения твердых тел в жидкостях является результатом взаимодействия двух конденсированных фаз — твердых тел и жидкостей. В твердых телах плотность расположения частиц вещества (атомов, молекул, ионов) велика. Процессы, связанные с перемещением в жидкости отдельных частиц, к которым относится процесс растворения, зависят от среднего взаимного расположения частиц жидкости, т. е. от структуры жидкости.

Структура жидкости определяет условия, при которых протекает перемещение частиц. Особенно большую роль играют промежутки между частицами (пустоты структуры), среднее число и размеры которых зависят от особенностей упорядоченности расположения частиц жидкости.

При изучении рассеяния жидкостями рентгеновских лучей было установлено, что в жидкостях, так же как и в твердых телах, существует упорядоченность в расположении частиц. Но в отличие от твердых тел в них существует лишь ближняя упорядоченность, а дальняя отсутствует. Поэтому для процессов растворения структура жидкости представляет больший интерес, чем структура кристалла, так как упорядоченность, существующая в жидкости, в отличие от структуры кристалла непрерывно изменяется. Дальняя упорядоченность свойственна структуре кристаллов и характеризуется тем, что порядок в расположении частиц кристалла, существующий в элементарной ячейке, распространяется на весь кристалл. В жидкостях упорядоченность во взаимном расположении частиц нарушается их тепловым движением. Порядок в расположении частиц относительно какой-нибудь частицы сравнительно быстро убывает с ростом расстояния от этой частицы, и координаты достаточно удаленных друг от друга частиц жидкости оказываются практически независимыми. Это упорядоченность ближняя.

Ближняя упорядоченность в расположении частиц жидкости характеризуется такими же величинами, как и структура кристалла. Это прежде всего координационное число частиц и набор равновесных расстояний между частицами (радиусы координационных сфер) [7].

Рентгеновское и оптическое изучение воды, а также изучение самодиффузии водных молекул показало, что в воде сохраняется в статическом смысле расположение молекул, свойственное структуре льда. Структура льда обусловлена строением самой молекулы воды, в которой внешние электроны и ядра водорода (протон) расположены так, что молекула имеет четыре полюса электрических зарядов (два положительных и два отрицательных),

находящихся в вершинах тетраэдра, центр которого совпадает с центром атома кислорода.

В структуре льда молекулы соприкасаются разноименными полюсами и каждая молекула окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, расположенными по тетраэдрическому закону. Структура льда является одной из самых «ажурных», и координационное число в ней равно четырем. В структуре льда много пустот, размер которых больше размеров молекул воды. Эти пустоты образуют каналы [7].

Приход нефти в пласт сопровождается вытеснением из порового пространства воды, но не вся вода может быть вытеснена из пор. Количество остаточной воды зависит от свойств воды (концентрация в ней солей, характер растворенных солей и др.), вязкости и активности вытесняющей нефти, содержания в ней асфальтенов, термодинамического состояния системы нефть — вода — порода, минералогического состава как породообразующей, так и цементирующей части коллектора и проницаемости его. Количество остаточной воды уменьшается с увеличением активности нефти, гидрофобности минеральной части коллектора, проницаемости его, а также с понижением температуры и количества растворенного газа в нефти при малой ее активности [7].

На количество остаточной воды оказывает влияние также карбонатность пород. Чем выше карбонатность пород, тем меньше количество остаточной воды.

Но главным фактором, контролирующим количество остаточной воды, является количество и минеральный состав глинистого вещества, цементирующего поры породы-коллектора. Количество остаточной воды прямо пропорционально гидрофильности глинистого минерала. По степени гидрофильности основные глинистые минералы располагаются в ряд: монтмориллонит — деградированные гидрослюда — гидрослюда — каолинит.

Остаточная вода располагается в виде тонкой пленки вокруг минеральных частиц. Толщина ее будет зависеть от перечисленных выше причин. Заключенная между минеральными частичками остаточная вода имеет структуру льда. В пустоты этой ледяной пленки входят молекулы углеводородов нефти, заполняя их. Отсутствие пустот прекращает трансляционные движения воды. Вода теряет свою растворяющую способность, а значит прекращаются и минералообразующие процессы, ибо, как показано выше, все они идут через стадию раствора. Прекращение минералообразующих процессов в коллекторах в связи с приходом нефти в пласт, в случае глинистого цемента, может быть связано также с ионнообменными реакциями между катионами, занимающими обменные позиции глинистых минералов и углеводороды нефти. Предпочтительная адсорбция органических молекул глинистыми минералами подтверждена экспериментами Уайтхауза и Мак-Картера (Whitehouse, Mac-Carter, 1958) [7].

### **Аутигенное глинообразование**

Кроме аллотигенного глинистого вещества, цементирующего обломочный скелет породы-коллектора, весьма часто наблюдаются аутигенные выделения глинистых минералов в порах песчаников и алевролитов. Среди такого рода новообразований главная роль принадлежит каолиниту. Выделения аутигенного каолинита обычно приурочены к прослоям, обогащенным полевыми шпатами (за счет разрушения которых он образуется), к стяжениям сидерита, а также к участкам, содержащим органическое вещество. Во всех перечисленных случаях образование аутигенного каолинита связано с кристаллизацией из растворов, обогащенных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в слабокислой среде [7].

Совместное нахождение аутигенных каолинита и сидерита, условия образования которых резко различны, легко объясняется последовательной сменой геохимической обстановки в осадке, обусловившей в свою очередь имеющую место последовательность выделения аутигенных минералов. Все

эти новообразования описаны автором в четвертой главе. Здесь же только подчеркивается их влияние на коллекторские свойства пород.

Аутигенные глинистые минералы благодаря особенностям своего образования сильнее ухудшают фильтрационные возможности пород-коллекторов, чем такие же аллотигенные глинистые минералы. Эти особенности состоят в том, что, выпадая из раствора, аутигенные глинистые минералы имеют весьма ограниченное пространство для их свободного роста и поэтому они плотно прилегают друг к другу, не оставляя путей для движения нефти. В то же время частички аллотигенных глинистых минералов, окруженные водной пленкой, толщина которой иногда достигает до 50 мкм в зависимости от гидрофильное глинистого минерала, не могут плотно прилегать друг к другу. Буферная водная пленка между аллотигенными глинистыми частичками, имеющая структуру льда, обладает большим количеством каналов, через которые могут мигрировать молекулы органического вещества. Таким образом, глинистые минералы, участвуя в формировании порового пространства коллекторов, в конечном счете определяют фильтрационные возможности пород [7].

### 3. Методы определения глинистых минералов

Определение вещественного состава пород-коллекторов является сложной задачей. Проблема изучения глинистых пород и составляющих их глинистых минералов в настоящее время становится актуальной в различных направлениях геологических изысканий и разработки месторождений.

Для определения вещественного состава минералов подходят следующие методы:[8]

1. Кристаллооптический метод изучения пород в шлифах и зернах в иммерсии. Цементированные породы изучаются в первую очередь в шлифах, рыхлые в зернах.
2. Химический анализ полный и частичный, а также анализ водных и кислотных вытяжек при определении отдельных элементов и соединений.
3. Спектральный анализ для определения содержания малых и редких элементов.
4. Хроматический анализ - для определения минерального состава глинистых пород и диагностики карбонатных минералов в различных карбонатных породах.
5. Капельный анализ для определения минерального состава глинистых пород.
6. Термический анализ. Метод нагревания и охлаждения минералов с регистрацией изменения температур или разности температур во времени.
7. Рентгеноструктурный анализ. Метод облучения кристаллов рентгеновскими лучами, при котором наблюдается дифракция.
8. Электронная микроскопия. Метод исследования микроструктуры тел при увеличении до многих сотен тысяч раз. Для получения увеличенного изображения используется пучок электронов.

В данной работе для определения минералов пород - коллекторов

рассмотрим наиболее подходящие физико-химические и физические методы исследования осадочных пород:

1. Инфракрасная спектроскопия (ИК). Метод занимается, главным образом, изучением молекулярных спектров испускания, поглощения и отражения, так как в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

### 3.1. Инфракрасная спектроскопия. Общие понятия

**Спектроскопия** – это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое дает информацию о самом веществе, атомах и молекулах, составляющих вещество, о его строении и свойствах. Спектроскопия использует весь диапазон электромагнитного излучения, включая гамма – лучи, рентгеновские лучи, инфракрасные лучи, видимые и ультрафиолетовые лучи, микроволновое излучение и радиочастоты. Метод абсорбционной спектроскопии основан на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом [11].

Таблица 2– Длины волн электромагнитного излучения.

Видизлучения	Диапазондлинволн
Гамма-излучение	10-2нм
Рентгеновское	10-2 – 1 нм
Ультрафиолетовое	5 – 400 нм
Видимое	400 – 700 нм
Инфракрасное	700 нм – 300 мкм
Микроволновое	300 мкм – 300 мм
Радиоволны	От 300 ммдонесколькихкилометров

В зависимости от объекта исследования спектроскопия подразделяется на атомную и молекулярную. Атомная спектроскопия изучает строение и свойства атомов, молекулярная – строение и свойства молекул. Методом спектроскопии является спектральный анализ. В спектральных методах анализа используется способность атомов и молекул поглощать и испускать электромагнитное излучение.

Инфракрасная спектроскопия – раздел спектроскопии, который включает

в себя получение и изучение инфракрасных спектров. Инфракрасная спектроскопия занимается, главным образом, изучением молекулярных спектров испускания, поглощения и отражения, так как в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Инфракрасная спектроскопия является такой же специфической характеристикой, как отпечатки пальцев человека. По спектрам вещество может быть идентифицировано, если его спектр известен. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет определить состояние воды в минерале, характер изоморфных примесей, степень структурной упорядоченности, отнесение минералов к определенному структурному типу и др.

Инфракрасный анализ широко внедряется для аналитического и структурного исследования всех веществ, кроме металлов. Достоинством методов колебательной спектроскопии, по сравнению, например, с рентгеновским анализом, является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии - газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе, в то время как другие методы исследования для этих целей не пригодны

### **3.2. Основные характеристики электромагнитного излучения**

Электромагнитное излучение имеет следующие основные параметры: длина волны  $\lambda$ , частота  $\nu$  или волновое число  $\nu$  и соответствующая им энергия излучения  $E$ .

*Длина волны* есть расстояние, которое проходит волна за время одного периода. Основными единицами измерения длин волн в ультрафиолетовой и видимой области являются нанометры ( $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$ ), в инфракрасной области - микрометры ( $1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$ ). Длина волны зависит от показателя преломления среды, в которой распространяется излучение. Скорость распространения излучения в различных средах различна, поэтому для характеристики определенного участка спектра используют частоты или волновые числа,

которые не зависят от среды [11].

*Частота излучения  $\nu$*  есть число колебаний в одну секунду; она равна отношению скорости распространения излучения (скорости света  $c$ ) к длине волны  $\nu = c / \lambda$ .

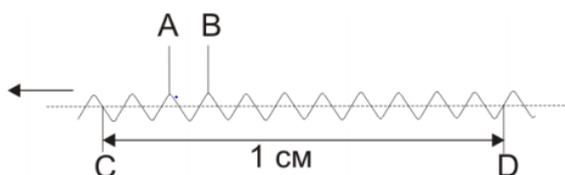


Рисунок 6 – Длина волны соответствует расстоянию АВ; волновое число – число волн,приходящееся на 1 см - CD; частота – число волн, проходящих через фиксированную точку С в единицу времени.

Частота измеряется в обратных секундах  $c^{-1}$  или герцах ( $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$ ).

**Волновое число  $\nu$**  показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме (рисунок 6) и определяется соотношением

$$\nu = 10^4 / \lambda, \quad (1)$$

Волновое число измеряется в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), длина волны  $\lambda$  в микрометрах (мкм), следовательно, в вакууме длине волны  $4000 \text{ \AA}$  соответствует волновое число  $\nu = 25000 \text{ см}^{-1}$ .

Волновое число связано с частотой излучения:

$$\nu = c\nu, \quad (2)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме ( $c \approx 3 \times 10^8 \text{ м/с}$ ).

**Энергия излучения  $E = h\nu$** , где  $h$ – постоянная Планка ( $h = 6,62 \times 10^{-31} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ ).

Набор длин волн (или частот) представляет собой спектр излучения.

Деление электромагнитного спектра наряд областей является достаточно условными связано, главным образом, со способом получения и регистрации

излучения различных длин волн (или частот) с использованием различных оптических материалов. Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам, которые должны быть прозрачны в данной области спектра [11]

1) область 0,8...2 мкм – ближняя инфракрасная область, для которой в качестве оптических материалов используются кварц и кварцевое стекло;

2) область 2...40 мкм - средняя (фундаментальная) инфракрасная область, где в качестве оптических материалов используются щелочно-галогенидные кристаллы (LiF, NaCl, KBr, CsI, в виде монокристаллов или порошков). В данной области спектра проводятся исследования минералов и органических соединений (в современных приборах солевая оптика заменена дифракционными решетками);

3) область до 200 мкм – далекая инфракрасная область, в которой при помощи дифракционных решеток исследуются некоторые неорганические соединения.

В различных современных приборах, применяемых для регистрации спектров инфракрасного поглощения минералов обычно используют поглощение инфракрасного излучения в области 2,5-25 мкм ( $4000-400\text{ см}^{-1}$ ).

### 3.3. Поглощение инфракрасного излучения

Электромагнитное излучение любого диапазона частот при попадании на вещество претерпевает изменения: часть энергии отражается, часть поглощается, часть проходит (пропускается) через вещество [11].

Если  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока, а  $I_{\text{отр}}$  – отраженного потока,  $I_{\text{погл}}$  – поглощенного потока, и  $I_t$  – прошедшего светового потока, то можно записать:

$$I_0 = I_{\text{отр}} + I_{\text{погл}} + I_t, \quad (3)$$

Интенсивность поглощения, зависящая от того, какая доля падающей лучистой энергии поглощается определенным количеством вещества, является не менее важной характеристикой вещества, чем длина волны, отвечающая полосам спектра поглощения данного вещества. Как длина волны, так и интенсивность поглощения зависит от внешних условий, таких, как температура, концентрация и растворитель.

В случае регистрации спектров поглощения в инфракрасной области, также как и в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра, соотношение между пропусканием света системой и концентрацией поглощающих веществ выражается законом Ламберта-Бугера-Бера:

$$D = \lg I_0 / I = \lg I_0 - \lg I = \epsilon c d, \quad (4)$$

где  $D$  – оптическая плотность;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I$  – интенсивность прошедшего света;  $c$  – молярная концентрация;  $d$  – толщина поглощающего слоя;  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения для данного волнового числа и температуры.

