

УДК 622.276.5:549.08

ЭКСПРЕССНЫЙ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ**¹Песков А.В., ¹Алекина Е.В., ²Тарасова Е.Ю.**¹*Самарский государственный технический университет, Самара, e-mail: rednakel@yandex.ru;*²*Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Самара*

В данной статье обсуждается применение полуколичественного рентгеновского анализа методом постоянных коэффициентов для исследования искусственных и природных глиносодержащих пород. Определены коэффициенты пропорциональности для пар мусковит-каолинит, хлорит-каолинит, хлорит-мусковит, каолинит-монтмориллонит. Показано, что в смесях каолинит-иллит с естественным и дефектным каолинитом коэффициенты пропорциональности значительно отличаются. Проведены расчеты параметров дефектности образцов каолинита. Найдены относительные погрешности содержания глинистых и неглинистых минералов: мусковита, каолинита, хлорита, монтмориллонита, кварца – в смесях разного состава. На ориентированных препаратах образца искусственной смеси каолинита и кварца определялись содержания каолинита и кварца по различным базальным отражениям каолинита и отражениям кварца, найдены погрешности определения каолинита и кварца. С использованием коэффициентов пропорциональности для глинистых минералов и предварительно определенных разновидностей иллитов и хлорита проведена экспрессная оценка содержания минералов в природных образцах с примесями кварца. Определение содержания минералов в природных образцах глиносодержащих пород, содержащих неглинистые компоненты: кварц, полевые шпаты, карбонатные минералы – возможно проводить в два этапа. Вначале определяется содержание неглинистых компонентов на неориентированных препаратах, а далее, после выделения глинистой составляющей, определяется содержание глинистых компонентов. Исследования с использованием двух отражений минералов показали меньшую погрешность в определении содержания. Также исследовались искусственные смеси глинистых минералов методом добавки и определены погрешности этого метода. Экспрессный полуколичественный анализ глинистых минералов по методике постоянных коэффициентов может применяться при массовых исследованиях терригенных пород коллекторов нефти и газа.

Ключевые слова: дифракционный пик, интенсивность, метод внутреннего стандарта, метод постоянных коэффициентов, метод добавки

EXPRESS SEMI-QUANTITATIVE X-RAY ANALYSIS OF CLAY MINERALS**¹Peskov A.V., ¹Alekina E.V., ²Tarasova E.Yu.**¹*Samara State Technical University, Samara, e-mail: rednakel@yandex.ru;*²*Samara Branch of the Lebedev Physical Institute, Samara*

This article discusses the application of semi-quantitative X-ray analysis by the reference intensity ratio (RIR) method for the study of artificial and natural clay-containing rocks. The proportionality coefficients for the combinations muscovite-kaolinite, chlorite-kaolinite, chlorite-muscovite, and kaolinite-montmorillonite are determined. It is shown that the proportionality coefficients in the mixtures of kaolinite-illite with original and imperfect kaolinite differ significantly. The parameters of the defect rate of kaolinite samples are calculated. Relative errors in the content of clay and non-clay minerals: muscovite, kaolinite, chlorite, montmorillonite, quartz in mixtures of different compositions are found. On oriented samples of an artificial mixture of kaolinite and quartz, the contents of kaolinite and quartz are determined from various basal reflections of kaolinite and quartz reflections, and errors in the concentration of kaolinite and quartz are found. Using the proportionality coefficients for clay minerals and pre-determined varieties of illite and chlorite, an express analysis of the mineral content in natural samples with quartz admixtures is performed. Determination of mineral content in natural samples of clay-bearing rocks containing non-clay components: quartz, feldspar, and carbonate minerals can be carried out in 2 stages. First, the content of non-clay components on undirected preparations is determined, and then, after the separation of the clay composition, the content of clay components is determined. Studies using two mineral reflections showed a lower error in determining the mineral content. Artificial mixtures of clay minerals were also studied by the additive method and the errors of this method were determined. Express semi-quantitative analysis of clay minerals by the method of constant coefficients can be used in mass studies of terrigenous rocks of oil and gas reservoirs.

Keywords: diffraction peak, intensity, internal standard method, constant coefficient method, additive method

Количественный анализ глинистых минералов является важной задачей изучения пород коллекторов нефти и газа. Проведение количественного анализа глинистых минералов является трудной задачей в связи с тем, что эти минералы обладают широкими вариациями изоморфных замещений, структурными дефектами и большим разнообразием политипных модификаций.