Согласно этому уравнению, каждый слой среды определенной толщины поглощает одну и ту же часть падающего на него излучения или, другими словами, каждая молекула поглощающего вещества поглощает постоянную часть падающего на нее излучения.

Чтобы представить поглощение инфракрасного излучения веществом, необходимо вспомнить принципы *простого гармонического движения*.

Представим себе две сферы, или массы (ионы, атомы), связанные упругой пружиной (химической связью), что должно выглядеть примерно так, как показано на рисунке 7.



Рисунок 7 – Графическая иллюстрация простого гармонического осциллятора

Это то, что известно как *простой гармонический осциллятор*. После приведения в движение эти сферы будут колебаться (или вибрировать) с определенной частотой в зависимости от массы сферы и жесткости пружины. Сферы (атомы, ионы) с малой массой легче двигаются, чем с большой массой. Таким образом, меньшие массы колеблются на более высокой частоте, чем большие массы. Если сила взаимодействия между ионами достаточно велика (очень тугая «пружина»), то при деформации такой конструкции она быстро возвращает их первоначальное положение равновесия. С другой стороны, слабая «пружина» легко деформируется, что занимает намного больше времени, чтобы вернуться в свою форму. Таким образом, жесткая пружина будет колебаться на более высокой частоте, чем слабая. Таким образом, сила взаимодействия, обусловленная химической связью между частицами, массы и расстояния между связанными частицами представляют собой простой гармонический осциллятор, который имеет свою *характерную гармоническую* частоту колебания.

При любой температуре выше абсолютного нуля, все атомы вещества (ионы в кристаллической решетке минерала) колеблются около некоторого положения равновесия, находясь на определенном расстоянии друг от друга в соответствии с энергией взаимодействия. Простые гармонические осцилляторы, составленные связанными атомами (молекулами), колеблются с частотами, соответствующими частотам инфракрасного диапазона. Если на вещество направить инфракрасное излучение, то его поглощение будет происходить на частотах колебания гармонических осцилляторов, входящих в состав данной молекулы вещества.

Определенные частоты соответствуют колебания определенных связей и определенных групп связей в молекуле. Наличие таких частот колебаний – *характеристических* частот – позволяет делать вывод о строении изучаемых молекул и имеет большое значение для молекулярного спектрального анализа. По инфракрасным (ИК) спектрам вещество может быть идентифицировано.

Можно определить симметрию и структуру молекул, термодинамические характеристики; провести количественный анализ, изучить химические равновесия и кинетику химических реакций, контролировать ход технологических процессов [11].

Однако если бы в молекуле существовали лишь колебательные движения ядер, то ее спектр состоял бы из отдельных линий. В действительности на каждое колебательное движение накладывается вращательное движение молекулы. Это ведет к замене отдельной линии полосой, состоящей из большого числа тесно расположенных линий. Следовательно, каждому переходу между двумя колебательными состояниями молекулы отвечает не одна линия, а полоса.

При этом выборочно поглощается энергия на тех частотах, которые совпадают с частотами колебаний атомов в молекулах вещества, с частотами вращения молекулы или с частотами колебаний кристаллической решетки. Каждое вещество имеет свой колебательный спектр. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма, интенсивность определяются структурой и химическим составом вещества. Это дает возможность по ИК-спектрам проводить качественный и количественный анализы вещества во всех агрегатных состояниях.

Рассмотрение колебательных движений атомов в молекуле позволяет провести классификацию колебаний на два класса: *валентные*  $\langle \nu \rangle$  и *деформационные*  $\langle \delta \rangle$  [11].

**Валентные колебания** представляют собой растяжение или сжатие связей атомов в молекуле; углы между связями остаются примерно неизменными. Существуют симметричные и антисимметричные колебания.

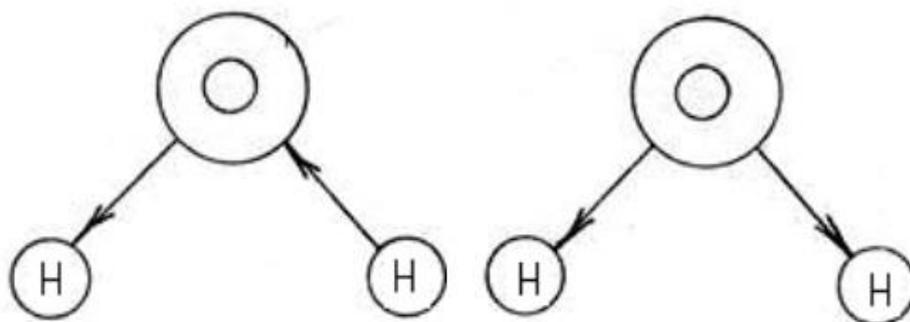


Рисунок 8 – Валентные антисимметричные  $\nu_{as}$  (а) и симметричные  $\nu_s$  (б) колебания

**Деформационные колебания** – это типы колебаний, которые сопровождаются изменением углов между связями молекул. Такие колебания связываются с более низкими величинами силовых постоянных; соответствующие полосы поглощения появляются при более низких частотах по сравнению с валентными.

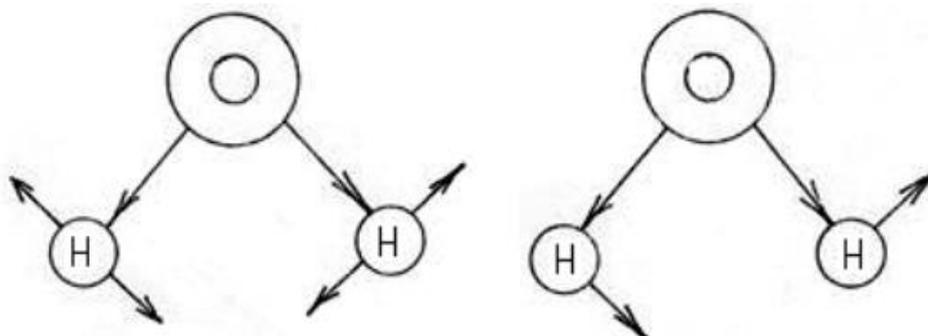


Рисунок 9 – Деформационные симметричные  $\delta_s$  (а) и антисимметричные  $\delta_{as}$  (б) колебания

Необходимо отметить, что всякая молекула в энергетическом отношении является электромагнитной системой. Общая энергия молекулы, находящейся на определенном энергетическом уровне, может быть представлена как сумма этих энергий

$$E = E_{эл} + E_K + E_{вр} , \quad (5)$$

На рисунке 8 приведены энергетические уровни молекулы, находящейся в обычном невозбужденном состоянии  $\langle A \rangle$  (это состояние называют основным

состоянием). Более высокие энергетические уровни соответствуют вторым и т. д. возбужденным состояниям <Б>. Каждому электронному уровню соответствует один основной и несколько возбужденных колебательных уровней. Аналогично каждому колебательному уровню соответствует один основной и несколько возбужденных вращательных уровней.

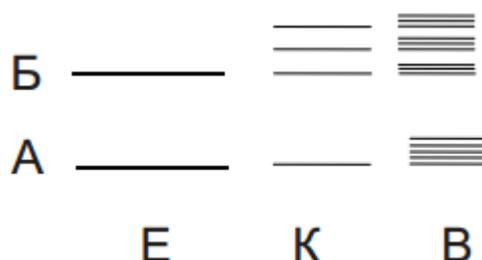


Рисунок 10 – Схема энергетических уровней:

Е – электронные уровни; К – колебательные уровни; В – вращательные уровни

Если нет воздействия на атомы и молекулы, которые переводят их в возбужденное состояние, то все они оказываются на самом низком основном уровне, который является начальным уровнем всех линий поглощения. Если молекула поглощает излучение, то ее энергия повышается и происходит переход с более низкого энергетического уровня на более высокий. Каждая молекула имеет набор дискретных квантовых состояний, которые отличаются друг от друга значениями всех видов энергии.

Совокупность серий полос, отвечающих переходу молекулы с данного колебательного уровня на соседние, представляет собой колебательный спектр. Если переходы сопровождаются поглощением энергии, то спектр называется спектром поглощения. Спектр поглощения можно получить, если на пути электромагнитного излучения помещено вещество, поглощающее лучи определенных длин волн.

Колебательные уровни молекул расположены на сравнительно близких расстояниях друг от друга так, что частота колебательного спектра относится к инфракрасной области спектра с длиной волны в несколько микрон.

Таким образом, колебательно-вращательный спектр вещества наблюдается при поглощении им ИК - излучения, когда в результате взаимодействия с фотонами  $h\nu$  происходят изменения колебательно-вращательных состояний, т. е. Увеличиваются амплитуды колебания связей, при этом молекулы переходят на другие уровни энергии [11].

Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из отдельных полос. Число и частоты полос в спектре зависят: а) от числа образующих молекулу атомов; б) масс атомных ядер; в) геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации; г) потенциального поля внутри молекулярных сил. Интенсивность полос в спектре определяется электрическими свойствами молекулы: электрическим дипольным моментом и поляризуемостью, а так же их изменением в процессе колебаний.

Таким образом, сущность метода инфракрасной спектроскопии состоит в следующем.

Инфракрасные лучи, проходя через вещество, вызывают возбуждение колебательных уровней молекул. Если частота инфракрасного излучения совпадает с частотой колебания молекулы, то происходит резонансное поглощение энергии с образованием полосы поглощения. Она характеризуется частотой колебания  $\nu$  (или длиной волны  $\lambda$ ), формой и интенсивностью. Форма инфракрасной полосы поглощения наиболее точно характеризуется графиком  $k = f(\lambda)$ , где  $k$  – коэффициент поглощения.

В качестве примера на рисунке 11 представлен ИК-спектр каолинита.

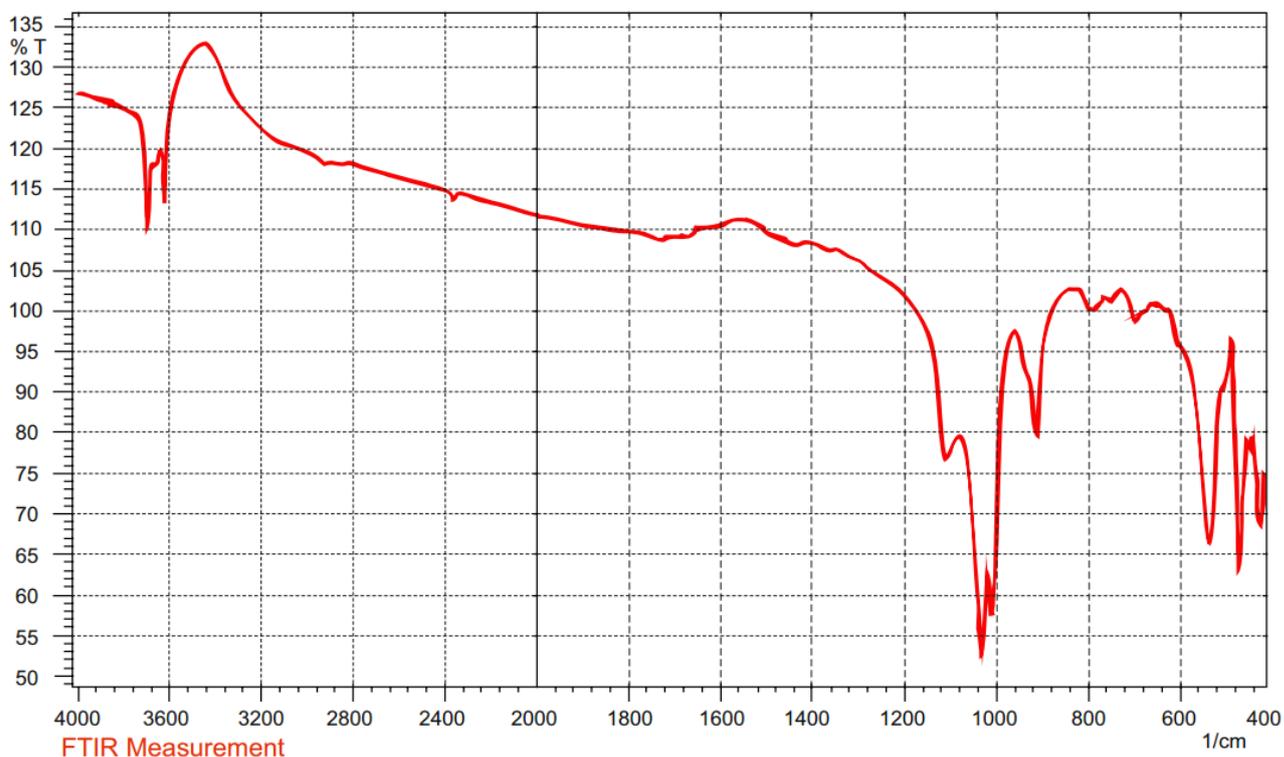


Рисунок 11 – Спектр инфракрасного поглощения образца каолинита, из учебной коллекции кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Томского политехнического университета (предоставлен доц. Ананьевой Л.Г.).

### **3.4. Техника и методика ИК-спектроскопии минералов**

Исследование минералов методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) включает три этапа – приготовление образца, регистрацию его спектра и его интерпретацию. Все этапы являются важными для достижения цели – получения не искаженной картины спектра и на основании спектра – наиболее полной информации о строении свойствах вещества [11].

#### **3.4.1. Приборы для ИК-спектроскопии.**

Приборы для ИКС исследования называются спектрометрами и спектрофотометрами, с помощью которых измеряется интенсивность излучения, которое фокусируется на детекторные устройства.

В научной литературе имеются руководства, книги обзорные статьи с описанием и обсуждением аппаратуры, а также инструкции по эксплуатации различных стандартных приборов, которые постоянно совершенствуются. В

практике минералогических исследований использовались такие ИК-спектрометры как UR-10, UR-20, Specord 75 IR, Specord M40 («К. Цейсс», Йена), Nicolet 6700, а также японские спектрометры фирмы Shimadzu. Поэтому в настоящем параграфе будут лишь кратко рассмотрены вопросы регистрации ИК-спектров, методы приготовления образцов и связанные с ними вопросы.

Принципы действия ИК-спектрометров в общем довольно просты. Сложность представляют их механические и электрические устройства, которые необходимы для воспроизведения малейших изменений поглощаемой энергии в виде точно регистрируемого спектра. Спектрометры, используемые в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, отличаются от ИК-спектрометров главным образом своей оптикой. Дело в том, что не все материалы одинаково прозрачны в инфракрасных лучах, поэтому в ИК-спектрометрах применяются плоские и вогнутые зеркала, линзы, и делители инфракрасного излучения, поверхность которых покрыта материалом, сильно отражающим инфракрасные лучи, например, слоем алюминия [11].

ИК-спектрометр состоит из нескольких частей: источника излучения, щелей, диспергирующих элементов, приемника излучения и различных зеркал. Принцип работы любого ИК-спектрометра заключается в следующем. Инфракрасное излучение, получаемое от специального источника (в современных приборах используется лазер), проходит через исследуемое вещество и далее разлагается на спектр с помощью специальных призм или дифракционных решеток. Отдельные участки этого спектра последовательно направляются на приемник излучения (фотоприемник, болометр, радиационная термомпара) и затем после усиления фиксируются соответствующим записывающим устройством. Конструкция современных инфракрасных спектрометров предусматривает обычно автоматическую запись спектра с выводом информации на компьютер [11].

Промышленность многих стран в настоящее время выпускает ИК-спектрометры самых различных моделей.

### 3.4.2. Принципы устройства и действия Фурье-спектрометров.

Термин «ИК-Фурье спектроскопия» возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. ИК-Фурье спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК – спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом. Спектры веществ, полученные на ИК-Фурье спектрометрах, не отличаются от спектров, полученных на диспергирующих ИК-спектрометрах [11].

Спектры с помощью Фурье-спектрометров получают в два этапа. Сначала регистрируется интерферограмма т. е. выходной световой поток в зависимости от разности хода разделенной на когерентные пучки входной волны от источника. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных компьютеров. Однако сложность получения спектров с помощью Фурье- спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами:

1) с помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр;

2) благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, то Фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле. Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал - шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора;

3) Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах она определяется непосредственно

Рассмотрим основные принципы работы ИК-Фурье спектрометров и технику ИК-спектроскопии, с помощью которой исследуются ИК-спектры минералов на примере ИК-Фурье спектрометра **IRPrestige-21** (FTIR-8000S) фирмы Shimadzu, который используется в лабораторном комплексе на кафедре геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ [11].



Рисунок 12 – Внешний вид ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21

В качестве источника инфракрасного излучения в приборе используется гелиево-неоновый лазер с выходом мощности 0,5 мВт. Спектрометр IRPrestige-21 сопряжён с персональным компьютером, у которого установлено программное обеспечение **IRsolution**. При включении программы и запуске системы **FTIR Windows** запускается автоматически. Стандартные операции Windows более детально описаны в любом учебнике по информатике.

Программа IRsolution содержит функцию поправки на состояние среды, которая позволяет уменьшить влияние на спектр таких атмосферных явлений, как повышенная влажность и повышенное содержание углекислого газа [11].

**IRPrestige-21** состоит из следующих основных частей:

1. Источник излучения -He – Ne лазер;
2. Кюветное отделение;
3. Оптическая система, включающая систему зеркал и делителей;

4. Интерферометр Майкельсона (скорость сканирования до 75 сканов/сек);

5. Детектор ИК-излучения.

6. Прибор подключен к персональному компьютеру и управляется программой **IRsolution**, которая работает в среде Windows 98/2000/Me/NT/XP

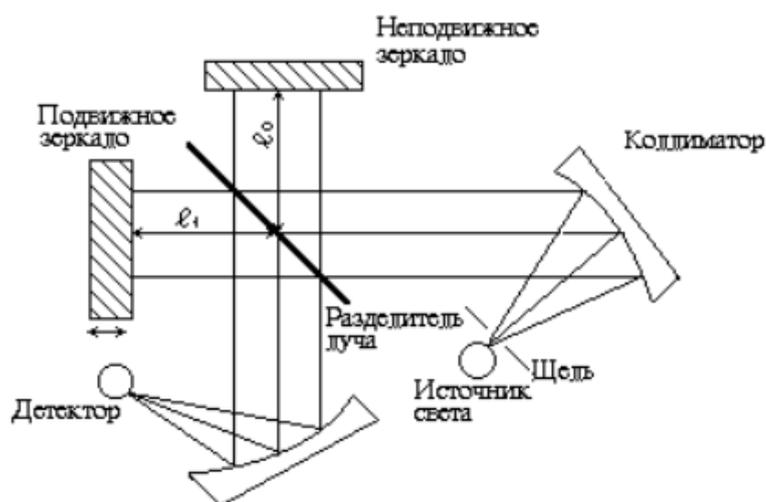


Рисунок 13 – Оптическая схема Фурье-спектрометра IR Prestige-21

Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное и подвижное и полупрозрачную светоделительную пластину (разделитель луча), расположенную вместе пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал (рисунок 13). Пучок излучения от источника света через щель и коллиматор, попадая на светоделительную пластину, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало, второй – на подвижное зеркало; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце и поступает на детектор излучения. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока  $I(x)$  периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения  $\nu$

и смещения подвижного зеркала  $x$ . В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала [11].

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на компьютере.

На спектрофотометре Specord M40 спектры ИК-поглощения регистрируются в интервале  $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,01 \text{ см}^{-1}$ , а на спектрофотометре с преобразователем Фурье IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» (FTIR-8400S) в интервале  $300 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,001 \text{ см}^{-1}$  (FT-IR), с помощью программного обеспечения IRsolution.

### **3.4.3. Техника и методика приготовления образцов.**

Для того чтобы исследовать вещество методом ИК-спектроскопии, необходимо приготовить образец для исследования. Если опытный образец приготовлен неправильно или же взят в недостаточном количестве, то имея в своем распоряжении даже самый первоклассно и хорошо отрегулированный спектрофотометр нельзя получить удовлетворительный спектр. Вот почему подбору методики приготовления образца в зависимости от объекта и целей исследования следует уделять самое серьезное внимание. Время, потраченное на подбор методики и тщательное приготовление образца, всегда оправдано. Практически все вещества, за исключением металлов, могут быть исследованы методом ИК-спектроскопии, независимо от их физического состояния, цвета, кристаллической формы, молекулярного веса, мела компонентов, растворимости и числа фаз.

Наиболее приемлемыми способами подготовки образцов для получения ИК-спектров поглощения твердых веществ (и, в частности, минералов и других родственных объектов) является *метод суспензии* или взвеси, *метод осадочных пленок* и *метод запрессовки* исследуемого вещества с галогенидами щелочных металлов. Все эти методы предусматривают сильное измельчение образца [11].

Мы рассмотрим наиболее распространённую методику приготовления твердых образцов в виде спрессованных таблеток. Используя галоидные соли щелочных металлов в качестве материала матрицы для твердого вещества, эти исследователи установили, что если матрица и исследуемое вещество имеют близкие показатели преломления, то рассеяние ИК-излучения будет небольшим. Хорошо приготовленная таблетка прозрачна на просвет, не имеет трещин и непрозрачных включений, что в свою очередь может служить критерием правильности ее приготовления.

Сущность метода прессования заключается в следующем. Небольшое количество исследуемого твердого вещества тщательно измельчают в порошок и тщательно смешивается с галогенидом щелочного металла (обычно с KBr, который служит «наполнителем») в агатовой ступке (но лучше в сапфировой), а затем полученная смесь спрессовывается в специальном держателе (прессформе) в таблетки или диски в течение 1-3 мин под большим давлением порядка  $10-12 \text{ т/см}^2$  [11].

В данной работе спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR-8400S) в интервале  $300...4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,001 \text{ см}^{-1}$  (FT-IR), с помощью программного обеспечения IRsolution (кафедра геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ). В этом случае использовалась навеска вещества около 0,1 мГ и 10 мГ KBr для прессования таблетки диаметром 2 мм.

Для того чтобы измеряемые концентрации исследуемого вещества укладывались в диапазон измерений, необходим подбор массы минерала. Если масса вещества будет небольшой, то получаемые на спектрограмме пики поглощения будут также небольшой величины и их будет сложно использовать как для количественного измерения, так и для качественного определения. В случае избыточной массы исследуемого минерала величина максимумов ИК-поглощения будет очень велика и окажется за пределами измеряемого диапазона.

Подавляющее число исследований инфракрасных спектров производится, начиная с области 2 $\mu$ . Если размеры частиц несколько превышают эту величину, происходит рассеяние коротковолнового излучения, влияющее на крутизну наклона линии фона и приводящее к ухудшению качества спектров.

Данная методика прессования на воздухе приводит к тому, что полученная таблетка через короткий промежуток времени мутнеет, даже если она хранится в сухой атмосфере, так как высокая гигроскопичность КВг может привести к присутствию в спектре полос адсорбированной воды и углекислого газа.[11].

В данной работе исследовались образцы известных глинистых минералов из учебной коллекции кафедры геологии и разведки полезных ископаемых, представленные доцентом этой кафедры Л.Г. Ананьевой, которые использовались как «эталонные» образцы, а также образцы глинистых минералов из различных месторождений из коллекции минералогического музея Томского политехнического университета, представленные заведующей Минералогическим музеем ТПУ Т.Е. Мартыновой. Образцы для исследования (всего 34 образца), предоставленные профессором кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений М.В.Коровкиным, отобраны им из ядерного материала по разрезу скважины № XY нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия).



Рисунок 14. Обзорные спектры инфракрасного поглощения глинистых минералов: 1 – каолинит из учебной коллекции ГРПИ (Л.Г.Ананьева) и 2 – каолинит из Красноярского края Верхотуровское месторождение (Т.Е.Мартынова).

На рисунке 14 представлены спектры инфракрасного поглощения двух образцов: каолинит из учебной коллекции кафедры геологии и разведки полезных ископаемых, представленный доцентом Л.Г. Ананьевой и каолинит образец из месторождения Верхотуровское (Красноярский край), представленный заведующей Минералогическим музеем ТПУ Т.Е. Мартыновой. Из сравнения двух представленных спектров видно, что они практически идентичны.

Спектр монтмориллонита существенно отличается от спектра каолинита.

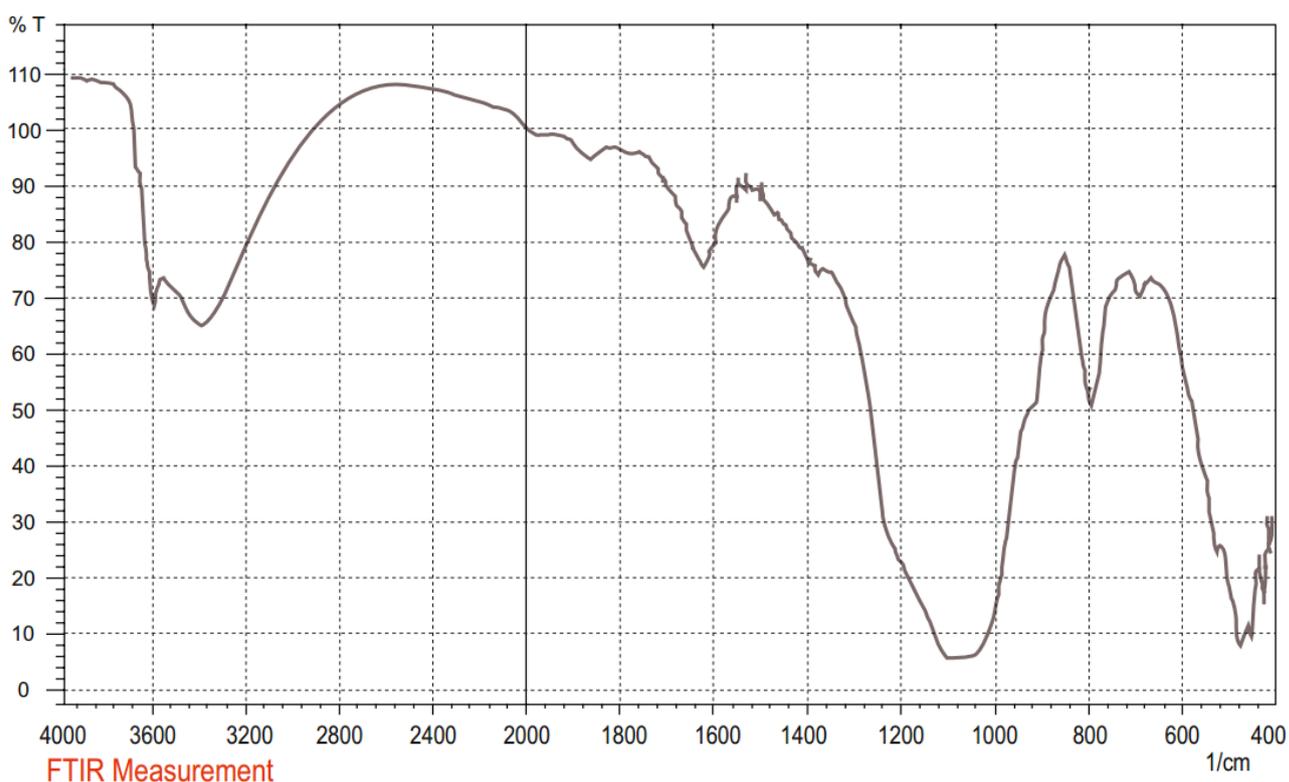


Рисунок 15 – Спектр инфракрасного поглощения образца монтмориллонита, из учебной коллекции кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Томского политехнического университета (предоставлен доц. Ананьевой Л.Г.).

**Получение микротаблеток.** Современные микропрессформы позволяют получать таблетки с диаметрами 1,5 и 0,5 мм, для которых требуется менее 4 мГ КВт, а исследуемого минерала менее 0,01 мГ, т. е. Можно исследовать маленькую крупинку твердого вещества, извлеченную из какой-либо минеральной пробы. Наибольшим преимуществом этой методики является возможность получения количественных данных, особенно если в распоряжении исследователя имеются малые количества вещества. При таких размерах прессформ удобно использовать малогабаритные настольные прессы, позволяющие формировать таблетки для анализа вручную, прилагая не очень большие усилия.

Затем, после прессования полученная прозрачная таблетка КВт с исследуемым минералом крепится в специальном держателе, помещается в основной пучок излучения спектрофотометра, где и происходит регистрация ИК-спектра поглощения обычным способом.