Наиболее распространенным способом определения количественного состава глин является метод рентгеновской дифракции. Количественный анализ возможен лишь для относительных концентраций глинистых фракций, при определении же абсолютных концентраций глинистых фракций в почвах или песчаниках результат в лучшем случае полуколичественный. Проблему можно ре-

шить, дополняя рентгеновский анализ другими аналитическими методиками – термобариметрией, или ИК-спектроскопией, но это значительно усложняет анализ и не гарантирует однозначного результата. Большинство трудностей проистекает из самой природы глинистых минералов, для которых сложно как определить интегральные интенсивности дифракционных пиков, так и подобрать эталоны. Что касается природных грунтов, то трудности усугубляются тем, что общее содержание глинистых минералов зачастую очень невелико, а преобладают другие минеральные группы. Тем не менее был разработан целый ряд методов для количественной оценки содержания фаз глинистых минералов – метод MIF (mineral intensity factor), метод внешнего стандарта, метод без использования стандарта, метод Ритвельда [1] и метод полнопрофильной подгонки [2]. Все методы можно разделить на две группы – использующие для анализа отдельные рефлексы или полную картину дифракции. Точность методов первой группы зависит от выбора конкретного дифракционного пика в качестве количественного отражения процентного содержания определяемой фазы в природном образце; вторая группа методов основана на сопоставлении всей дифрактограммы образца с дифрактограммой стандартной смеси и качество анализа определяется выбором стандарта – природных минералов или теоретической численной модели. Хотя авторы всех методов делают некоторые общие утверждения о точности предложенных методик, существует сравнительно мало работ, посвященных изучению точности количественных и полуколичественных методов, выполненных непосредственно на геологических образцах глинистых минералов. В работе [3] проведено сравнение методов Ритвельда и внутреннего стандарта и показано, что точность обоих методов примерно одинакова. Концентрации отдельных фаз могут быть определены с точностью до 3 мас.%. Особо отмечается, что точность анализа гораздо сильнее зависит от качества приготовления образцов, чем от выбора метода анализа. В работе [4] использовался метод внутреннего стандарта для анализа геологических образцов с построением калибровочных кривых по смесям эталонных фаз и было показано, что точность анализа сильно зависит от концентрации фаз: для основной минеральной составляющей погрешность составляла

±5%, а для второстепенных фаз с низкой концентрацией возрастала до ±15%.

Цель исследования – на образцах искусственных смесей глинистых минералов, природных образцах глин с использованием методики постоянных коэффициентов для экспрессного рентгеновского полуколичественного анализа [5] определить погрешности и содержания минералов. Для массового изучения образцов может быть использован экспрессный рентгенографический анализ на основе метода постоянных коэффициентов.

Материалы и методы исследования

На бинарных смесях эталонов глинистых минералов и в поликомпонентных смесях ставилась задача определить содержание и погрешности определения содержаний минералов. Бинарные смеси были состава 50% + 50% и 25% + 75%, а поликомпонентные смеси имели состав 25% + 25% + 25% + 25% и 33,3% + 33% + 33,3%. Кроме глинистых фаз имелись смеси кварца и каолинита. В качестве компонентов использовались украинский каолинит, клинохлор, монтмориллонит и мусковит из коллекции минералогического музея. Рентгенографический анализ выполнен на установке Thermo scientific ARL XtrA. В методике полуколичественного рентгенографического определения минералов глин созданная Ю.С. Дьяковым определение содержаний проводится по зависимостям [5]:

$$I_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i, \quad (1)$$

где $j = 1 \dots, N$, $x_i = \beta_i C_i'$.

Систему уравнений (7) решают по методу наименьших квадратов и находят среднее значение x_i . При расчетах используют некоторое среднее значение

$$C_i' = \frac{\overline{x_i} * \varepsilon}{\beta_i}, \quad (2)$$

$$\overline{c_i'} = \frac{c_i'}{\sum_{i=1}^n c_i'}, \quad (3)$$

где I_j – интегральная интенсивность j -го пика; j – номер пика; i – номер кристаллической фазы в образце; n – число фаз в образце;

a_{ij} – отношение интенсивностей j -го пика к максимальному пику; β_i – величина пропорциональная интенсивности макси-

мального пика на дифрактограмме чистой i -й фазы; c_i' – величина, пропорциональная содержанию i -й фазы; \bar{x}_i – среднее значение x_i ; \bar{c}_i – среднее значение c_i ;

β_i – коэффициент пропорциональности, среднее значение β_i базальных отражений конкретного минерала (табл. 1).