В научной литературе также приводятся сведения, что возможно поглощение воды бромистым калием не только из атмосферы. Сам процесс растирания KBr приводит к сильному возрастанию интенсивности поглощения воды в ИК-спектре получающихся таблеток. Интенсивность этих полос поглощения почти прямо пропорциональна времени растирания. Однако, использование в программном обеспечении применяемого нами ИК-спектрометра **IRPrestige-21** функции вычитания фона (присутствующих паров воды, воздуха и других веществ, находящихся на пути падающего пучка излучения лазера) позволяет избавиться от этого недостатка.

Метод таблетирования, несмотря на перечисленные выше недостатки, за редким исключением обладает значительными преимуществами перед всеми другими методами. Он обеспечивает получение ИК-спектров твердых веществ очень хорошего качества, которые в ряде случаев невозможно получить другими методами. Не случайно, поэтому все ИК-спектры минералов и других родственных объектов, приведенные в многочисленных научных публикациях, получены с помощью метода таблетирования исследуемых образцов с бромистым калием.

Большим преимуществом данного метода является также и то, что в ИК-спектре исследуемого вещества отсутствуют паразитные полосы поглощения растворителя, так как сам бромистый калий не имеет собственных полос поглощения в спектральной области от 2 до 25 мкм. Светорассеяние получаемых таблеток находится в допустимых пределах. Кроме того, таблетки имеют перед взвесами то неоспоримое преимущество, что в них и концентрация и толщина слоя легко могут быть определены. Следовательно, их можно использовать для количественных определений.

Методику прессования таблеток с KBr целесообразно применять для образцов, которые: 1) нерастворимы в обычных ИК - растворителях; 2) аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру; 3) не содержат ионов, способных к обмену.

### 3.4.4. Способы изображения ИК-спектров минералов

Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т. е. выражаются с помощью двух переменных величин – фактора интенсивности и фактора длины волны. Выбор наиболее подходящих выражений для этих двух факторов зависит от условий работы, области исследования, а также от дальнейшего применения полученных величин [11].

Фактор интенсивности может быть выражен следующим образом:

$I/I_0$  -пропускание, доля пропущенного излучения;

$I/I_0 \cdot 100$  -пропускание, %;

$[I_0 - I/I_0] \cdot 100$  -поглощение, %;

$D = \lg I_0/I$  – оптическая плотность.

При указанных способах выражения фактор интенсивности, толщина слоя и концентрация могут быть измерены влюбых единицах: толщина – в мм, см; концентрация – в весовых и объемных процентах, в г/л, мг/л, г/мл, мг/мл, моль/л ит. д.

В инфракрасной области спектра запись производится обычно в процентах пропускания или поглощения. Спектр поглощения может быть охарактеризован следующими величинами:

- 1) длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах;
- 2) длинами волн в минимумах кривой поглощения и интенсивностью в этих точках;
- 3) длинами волн, отвечающих перегибам кривой поглощения, и интенсивностью для этих точек.

При исследовании любого минерала производится запись спектра во всём исследуемом диапазоне в интервале  $400...4000\text{ см}^{-1}$  – это так называемые *обзорные спектры* (рисунок 13), которые позволяют увидеть все области ИК-поглощения исследуемого образца. В обзорных спектрах минерала присутствуют *характеристические полосы* ИК-поглощения, по которым проводится качественный анализ минерала, а также области поглощения воды (ОН-групп) в диапазоне  $3200-3600\text{ см}^{-1}$ , содержащейся в минерале. В зависимости от решаемых практических задач, можно выделить ту или иную область спектра для детального изучения. Следует отметить, что область поглощения гидроксильных групп, в ИК-спектрах, регистрируемых при комнатной температуре, обычно представлена широкой диффузной полосой. Для решения специальных геохимических задач требуется определение «тонкой» структуры данной области. Для этого необходимо проводить измерение ИК-спектров при температуре кипения жидкого азота ( $77\text{ К}$ ), что требует специальной криогенной приставки к спектрофотометру [11].

ИК-спектр любого химического соединения является одной из наиболее важных его характеристики может использоваться для идентификации этого вещества точно также, как используется, например, температура плавления, показатель преломления, оптическое вращение, рентгенограмма и другие физические константы. Поэтому, если сравниваются два соединения, то идентичность их ИК-спектров, за очень редким исключением, указывает на идентичность самих соединений. ИК-спектры любых веществ дают весьма ценные сведения об их внутренней структуре. Для использования ИК-спектров нужно найти соответствие между положением полос поглощения в спектре и наличием отдельных структурных элементов, а кроме того, уметь по данному спектру определять присутствие тех или иных атомных групп и их взаимное расположение.

### 3.4.5. Интерпретация спектров.

#### Качественный и количественный анализ

Определение минералов, состава смесей органических и неорганических соединений (качественный анализ) и установление концентраций компонентов смеси (количественный анализ) являются одними из важных задач ИК-спектроскопии. В методе инфракрасной спектроскопии минералов наиболее широкое распространение получило исследование ИК-спектров поглощения, возникающих при прохождении ИК-излучения через вещество.

Инфракрасные спектры минералов (органических и неорганических соединений) дают богатый набор полос поглощения, дающих качественную и количественную информацию о строении и составе вещества. Используемые в настоящее время методы интерпретации и расчета колебательных спектров органических соединений малоэффективны в приложении к неорганическим соединениям. Главные трудности такого приложения определяются широким диапазоном изменения природы химической связи для неорганических соединений, кинематическим и динамическим взаимодействием «внутренних» колебаний сложных анионов с колебаниями подрешетки, неопределенностью выбора способа описания силового поля и т.д. Основное осложнение при расчетах колебательных спектров состоит в недостаточном объеме экспериментальных данных в связи с тем, что в общем случае число силовых постоянных превышает число наблюдаемых частот [11].

Таким образом, существуют большие трудности корректного и последовательного подхода к задаче о нормальных колебаниях кристалла сложного строения. В связи с этим в настоящее время на практике для интерпретации спектров осуществляется достаточно плодотворное сочетание экспериментальных и теоретических методов. Основной задачей в процессе исследования инфракрасного спектра любого неорганического вещества, в том числе и минерала, является его *интерпретация*. Действительно, в то время как частота колебаний (и соответствующих полос спектра) молекул или

комплексных ионов определяется массой атомов, геометрическим строением и силами связи молекулы, интенсивность полос зависит от особенности характера химической связи.

**Интерпретация спектра** включает в себя сопоставление некоторой формы колебаний для рассматриваемой молекулы или обособленной в силу своих особенностей группы атомов каждой колебательной частоты.

На современном этапе исследований из-за трудностей в теории инфракрасных спектров кристаллов во многих случаях приходится ограничиваться лишь экспериментальным фиксированием изменения спектров минералов – смещения полос, расщепления частот, изменения интенсивности полос. Для практически удовлетворительного отнесения частот спектра минерала необходимо знание пространственной группы кристалла, локальной симметрии сложного иона и число этих ионов в элементарной ячейке. Из анализа фактор-пространственной группы кристалла можно получить число трансляционных, вращательных и «внутренних» колебаний и определить активность этих колебаний в инфракрасной области. При экспериментальных исследованиях можно пренебречь влиянием внешних колебаний – поля кристаллической решетки на внутренние колебания, которое выражается либо в некотором изменении правил отбора, или в небольшом смещении и расщеплении полос спектра [11].

Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот. Такие частоты получили название **характеристических** или групповых.

Существование характеристических частот объяснено следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы.

В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей. Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Для проведения как качественного, так и количественного анализа по ИК-спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов. При сравнении спектра со спектром вещества, присутствие которого предполагается, находят в спектре смеси все полосы поглощения эталонного вещества. Если спектр анализируемого образца содержит все полосы поглощения эталонного вещества, можно полагать, что вещество действительно содержится в образце.

В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

### **Количественный анализ**

Метод инфракрасной спектроскопии может быть также применен для количественного анализа минералов смеси. В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, интенсивность полос спектра поглощения, помимо других характеристик образца вещества зависит от соотношения концентраций компонентов веществ (принимается ли во внимание механическая смесь минералов или «смесь» на основе изоморфного замещения).

В соответствии с этим законом количественный анализ основан на измерении *интенсивности полос* спектра поглощения. С большей или меньшей точностью определение содержания компонентов минералов

производится по методикам, которые первоначально предусматривают построение графиков зависимости интенсивности полос поглощения каждого компонента от его содержания в смеси. Предварительным условием для достаточно точных количественных определений является правильный выбор полос для анализа (так называемых аналитических полос). Аналитические полосы спектра веществ не должны располагаться в непосредственной близости друг от друга или других полос образца, т. е. нежелательно наличие эффекта суперпозиции полос [11].

#### 4. Идентификация глинистых минералов

Глинистые минералы представляют собой гидратированные силикаты алюминия с очень мелким размером частиц, обычно  $<2$  мкм [9]. Все они обладают сходными структурными мотивами, а именно: сочлененные сетки из тетраэдров  $[TO_4]$ , где T – Si, Al, иногда Fe и т.д., и сетки из октаэдров  $[ЭO_6]$ , где Э – Al, Mg, Fe и т.д. Если один тетраэдрический и один октаэдрический слои соединяются вместе, то структура называется силикатной структурой слоя 1: 1. Структура, созданная из двух тетраэдрических слоев, покрывающих октаэдрический слой, называется силикатом 2: 1. Два типа октаэдрических листов встречаются в глинистых минералах: диоктаэдрический тип, где октаэдрические слои заполнены трехвалентными атомами, например Al (III) или Fe (III), и триоктаэдрический тип, причем октаэдры заполнены двухвалентными атомами, например Mg (II) или Fe (II) [12].

При изучении глинистых минералов полосы поглощения, обусловлены группами OH и Si-O играют важную роль для различия между глинистыми минералами. В ИК-спектрах колебания валентных OH групп большинства минералов лежат в высокочастотной  $3750-3400$  см<sup>-1</sup> области. Деформационные колебания Me-O-H групп происходят в диапазоне  $950-600$  см<sup>-1</sup>, валентные колебания Si-O и Al-O групп проявляются в области  $1200-700$  см<sup>-1</sup>, а деформационные колебания Si-O и Al-O групп доминируют в диапазоне  $600-150$  см<sup>-1</sup>.

##### 4.1. Идентификация глинистых минералов 1:1

Сетки соединены в соотношении 1:1 существуют различные виды диоктаэдрических (например, каолинит, диккит) и триоктаэдрических (например, хризотил) минералов [9]. Каолинит и диккит имеют одинаковый химический состав  $Al_2[Si_2O_5][OH]_4$  и кристаллическая структура диккита сходна со структурой каолинита. Однако они отличаются друг от друга расположением слоев: каолинит является однослойной структурой, а диккит - двухслойным политипом. Хризотил является триоктаэдрическим аналогом

каолинита, содержащего главным образом Mg (II) в качестве центрального атома в октаэдрических узлах.

Самая высокочастотная область отвечает валентным колебаниям OH- групп молекул воды и гидроксидов. Каолинит с большей частью Al в октаэдрическом слое слоистого силиката имеет четыре полосы поглощения в области 3694-3620  $\text{cm}^{-1}$ . Внутренние группы OH, лежащие между тетраэдрическими и октаэдрическими слоями, дают поглощение около 3620  $\text{cm}^{-1}$ . Остальные три группы OH находятся на поверхности октаэдрической слоев и образуют слабые водородные связи с кислородом связей Si-O-Si на нижней поверхности следующего слоя. Сильная полоса при 3694  $\text{cm}^{-1}$  отвечает валентному колебанию OH-группы, расположенной почти перпендикулярно слою и практически не вовлеченному в систему водородных связей, двум слабым поглощениям при 3669 и 3653  $\text{cm}^{-1}$  назначаются внепланные валентные колебания [12] (рис.16).

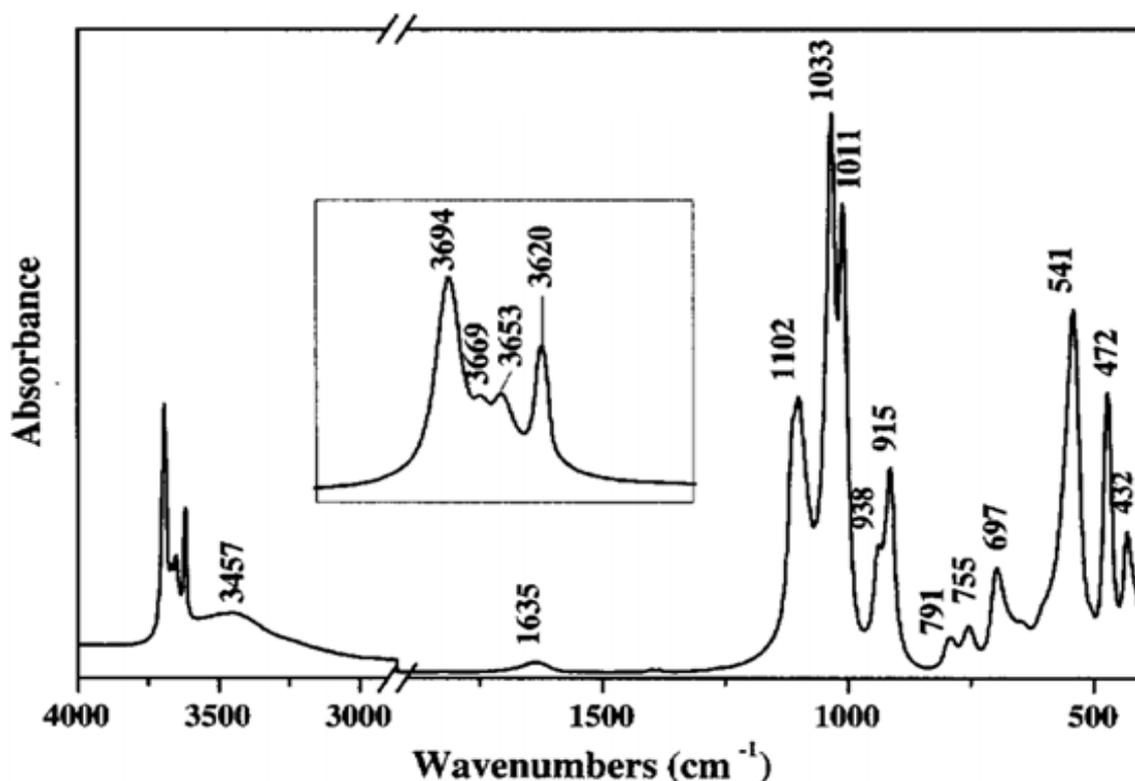


Рисунок 16 – Спектр инфракрасного поглощения образца каолинита из статьи «Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. Clays and Clay Minerals» (предоставлен Jana Madejová).

Таблица 3 – Полосы поглощения в ИК - спектре каолинита

Частоты в $\text{cm}^{-1}$	Назначение
3694	ОН – валентное колебание поверхностных гидроксильных групп
3669	ОН – валентное колебание поверхностных гидроксильных групп
3653	ОН – валентное колебание поверхностных гидроксильных групп
3620	ОН – валентное колебание внутренних гидроксильных групп
3457	ОН – валентное колебание воды
1635	ОН – деформационное колебание воды
1102	Si-O – валентное колебание, расположенное перпендикулярно слою
1033	Si-O – валентное колебание в плоскости
1011	Si-O – валентное колебание в плоскости
938	ОН – деформационное колебание поверхностных гидроксильных групп
915	ОН – деформационное колебание внутренних гидроксильных групп
791	Si-O
755	Si-O –колебание, расположенное перпендикулярно слою
697	Si-O –колебание, расположенное перпендикулярно слою
541	Al-O-Si – деформационное колебание
472	Si-O-Si – деформационное колебание
432	Si-O – деформационное колебание

Диккит имеет такую же основную структуру слоев, как и каолинит, но водородная связь между слоями в дикките отличается от каолинита (рис.17).

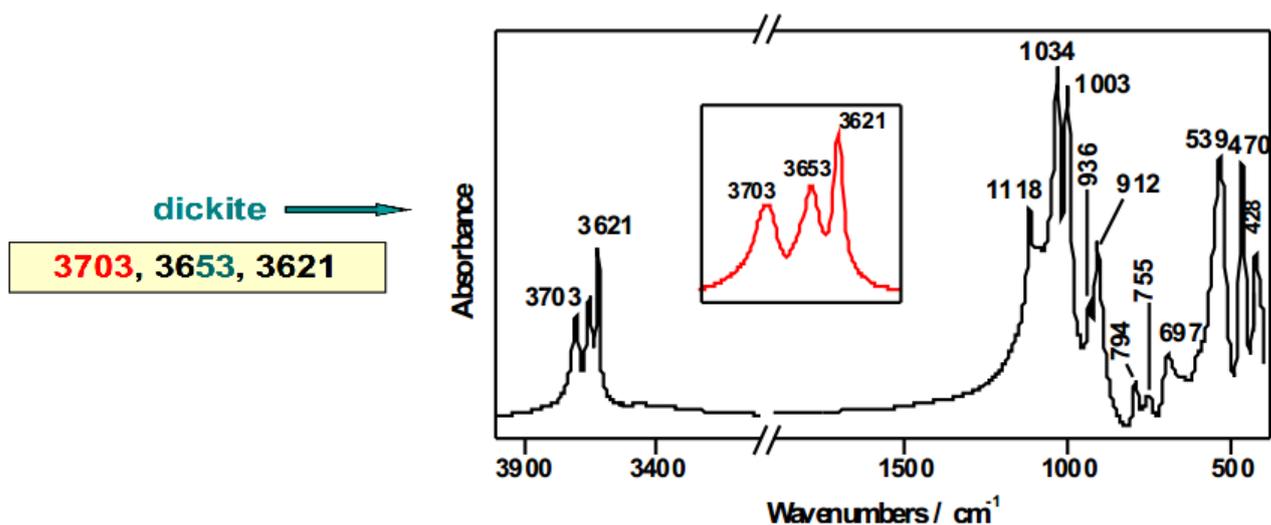


Рисунок 17 – Спектр инфракрасного поглощения образца диккита из работы «Infrared spectroscopy. Theory and clay minerals applications» (предоставлена Jana Madejová).

Вследствие различной геометрии связей ОН-О в спектре диккита обнаруживаются только три разрешенные зоны. Поглощение около  $3621 \text{ cm}^{-1}$ ,

как и для каолинита, относится к внутренним группам ОН. Колебания двух поверхностных гидроксидов, образующих более сильные водородные связи со смежными слоями, соединяются и дают сильную полосу при  $3653\text{ см}^{-1}$ . Третий слой - поверхностные гидроксиды образуют слабые водородные связи и поглощают при  $3703\text{ см}^{-1}$  [12].

ИК-спектр триоктаэдрического хризотила показывает две полосы при  $3693$  и  $3647\text{ см}^{-1}$  в области валентного колебания ОН-группы (рис. 18).

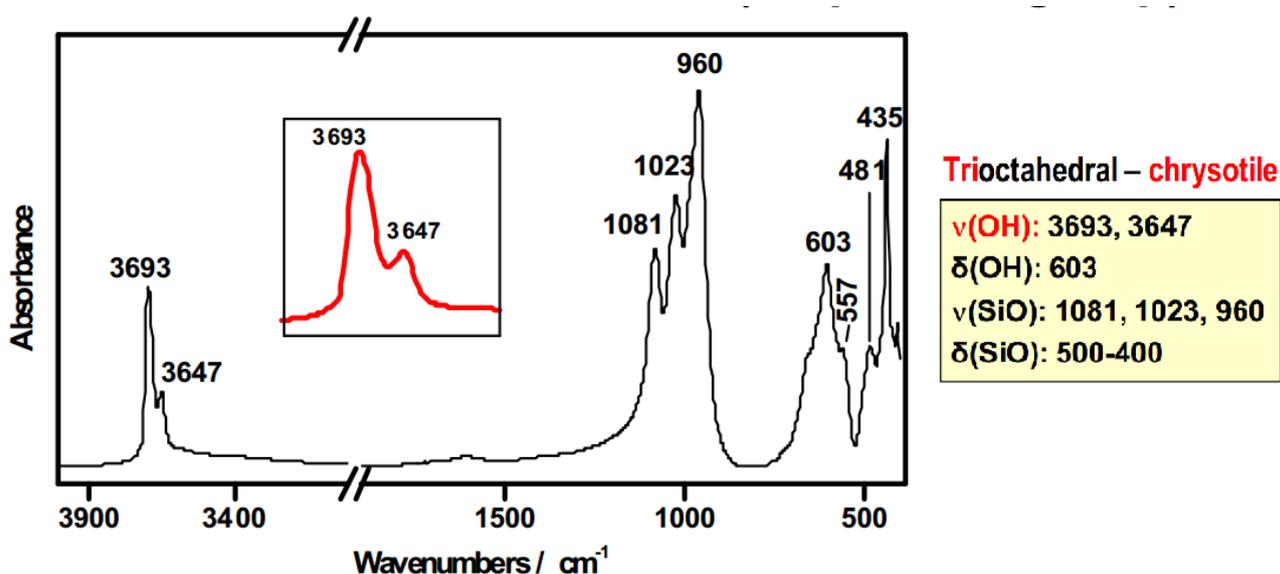


Рисунок 18 – Спектр инфракрасного поглощения образца хризотила из работы «Infrared spectroscopy. Theory and clay minerals applications» (предоставлена Jana Madejová).

Средняя область спектров глинистых минералов показывает валентные и деформационные колебания Si-O групп, а также деформационные колебания ОН групп в диапазоне  $1300\text{-}400\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания SiO в каолините и дикките дают несколько сильных полос в области  $1120\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ , а у хризотила наблюдается при более низкочастотной области  $1100\text{-}960\text{ см}^{-1}$ .

Размещение октаэдрических слоев как в семействах 1: 1, так и в 2: 1 сильно влияет на положение полос деформационных колебаний ОН. Таким образом, минералы диоктаэдрического типа слоистых силикатов имеют полосы

в области  $950\text{-}800\text{ см}^{-1}$ , а полосы у триоктаэдрического сдвигаются на более низкие частоты в диапазоне  $700\text{-}600\text{ см}^{-1}$ . Полосы деформационного колебания  $\text{Al}_2\text{OH}$  в каолините и дикките вблизи  $914$  и  $936\text{ см}^{-1}$  возникают из-за колебаний внутренней и поверхностной групп  $\text{OH}$ . Деформационное колебание  $\text{Mg}_3\text{OH}$  в хризотиле дает сильную широкую полосу около  $600\text{ см}^{-1}$  [12].

#### 4.2. Идентификация глинистых минералов 2:1

Наиболее известными глинистыми минералами в семействе 2: 1 являются группа смектита (монтмориллонита)[13].

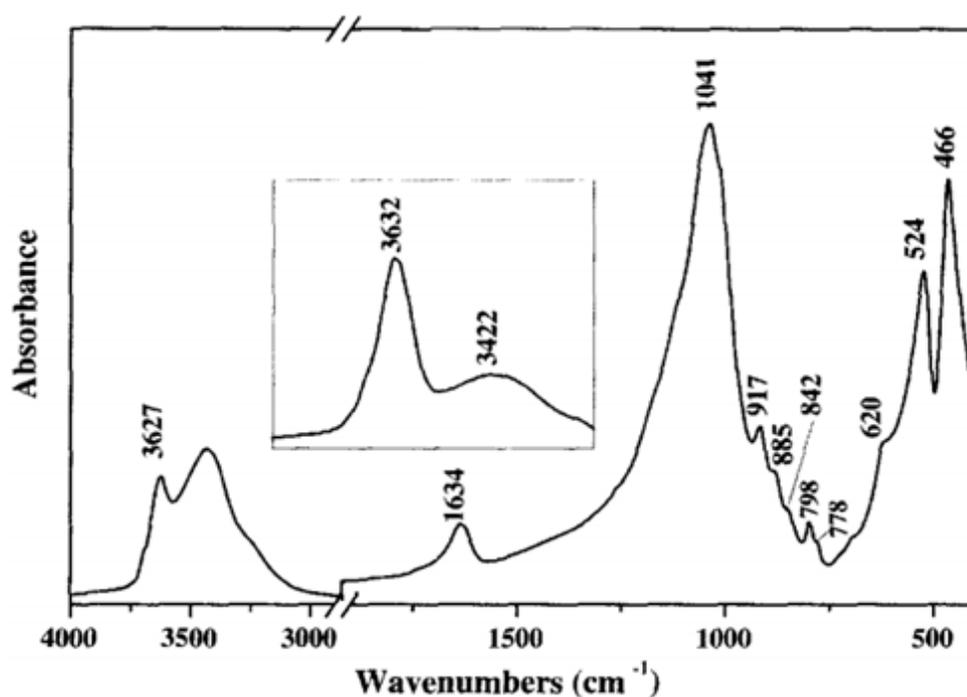


Рисунок 19 – Спектр инфракрасного поглощения образца монтмориллонита из статьи «Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. Clays and Clay Minerals » (предоставлен Madejová J).

Таблица 4 – Полосы поглощения в ИК-спектре монтмориллонита

Частоты в см-1	Назначение
3632	$\text{OH}$ – валентное колебание структурных гидроксильных групп
3627	$\text{OH}$ – валентное колебание структурных гидроксильных групп
3422	$\text{OH}$ – валентное колебание воды
1634	$\text{OH}$ – деформационное колебание воды
1041	$\text{Si-O}$ – валентное колебание
917	$\text{AlAlOH}$ – деформационное колебание
885	$\text{AlFeOH}$ – деформационное колебание

842	AlMgOH – деформационное колебание
798	Si-O – валентное колебание кварца и кремнезема
778	Si-O – валентное колебание кварца
620	Связанные Al-O и Si-O, вне плоскости
524	Al-O-Si – деформационное колебание
466	Si-O-Si – деформационное колебание

Смектиты широко используются в различных отраслях промышленности из-за их высокой катионообменной способности, способности к набуханию и высокой площади поверхности. В октаэдрических слоях монтмориллонита, наиболее распространенного диоктаэдрического типа, в основном октаэдры заполнены алюминием Al (III), и часть алюминия замещена на Fe (III) и Mg (II). Тетраэдры содержат обычно Si (IV) в качестве центральных атомов с некоторым замещением на Al (III). Нонтронит - богатое железо диоктаэдрического смектита, где октаэдры заполнены Fe (III). Гекториты и сапониты представляют собой триоктаэдрический смектит. Хотя Mg (II) доминирует в октаэдрических слоях обоих этих минералов, но в гекторите часть магния замещена на Li (I), для Сапонита происходит замещение Si (IV) на Al (III) в тетраэдрическом слое. Изоморфная замена в тетраэдрических и / или октаэдрических слоях возникает отрицательный заряд на слоях, который сбалансирован гидратируемыми обменными катионами в прослойках (главным образом  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^{+}$ ). Степень гидратации сильно варьирует и зависит от многих факторов, связанных с природой межслойных катионов и составом слоев [13].

В отличие от каолинита, диккита и хризотила, ИК-спектры диоктаэдрических смектитов показывают только одну полосу в области колебания валентных OH групп (рис 20). Свойство октаэдрических атомов, которые соединяют с гидроксильными группами влияет на положение и форму полосы колебания валентных OH групп в ИК-спектрах. Из-за различий в радиусе катиона, валентном заряде и энергии гидратации обменных катионов, типе катионов также влияют на эти полосы, но в меньшей степени. У смектитов вид спектра в этой области более вариабелен, чем у каолинитов, но, как

правило, присутствует широкая полоса с центром около  $3632\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $3620\text{--}3630\text{ см}^{-1}$  относится к валентным  $\text{AlAlOH}$  колебаниям, валентные колебания  $\text{AlMgOH}$  происходят в  $3687\text{ см}^{-1}$  и валентные колебания  $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$  проявляются в  $3597\text{ см}^{-1}$  (Farmer, 1974). Таким образом, частота максимального поглощения при  $3623\text{ см}^{-1}$  в спектре монтмориллонита, характерна для смектитов с высоким содержанием Al в октаэдрах [13].