При расчете содержаний по нескольким базальным отражениям находится средневзвешенное \bar{x}_i по зависимости:

$$\bar{x}_i = \sum_j P_j x_j, \quad (4)$$

где P_j – веса определенных интенсивностей

$$P_j = \frac{1/\sigma_j^2}{\sum_j 1/\sigma_j^2}, \quad (5)$$

где $\sigma_j = 0,1I_j$.

Для уточнения разновидности гидрослюда (иллита) по содержанию калия и железа в слюдах и определения разновидности хлорита в работе [6] приводится метод рас-

чета исходя из соотношения базальных рефлексов с различными индексами hkl.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании смеси 35% каолинита и 65% мусковита по 001 и 002 мусковита и 001 и 002 каолинита найденные содержания близки к истинным содержаниям, а погрешности для смеси № 1 и № 2 не превышают 15,5%. При исследовании по 001 мусковита и 001 каолинита и по 002 мусковита и 002 каолинита максимальная погрешность может достигать 46% (табл. 1).

Пересчетные коэффициенты, найденные на бинарных смесях для минералов мусковит-хлорит, показали близость значения $k = 0,34$, найденного из эксперимента и рассчитанного из работы [5], для пары хлорит-каолинит значение $k = 1,06$ найденное из эксперимента и рассчитанное из работы [5] $k = 0,85$, различаются на 20%. Для пары мусковит-каолинит K_{i-k} измеренное отличается от k_{i-k} , рассчитанное в 2 раза. Для монтмориллонита различия между K_{i-k} измеренное и k_{i-k} рассчитанное более значительно – в 10 раз (табл. 2).

Таблица 1

Найденные содержания и погрешности смеси каолинита и мусковита и погрешность $\varepsilon = \Delta X / X_{ист} \cdot 100\%$ (ΔX – абсолютная погрешность содержания, $X_{ист}$ – истинное содержание минерала)

Смесь каолинита и мусковита	Отражения hkl		содержания, %		$\varepsilon = \Delta X / X_{ист} \cdot 100\%$	
	мусковит	каолинит	каолинит	мусковит	каолинит	мусковит
№ 1	По 001 и 002	001 и 002	31,9	68,1	9	4,8
	По 001	001	20,6	79,4	41	22
	По 002	002	20,8	79,2	41	21
№ 2	По 001 и 002	001 и 002	29,5	70,5	15,5	8,3
	По 001	001	19	81	46	24,5
	По 002	002	19,3	80,7	45	24

Таблица 2

Пересчетные коэффициенты k_{i-k} , найденные при исследовании бинарных смесей хлорит-каолинит, мусковит-каолинит, мусковит-хлорит, монтмориллонит-каолинит и коэффициенты K_{i-k} по методике Дьяконова, относительная погрешность $\varepsilon = \Delta X / X_{ист} \cdot 100\%$

Смесь, 1:1	минерал	hkl	K_{i-k} измеренное	$\varepsilon = \Delta X / X_{ист} \cdot 100\%$	K_{i-k} [8]
Хлорит-каолинит	хлорит	002	1,06	26	0,85
	каолинит	001			
Мусковит-каолинит	мусковит	001	0,604	94	0,31
	каолинит	001			
Мусковит-хлорит	мусковит	001	0,34	5	0,36
	хлорит	001			
Монтмориллонит-каолинит	монтмориллонит	001	5,48-1,22	52-89,4	11,425
	каолинит	001			

Таблица 3

Найденные содержания глинистых минералов: каолинита, мусковита, хлорита, монтмориллонита – в бинарных смесях при равных исходных содержаниях и относительная погрешность найденных содержаний

Смесь	Истинное содержание, %				Найденное содержание, %				Относительная погрешность $\varepsilon = \Delta X / X_{ист} \cdot 100\%$			
	X _{му}	X _{мо}	X _х	X _к	X _{му}	X _{мо}	X _х	X _к	X _{му}	X _{мо}	X _х	X _к
Хлорит-каолинит	–	–	50	50	–	–	63	37	–	–	28	26
Мусковит-каолинит	50	–	–	50	64	–	–	36	26	–	–	26
Мусковит-хлорит	50	–	50	–	42	–	58	–	16	–	16	–
Монтмориллонит-каолинит	–	50	–	50	–	13	–	87	–	74	–	74