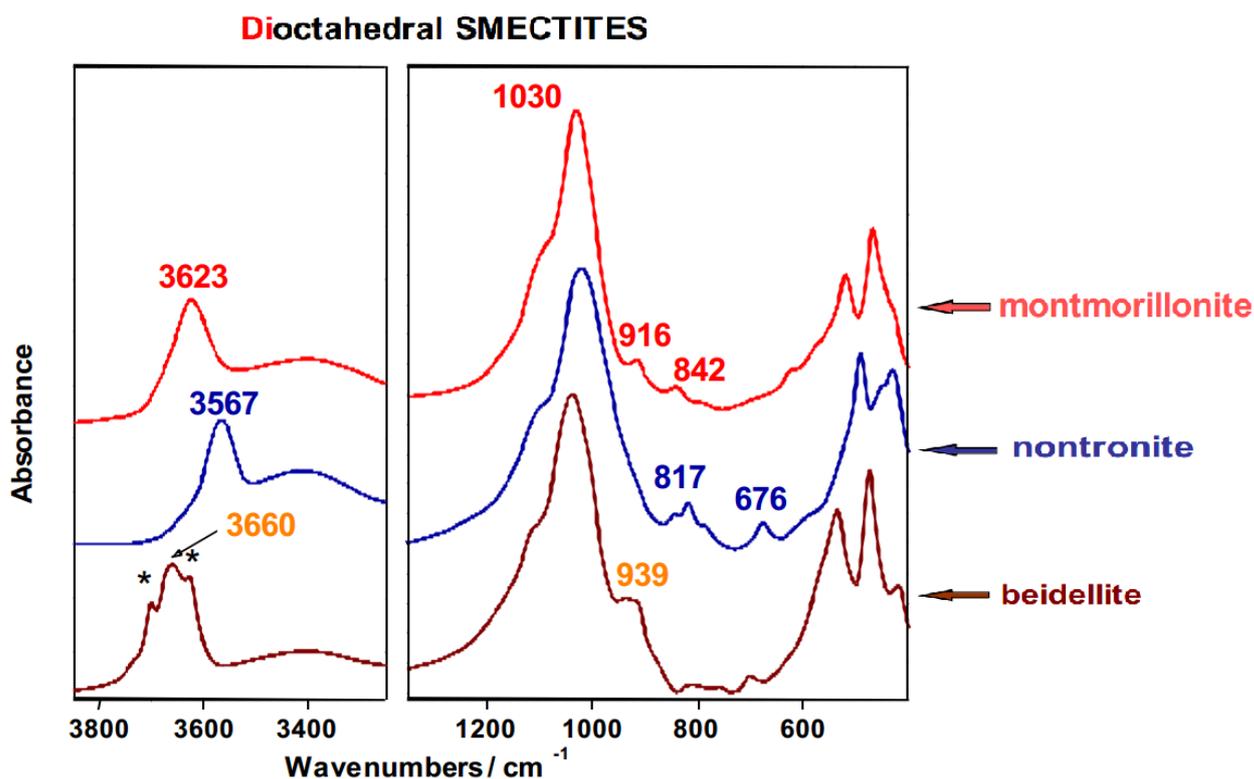


Рисунок 20 – Спектр инфракрасного поглощения диоктаэдрических смектитов из работы «Infrared spectroscopy. Theory and clay minerals applications» (предоставлена Jana Madejová).

Положение полосы OH при  $3567\text{ см}^{-1}$  характерно для нетронитов, которые содержат  $\text{FeFeOH}$  в октаэдрических слоях.

На рисунке 21 полоса гекторита и сапонита около  $3680\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\text{Mg}_3\text{OH}$  и отражает их триоктаэдрический характер в октаэдрическом слое. Гекторит и сапонит трудно отличат от их спектров с первого взгляда, но когда сапонит нагревается в течение ночи при  $150^\circ\text{C}$  для удаления адсорбированной воды, то в спектре появляется новое поглощение

около  $3720\text{ см}^{-1}$ . Высокий отрицательный заряд на поверхности Si-O, полученный в результате замещения Al (III) на Si (IV), притягивает ионы  $\text{K}^+$  из KBr и нарушают ориентацию OH-групп [4]. Напротив, в спектре гекторита кроме полосы OH около  $3680\text{ см}^{-1}$  проявляется полосу вблизи  $3620\text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям Н-О-Н молекул воды, слабо связанных водородом с поверхностью Si-O [2]. Широкая полоса около  $3430\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах всех смектитов, обусловленная деформационным колебанием Н-О-Н адсорбированной воды [13].

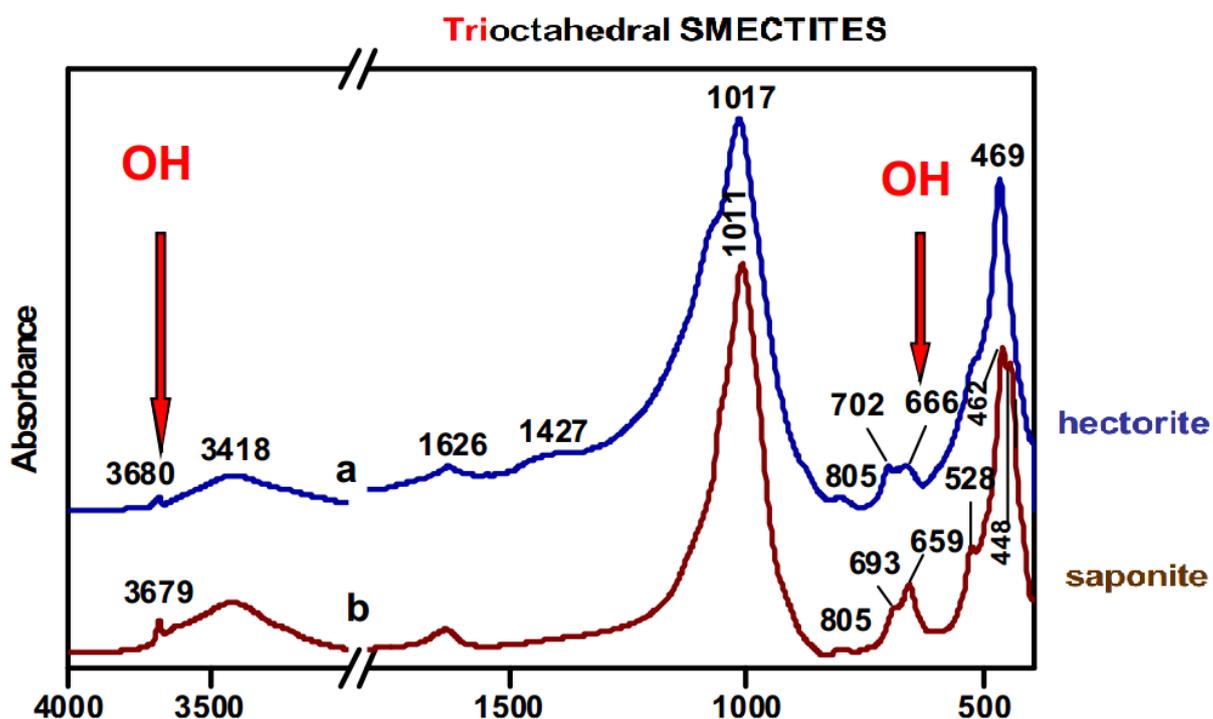


Рисунок 21 – Спектр инфракрасного поглощения триоктаэдрических смектитов из работы «Infrared spectroscopy. Theory and clay minerals applications» (предоставлена Jana Madejová).

В ИК-спектрах как ди-, так и триоктаэдрических смектитов присутствует только одна широкая и интенсивная полоса валентных колебаний Si-O. Монтмориллонит и нонтронит поглощают соответственно  $1030$  и  $1019\text{ см}^{-1}$ , а гекторит и сапонит - соответственно  $1012$  и  $1009\text{ см}^{-1}$ .

Область деформационных колебаний OH диоктаэдрических смектитов часто дает ценную информацию о составе октаэдрических слоев. Два пика при

916 ( $\text{Al}_2\text{OH}$ ) и  $842\text{ см}^{-1}$  ( $\text{AlMgOH}$ ) отражают часть замещения Al на Mg в октаэдрическом слое в монтмориллоните. Спектр нонтронита демонстрирует полосы деформационных колебаний  $\text{Fe}_2\text{OH}$  при  $817\text{ см}^{-1}$  и вне плоскости колебаний Fe-O при  $676\text{ см}^{-1}$ , который характеризуется для этого минерала. Деформационные колебания  $\text{Mg}_3\text{OH}$  в гекторите и сапоните наблюдаются соответственно при  $655$  и  $660\text{ см}^{-1}$  [13].

#### **4.3. Инфракрасная спектроскопия глинистых минералов палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины № XY.**

В данной работе ИК-спектры регистрировали в диапазоне частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Анализ спектров и идентификацию полос различных минералогических пород проводили на основе сравнения с литературными данными по ИК-поглощению. Исследовано 34 образца, отобранных из кернового материала, из скважины № XY нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) (предоставлены профессором кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений М.В.Коровкиным).

ИК-спектры изоморфных по внешнему виду минералов показали, что при сохранении определенных спектральных характеристик в них наблюдаются существенные различия. Эти различия проявляются в сдвиге максимумов полос, исчезновении или появлении дополнительных полос, перераспределении интенсивностей между отдельными полосами.

Исследование инфракрасных спектров поглощения глинистых образцов позволяет сделать предварительные выводы о локальных структурных особенностях минералов, их слагающих. Самая высокочастотная область отвечает валентным колебаниям OH– групп молекул воды и гидроксидов. Средняя область отвечает валентным колебаниям Si–O, низкочастотная область определяется деформационными колебаниями Э–O, где Э – Si, Al, Mg, Fe и др.

Как видно в спектрах ИК-поглощения всех образцов наблюдаются

группы интенсивных спектральных линий, которые расположены в разных областях частот  $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ,  $1200\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ,  $1900\text{--}1430\text{ см}^{-1}$  и  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ .

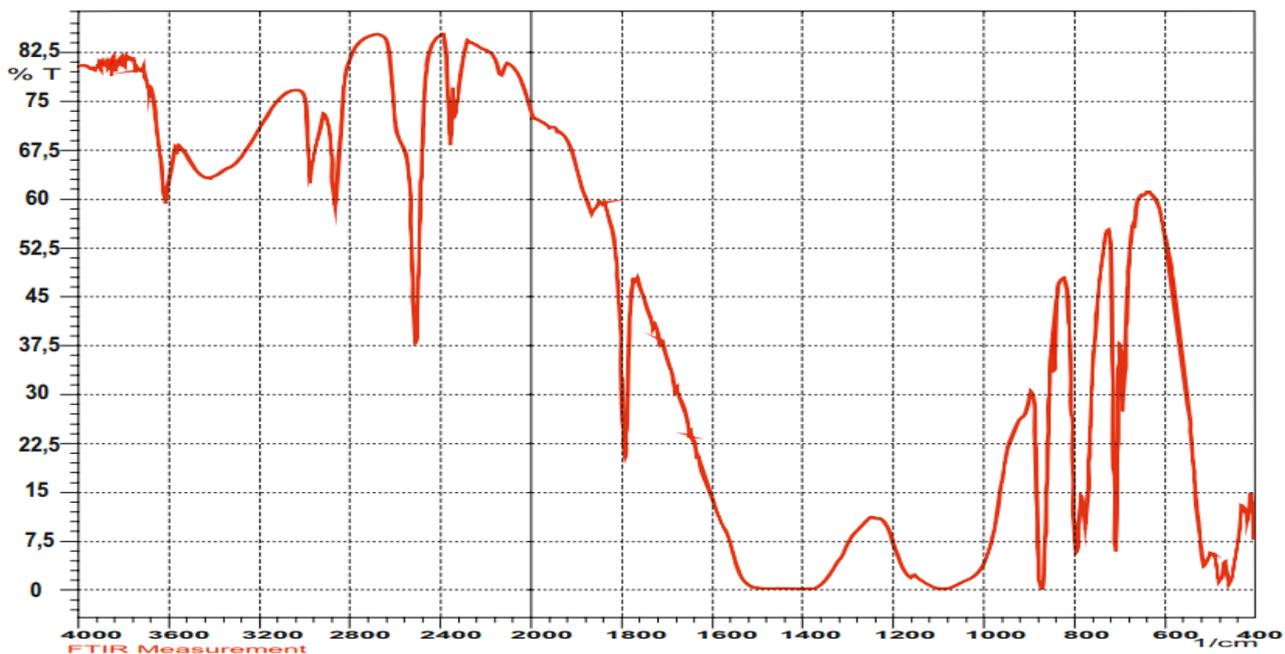


Рисунок 22 – Обзорный спектр исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

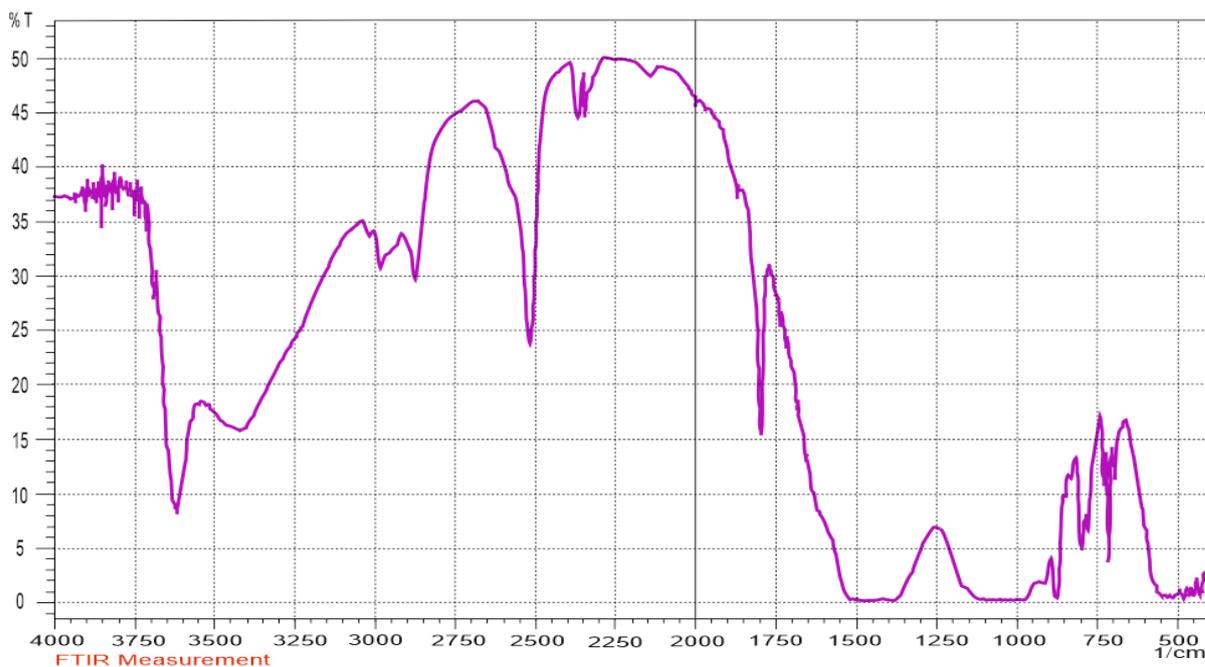


Рисунок 23 – Обзорный спектр исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

Нас интересуют полосы, расположены в интервалах между 1000–400 см<sup>-1</sup> и 3200–3700 см<sup>-1</sup>. Характерным для них является присутствие полосы при 3620, 3420, 875, 798, 779, 729, 726, 712, 695 и 625 см<sup>-1</sup>.

Используя метод сопоставления данных спектров со спектрами из литературных источников и справочных материалов различных минералов, а также пользуясь известными данными характеристических частот, нам удалось (частично) определить группы в составе исследуемых образцов. Мы определяли по принципу максимального правдоподобия из того материала, который был доступен из открытых источников. Таким образом, были идентифицированы полосы монтмориллонита, кварца, известняка, и доломита.

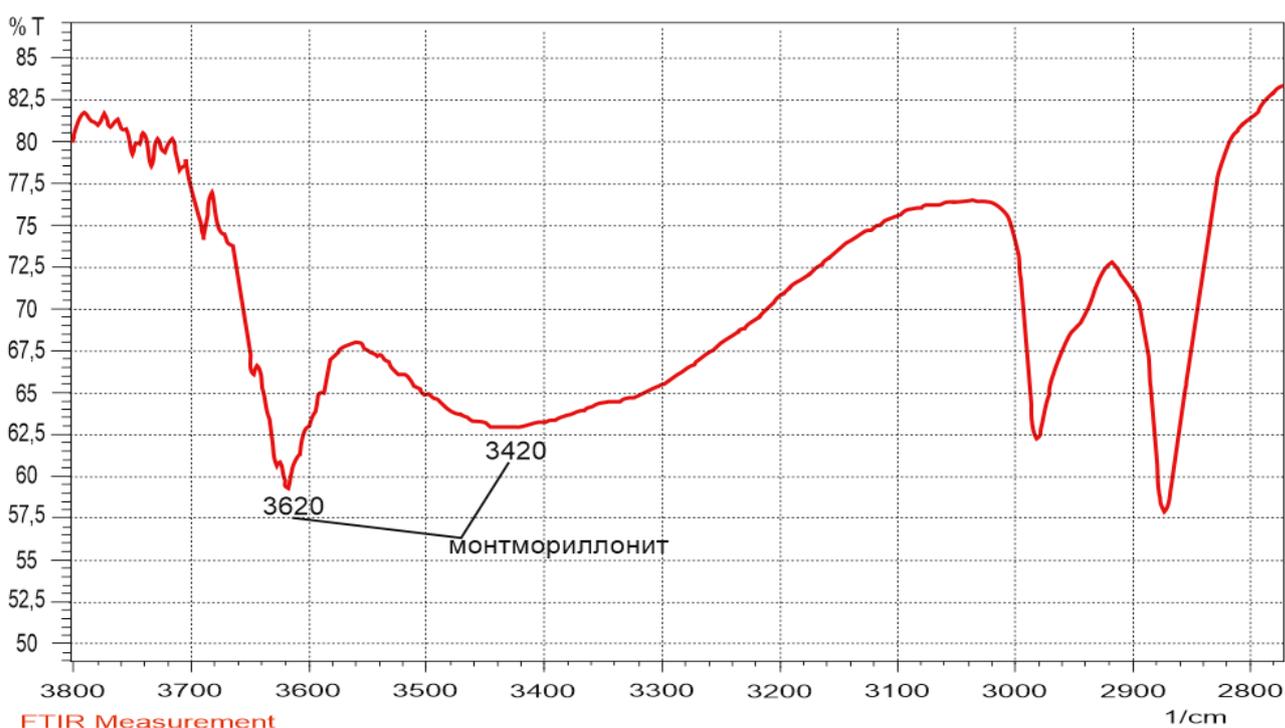


Рисунок 24 – Фрагмент спектра инфракрасного поглощения в области 3800...2800 см<sup>-1</sup> исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения ХХ (Томская область, Россия) скважины №ХУ.

Согласно литературным данным, спектр монтмориллонита характеризуется частотами возле 3620 см<sup>-1</sup> и при 1041, 917, 885, 842, 620, 524, 466 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры монтмориллонит показывают только одну полосу в

области колебания валентных ОН групп. Свойство октаэдрических атомов, которые соединяют с гидроксильными группами влияет на положение и форму полосы колебания валентных ОН групп в ИК-спектрах. Из-за различий в радиусе катиона, валентном заряде и энергии гидратации обменных катионов, типе катионов также влияют на эти полосы, но в меньшей степени. В всех образцов присутствует широкая полоса с центром около  $3640\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $3620\text{--}3640\text{ см}^{-1}$  относится к валентным  $\text{Al}(\text{OH})$  колебаниям. Широкая полоса около  $3420\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах всех образцов, обусловленная деформационным колебанием Н-О-Н адсорбированной воды.

Во всех образцах основная полоса  $915\text{ см}^{-1}$  испытывает сдвиг в высокочастотную область на  $6$  и  $8\text{ см}^{-1}$  соответственно. Эта полоса относится к деформационным колебаниям  $\text{Al}(\text{OH})\text{Al}$  групп, которые свободны от водородных связей.

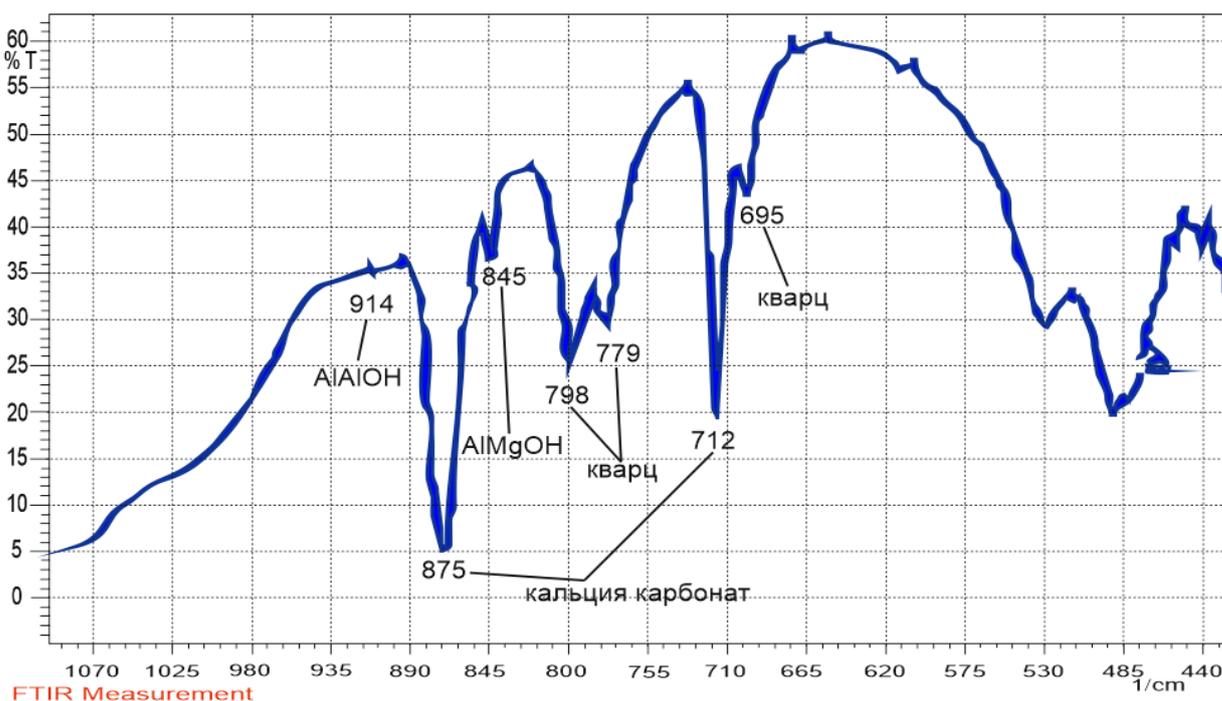


Рисунок 25 – Фрагмент спектра инфракрасного поглощения в области  $1070\text{...}440\text{ см}^{-1}$  исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

Характерно, что эта полоса соответствует деформационной моде

внутренней гидроксильной единицы. Два пика при 914 ( $\text{Al}_2\text{OH}$ ) и 845  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{AlMgOH}$ ) отражают часть замещения Al на Mg в октаэдрическом слое в монтмориллоните. Низкочастотные полосы, выявляемые между 450–665  $\text{cm}^{-1}$ , относятся к деформационным колебаниям Si-O и Si-O-Al групп, которые проявляются в спектрах всех исследованных образцов.

Колебания валентных OH групп большинства минералов лежат в высокочастотной 3750–3400  $\text{cm}^{-1}$  области спектра ИК-поглощения. Деформационные колебания Me-O-H групп происходят в диапазоне 950–600  $\text{cm}^{-1}$ , валентные колебания Si-O и Al-O групп проявляются в области 1200–700  $\text{cm}^{-1}$ , а деформационные колебания Si-O и Al-O групп доминируют в диапазоне 600–150  $\text{cm}^{-1}$ , моды в области 333–33  $\text{cm}^{-1}$  относят к межслойным катионам.

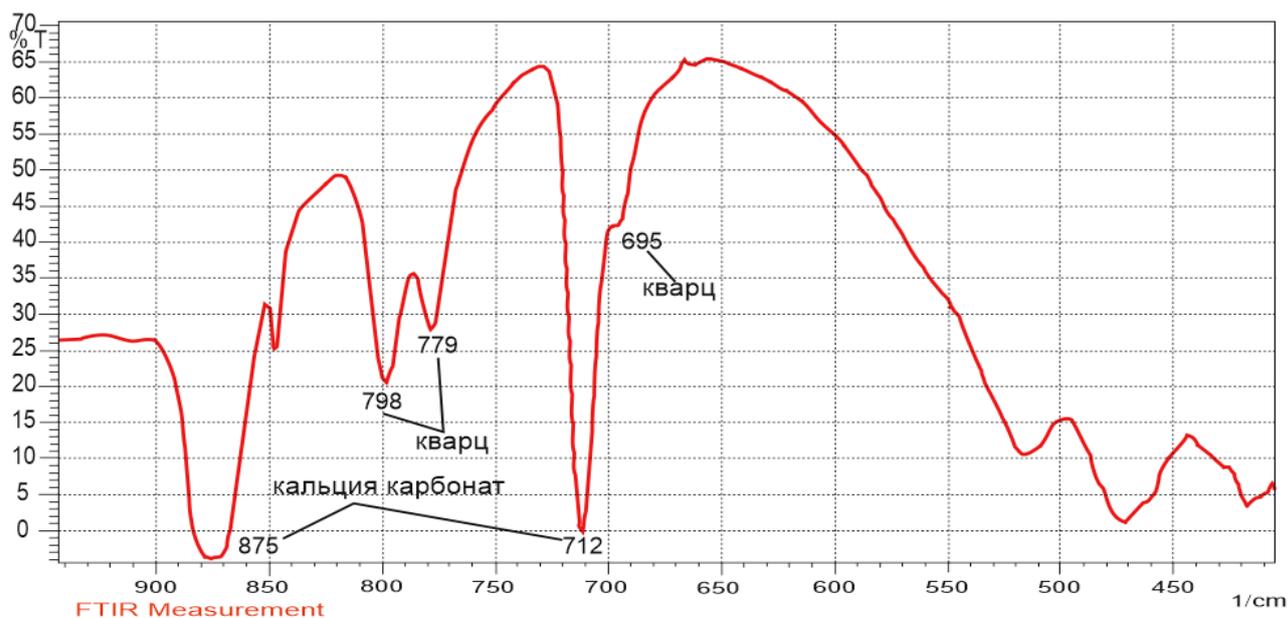


Рисунок 26 – Двойной пик поглощения 798...779  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах инфракрасного поглощения кварца исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

Для кварца характерны следующие частоты: 1170, 1160, 1089, 799, 779, 695, 514, 464, 397 и 374  $\text{cm}^{-1}$ . Различные сочетания из четырех полос кварца при 1170, 1160, 779 и 464  $\text{cm}^{-1}$ . Центральное место занимает средней интенсивности двойной пик (дублет) 798...779 (колебания связанных  $\text{SiO}_4$  –тетраэдров) можно

наблюдать в представленных на рисунке 26 фрагмент спектра образцов.

Все карбонатные минералы обнаруживают интенсивные широкие полосы поглощения в области  $1400-1600\text{ см}^{-1}$ . Обычно диагностика карбонатов производится в области спектра  $670-730\text{ см}^{-1}$ , где находятся интенсивные широкие полосы поглощения. В области  $880-840\text{ см}^{-1}$  карбонаты характеризуются интенсивными узкими полосами поглощения. Полоса около  $1100-1050\text{ см}^{-1}$  обнаруживается в спектрах карбонатов и может служить их диагностическим признаком. Однако появляющийся пик в области  $1000-1100\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлен как поглощением карбонатов, так и примесей, так как в этой области сильно поглощают силикаты. У образца проявляется одна полоса при  $1425\text{ см}^{-1}$ .