Таблица 4

Найденное содержание глинистых минералов в природном образце, содержащем глинистые компоненты, кварц, кальцит, альбит

Местонахождение	Найденное содержание глинистых минералов				
	каолинит	гидрослюда	кварц	кальцит	альбит
Свердловская область	31	33,7	23	4,4	7,9

Используя коэффициенты пропорциональности минералов β_i и интегральные интенсивности дифракционных пиков минералов, в бинарных смесях определялись содержания минералов и относительная погрешность содержаний минералов. Для минералов хлорит, мусковит, каолинит в бинарных смесях при равных исходных содержаниях относительная погрешность составила не более 28%. Для монтмориллонита погрешность составила 74% (табл. 3). Для минералов хлорит, мусковит, каолинит в бинарных смесях при неравных исходных содержаниях относительная погрешность возрастает при содержании мусковита 25% в паре мусковит-каолинит имеет максимальное значение – 68%, а для пары мусковит-хлорит – 39%. Для каолинита, содержание которого 75%, погрешность не более 23%. Относительные погрешности определения содержания минералов в смесях из трех компонентов составила не более 40% для монтмориллонита, а в смесях, состоящих из трех компонентов, погрешность не более 73%. Таким образом расчет содержаний минералов в смесях разного состава по методике Дьяконова показывает вариации погрешности от 3 до 73%. Максимальные погрешности определения содержаний характерны для монтмориллонита. Для определения содержаний методом добавки в бинарные смеси каолинит-хлорит, мусковит-каолинит и мусковит-хлорит в исходную смесь, составленную в равных пропорциях, производилась добавка каолинита (или хлорита) так, чтобы конечная смесь составила 75% каолинита и 25% второго минерала. Для третьей смеси мусковит-хлорит производилась добавка

хлорита. Относительные погрешности определения содержания, определенные методом добавки, варьируют 18–52%, и максимальное значение имеет место для хлорита. Полученный средний коэффициент пропорциональности, полученный при исследовании 6 смесей состава мусковит-каолинит, составил 0,604, вариации от 0,540 до 0,731, а среднеквадратичное отклонение 0,07.

Для уточнения количественной оценки влияния дефектности каолинита на значение коэффициента пропорциональности для бинарной смеси каолинита-мусковита, были приготовлены 2 смеси истертого в агатовой ступке каолинита и мусковита. Для образцов каолинита, истертого в ступке в течение 5 мин и 20 мин, определялись блоки когерентного рассеяния и величина микроискажений, используя метод аппроксимации по Гауссу и Коши В качестве эталона использовался природный естественный каолинит. Размер о.к.р. при увеличении времени истирания от 5 мин до 20 мин снизился от 196 нм до 132 нм. Коэффициент пропорциональности мусковит-каолинит возрастает от значения 0,603 для смеси с естественным каолинитом до 1,63 с каолинитом истертым 5 мин.

Определение глинистых и неглинистых компонентов в образце глины из Свердловской области проводилось в два этапа. Вначале первым этапом подмешивался стандарт корунда 25%, и после съемки неориентированных препаратов измерялись интенсивности пиков стандарта $d = 0,208$ нм и $0,348$ нм и аналитические пики кварца $d = 0,334$ нм, кальцита $0,303$ нм и альбита $0,318$ нм и рассчитывались содержания неглинистых компонентов. Исходя из суммы

содержаний минералов кварца, кальцита и альбита далее определялась сумма содержаний глинистых минералов. Во втором этапе по дифрактограмме ориентированного препарата определялись содержания каолинита и гидрослюда. Однако в образцах могут быть и неуточненные рентгеноаморфные фазы, и в связи с этим содержание полученных компонентов, возможно, получено с некоторой погрешностью (табл. 4). На образцах природных глинодержащих пород Сокского месторождения, Челябинской области и Резяпкино были определены содержания каолинита, иллита, монтмориллонита и неглинистых компонентов кварца и кальцита. При исследовании образца природной глины Челябинского месторождения, найденное соотношение отражений 002/001 показало, что иллит по составу может быть одной из трех разновидностей $K_{0,85}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, $K_{0,65}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ или $K_{0,75}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ с разными коэффициентами β_i . Расчет содержаний проводился по двум отражениям иллита и одному отражению каолинита или по одному отражению иллита и одному каолинита. При использовании двух отражений иллита вариация содержания иллита составила 74,5–80%, а каолинита 20–25,5%. Расчет содержаний по одному отражению иллита показал большую вариацию найденного содержания иллита 72–79,5% и каолинита 19,5–28%. При исследовании иллита, который интерпретируется либо серицитом либо иллитом $K_{0,65}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, был взят средний коэффициент пропорциональности, соответствующий иллиту $K_{0,75}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$.

На ориентированных препаратах образца искусственной смеси каолинита и кварца (63% + 37%) определялись содержания каолинита и кварца по отражениям с hkl 001 и 002 каолинита и hkl 101 и 100 кварца, по отражениям с hkl 001 каолинита и hkl 101 кварца и по отражениям с hkl 002 каолинита и hkl 100 кварца. Минимальная погрешность определения каолинита имеет место для расчета по двум отражениям каолинита и кварца. Расчет содержаний кварца показал максимальную погрешность в 20,7% по отражениям hkl 001 каолинита и hkl 101 кварца и минимальную по 2 отражениям: по каолиниту 3%, по кварцу 7,6%.

Заключение

С использованием рентгенографического анализа образцов искусственных смесей глинистых минералов: мусковита, каолини-

та, магнезиального хлорита и монтмориллонита на ориентированных препаратах найдены содержания минералов и относительные погрешности содержаний. Исследования с использованием двух отражений минералов показали меньшую погрешность в определении содержаний минералов, в частности не более 16% для смеси каолинит-иллит. Для пар мусковит-хлорит и каолинит-хлорит коэффициенты пропорциональности рассчитанные в настоящем исследовании и в работе [5] близки. Для каолинита-хлорита коэффициент пропорциональности, рассчитанный в настоящем исследовании, различается вдвое, по-видимому, из-за кристаллохимических особенностей эталона. Коэффициенты пропорциональности для пары минералов иллит-каолинит для естественной разности каолинита и дефектной за счет процесса истирания различаются более чем в 2 раза. Для смеси каолинит-кварц на ориентированных препаратах найдены содержание кварца и каолинита и их погрешности. С использованием коэффициентов пропорциональности для глинистых минералов и предварительного уточнения разновидности иллитов и хлорита возможно проводить экспрессную оценку содержаний минералов в природных образцах с примесями кварца и других неглинистых составляющих.

Список литературы / References

1. Михалкина О.Г. Применение метода рентгеновской дифракции для исследования зерна и техногенных продуктов // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2016. С. 96–107.
2. Mikhalkina O.G. Application of the X-ray diffraction method for the study of core and technogenic products // Nauchno-Tekhnicheskiy sbornik Vesti gazovoy nauki. 2016. P. 96–107 (in Russian).
3. Chipera S.J., Bish D.L. Fitting full x-ray diffraction patterns for quantitative analysis: a method for readily quantifying crystalline and disordered phases. Adv. Mater. Phys. Chem. 2013. V. 3. P. 47–53.
4. Hillier S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. Clay Minerals. 2000. V. 35. P. 291–302.
5. Jozanikohan G., Sahabi F., Norouzi G.H., Memarian H., Moshiri B. Quantitative analysis of the clay minerals in the Shurijeh Reservoir Formation using combined X-ray analytical techniques. Russian Geology and Geophysics. 2016. V. 57. P. 1048–1063.
6. Дьяконов Ю.С. Полуколичественное рентгенографическое определение минералов глин. Методические указания. Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС). М., 1984. С. 1–25.
7. Dyakonov Yu.S. Semi-quantitative radiographic determination of clay minerals. Metodicheskiye ukazaniya. Vsesoyuznyy nauchno-issledovatel'skiy institut mineral'nogo syr'ya (VIMS). M., 1984. P. 1–25 (in Russian).
8. Песков А.В., Степанова И.А. Оценка содержаний глинистых минералов в терригенных породах с уточнением содержания калия и железа в гидрослюдах // Ашировские чтения. 2017. Т. 1. № 1–3 (9). С. 335–342.
9. Peskov A.V., Stepanova I.A. Assessment of the content of clay minerals in terrigenous rocks with clarification of the content of potassium and iron in hydrosludes // Ashirovskie chteniya. 2017. V. 1. No. 1–3 (9). P. 335–342 (in Russian).