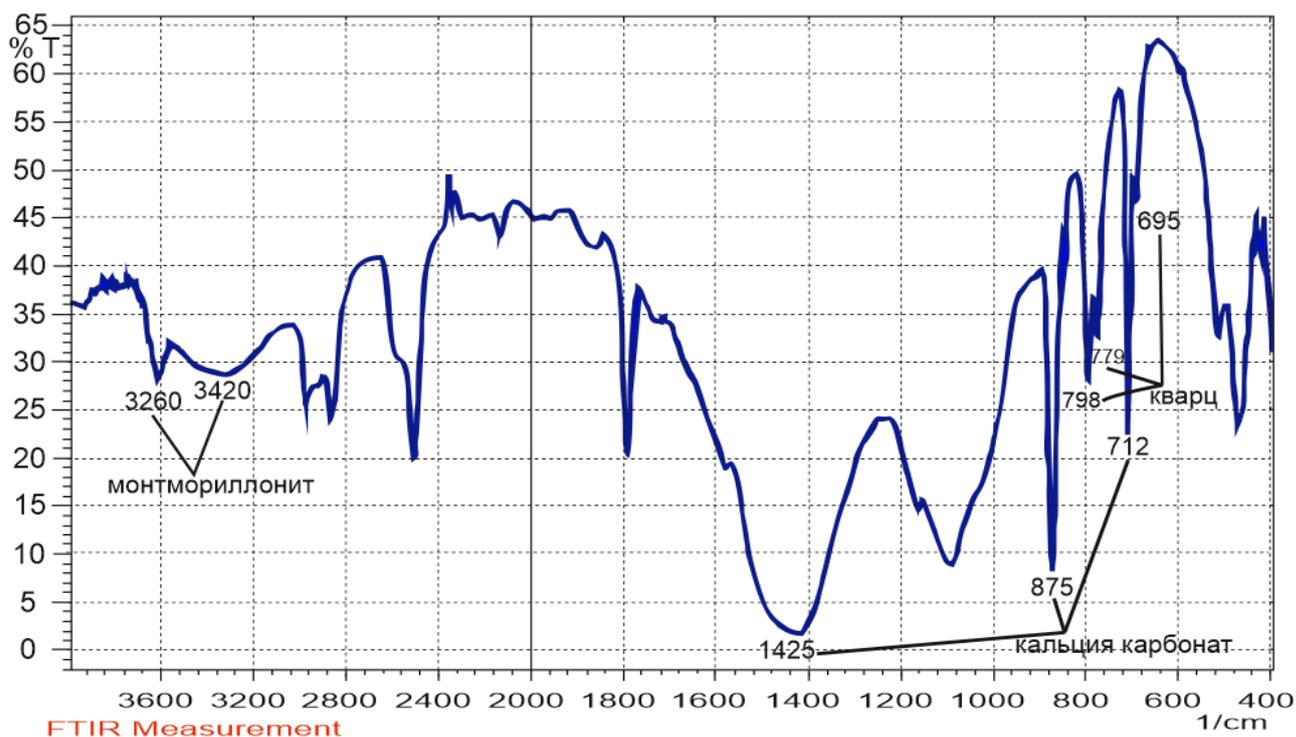


Рисунок 27 – Обзорный спектр исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

В спектрах у всех образцов отмечается наличие нескольких полос поглощения:  $1420, 820, 711\text{ см}^{-1}$ , которые приписываются колебаниям ионов составляющих карбонат кальция - известняк.

Присутствует полоса  $729\text{ см}^{-1}$ , приписываемая поглощению доломита у образцов.

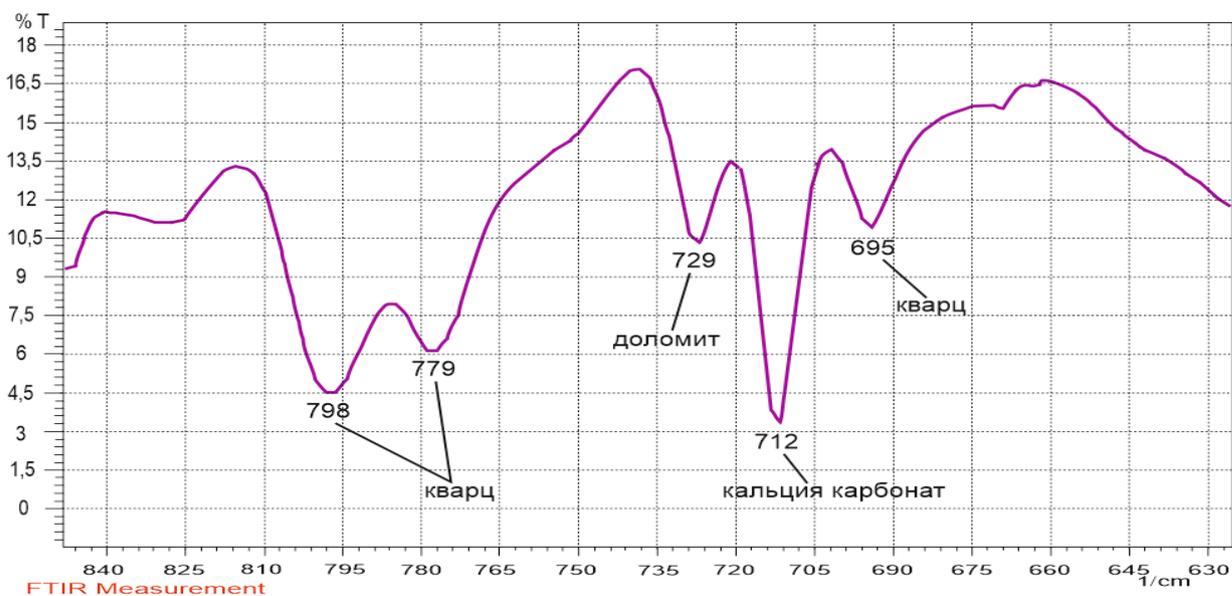


Рисунок 28 – Фрагмент спектров ИК-поглощения в области  $950\text{...}400\text{ см}^{-1}$  исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

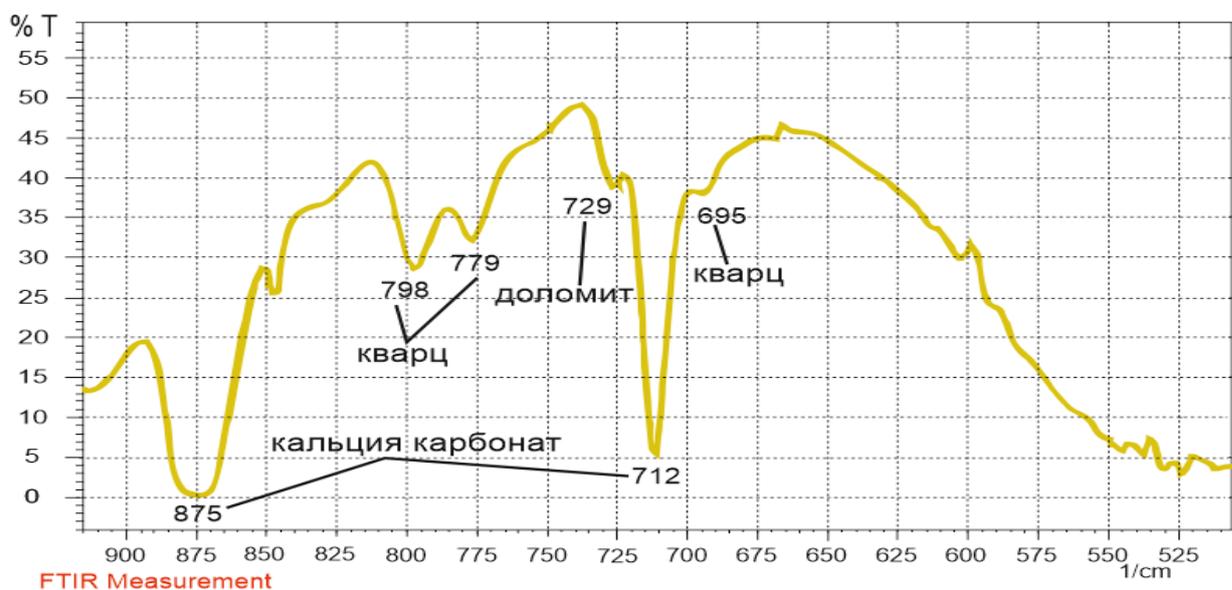


Рисунок 29 – Фрагмент спектров ИК-поглощения в области  $950\text{...}400\text{ см}^{-1}$  исследуемого образца палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения XX (Томская область, Россия) скважины №XY.

Спектры глинистых минералов являются достаточно сложными; интенсивность и положение пиков ИК-поглощения зависит от условий образования минерала и присутствия в нём различных ионов – примесных элементов (Mg, Ca, Fe), находящихся в кристаллической решетке минерала: с увеличением ионного радиуса катиона в минерале пики смещаются в более длинноволновую область. Сопоставление ИК-спектров различных модификаций глинистых минералов позволяет выявить и оценить влияние на структуру этих спектров структуры минералов. Наиболее диагностическими для исследуемых нами глинистых минералов являются полосы 3695, 3666, 3650 и 3630  $\text{см}^{-1}$  для каолинита, и 3620 и 3400  $\text{см}^{-1}$  для монтмориллонита, а также поглощение в области 1200...955  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, с помощью метода ИК-спектроскопии, использующим Фурье-преобразование, можно качественно определить неизвестные глинистые минералы. В настоящее время с помощью атласов и автоматизированных картотек спектров можно отождествить любые соединения, минерал и вещество, если они раньше были известны и для них получен колебательный спектр.

## Заключение

Глинистые минералы (особенно, монтмориллонит), участвующие в формировании структуры порового пространства коллекторов, оказывают резко отрицательное влияние на емкостные и фильтрационные возможности пород.

Когда в формировании порового пространства коллекторов принимают участие глинистые минералы, то отрицательное их влияние на емкостные и фильтрационные свойства этих пород определяется не только количеством глинистого материала, что существенно, но и, что очень важно, распределением глинистого вещества в породе, первичным минералогическим составом его, тесно связанным с особенностями кристаллической структуры глинистых минералов, изменением глинистого цемента в диагенезе и эпигенезе, а также аутигенным глинообразованием.

Глинистые минералы имеют весьма характерные полосы инфракрасного поглощения, которые могут успешно использоваться для однозначной их идентификации. Зачастую является крайне важным даже качественно определить глинистые минералы для геолого-технологического картирования. Важным является определение вещественного состава глинистых отложений для изучения свойств нефтегазового пласта и проведения дальнейших проектных работ по разработке нефтегазовых месторождений.

При интерпретации спектров позволяет сделать выводы о локальных структурных особенностях минералов, их слагающих: Колебания валентных ОН групп большинства минералов лежат в высокочастотной  $3750\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  области спектра ИК-поглощения. Деформационные колебания Me-O-H групп происходят в диапазоне  $950\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания Si-O и Al-O групп проявляются в области  $1200\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , а деформационные колебания Si-O и Al-O групп доминируют в диапазоне  $600\text{--}150\text{ см}^{-1}$ , моды в области  $333\text{--}33\text{ см}^{-1}$  относят к межслойным катионам.

В данной работе ИК-спектры регистрировали в диапазоне частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Исследованы образцы, отобранные из

кернового материала, из скважины № ХУ нефтегазоконденсатного месторождения ХХ (Томская область, Россия), а также образцы известных глинистых минералов (в качестве эталонов) из учебной коллекции кафедры геологии и разведки полезных ископаемых, а также образцы глинистых минералов из различных месторождений из коллекции минералогического музея Томского политехнического университета.

В спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения, которые расположены в разных областях частот  $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ,  $1200\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ,  $1900\text{--}1430\text{ см}^{-1}$  и  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ . Нас интересуют полосы, расположенные в интервалах между  $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  и  $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ . Характерным для них является присутствие полосы при  $3620$ ,  $3420$ ,  $875$ ,  $798$ ,  $779$ ,  $729$ ,  $726$ ,  $712$ ,  $695$  и  $625\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, используя метод сопоставления данных спектров со спектрами из литературных источников и справочных материалов различных минералов обнаружено, что данные образцы неизвестных глинистых минералов палеозойских пород – коллекторов нефтегазоконденсатного месторождения ХХ (Томская область, Россия) скважины ХУ представлены монтмориллонитом, кварцем, извесняткой и доломитом.

Таким образом, в данной работе впервые в составе палеозойских отложений нефтегазоконденсатного месторождения ХХ в составе глинистых кремнисто-карбонатных пород-коллекторов методом инфракрасной спектроскопии обнаружен минерал монтмориллонит. Этот результат необходимо учитывать при дальнейшем проектировании и разработке месторождения, так как при взаимодействии с водой в процессе разработки месторождения набухание монтмориллонита приводит к резкому ухудшению фильтрационно-емкостных свойств коллектора.

### Список публикаций студента

1. Ву Конг Ханг. Определение глинистых минералов в составе пород-коллекторов методом инфракрасной спектроскопии / Ву Конг Ханг; науч. рук. М. В. Коровкин // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 апреля 2016 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 1. – [С. 126-128].
2. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. Vu Cong Khang, Mikhail V. Korovkin and Ludmila G. Ananyeva. Published under licence by IOP Publishing Ltd. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 43(2016), Number 1, 11 October 2016.
3. Ву Конг Ханг, М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева. Определение глинистых минералов в составе пород-коллекторов методом инфракрасной спектроскопии / Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016): материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. – [С. 102-103].

## Список литературы

1. Шашин С.Г. Литогенез осадочных бассейнов: Курс лекций. - Иркутск: Иркут.ун-т, 2006 г, – 45 с.
2. Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород (с основами методики исследования). Учебное пособие. Изд-во «высшая школа» Москва, 1967. – 416 с.
3. Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие. - Тула: Гриф и К, 2005. – 366 с.
4. Иванов М.К., Бурлин Ю.К., Калмыков Г.А., Карнюшина Е.Е., Коробова Н.И. Петрофизические методы исследования кернового материала. (Терригенные отложения) Учебное пособие в 2-х книгах. Кн. 1. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. – 112 с.
5. Серра Оберто. Восстановление условий осадконакопления по данным геофизических исследований скважин. Научные монографии и научно-популярные издания. Изд-во: Publisher: Schlumberger Limited, 1985. – 366 с.
6. Клубова Т.Т. Влияние глинистых примесей на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород (на примере пашийских отложений Урало-Повольжья). Изд-во «Наука», 1970 г., 1-122.
7. Клубова Т.Т Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. М., «Недра», 1973. 256 с.
8. Логвиненко Н. В., Сергеева Э. И. Методы определения осадочных пород: Учебн. пособие для вузов. - Л.: Недра, 1986. – 240 с.
9. Под ред. Н. Б. Вассоевича, В. Л. Либровича, Н. В. Логвиненко, В . И. Марченко. Справочник по литологии - М. : Недра, 1983. – 509 с.
10. М. Ф. Викулова, Ю. К. Бурков, А. В. Македонов и др. Фациальные типы глинистых пород (и их первичные литологические особенности). «Недра», 1973. – 288 с.

11. М. В. Коровкин. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: учебное пособие / М.В. Коровкин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 80 с.
12. Madejová J., Komadel P. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals* 49, 410-432.
13. Madejová J., FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1–10.
14. Сергеева А.В., Назарова М.А. Глинистые минералы грязевых котлов термальных полей южной камчатки по данным инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии // Материалы XI региональной молодежной научной конференции «Исследования в области наук о Земле». 26 ноября 2013 г. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН 2013. [С. 31-44].
15. Кукин П.П., Лапин В.Л. и др. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств: учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 1999. – 318с.
16. Долин П.А. Основы техники безопасности в электрических установках. – М.: Энергия, 1990. – 312с.
17. Белов С.В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды: учебник для вузов. – М.: Изд-во Юрайт, 2013. – 671с.