УДК 548.75:552.5+553.9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

IDENTIFICATION OF MINERAL COMPOSITION OF PALEOZOIC SEDIMENTARY ROCKS IN OIL-GAS-CONDENSATE FIELD BY FTIR

Шатова Мария Николаевна
студент,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
mns6@tpu.ru

Коровкин Михаил Владимирович
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры геологии и разработки
нефтяных месторождений,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
mvk@tpu.ru

Shatova Maria Nikolaevna
Student,
National research
Tomsk polytechnical university
mns6@tpu.ru

Korovkin Mikhail Vladimirovich
Doctor of physical and mathematical sciences, Professor of department of geology and development of oil fields,
National research
Tomsk polytechnical university
mvk@tpu.ru

Аннотация. Статья посвящена определению сложного минерального состава палеозойских отложений Калинового нефтегазоконденсатного месторождения методом инфракрасной спектроскопии. Исследованы образцы керна одной из скважин данного месторождения. Полученные результаты сопоставлены с результатами работы отечественных и зарубежных исследователей. Предполагается, что в исследуемых образцах содержится минерал, относящийся к группе монтмориллонита.

Ключевые слова: глинистые минералы, инфракрасная спектроскопия, минеральный состав, Калиновое месторождение, нефть и газ.

Annotation. The article is devoted to identification of complex mineral composition of Paleozoic sedimentary rocks in Kalinovoye oil-gas-condensate field by FTIR. The core samples from one well of this field were investigated. The obtained results are compared with the results of the work of domestic and foreign researchers. It is assumed that the analysed samples contain a mineral belonging to the montmorillonite group.

Keywords: clay minerals, infrared spectroscopy, mineral composition, Kalinovoye oil field, oil and gas.

В нефтяной промышленности глинистые минералы играют важнейшую роль. Их изучение позволяет объяснить процессы и явления, связанные с геологией пласта, тектоникой, возрастом, фациальными обстановками, распределением по зонам, корреляцией и метаморфизмом [1].

Глинистые минералы участвуют в образовании природных резервуаров нефти и газа, в скоплении и миграции углеводородов, влияют на изменение фильтрационно-емкостных свойств пласта в процессе нефтедобычи. Способность к набуханию и удержанию воды, сорбционные свойства, высокая емкость катионного и анионного обмена глинистых минералов и другие особенности являются ключевыми факторами, которые необходимо учитывать при разработке нефтяных и газовых месторождений [2]. Глинистые минералы путем адсорбции помогают накопиться органическому веществу и затем выступают в качестве катализатора для образования нефти [3, 4]. Трансформация монтмориллонита в иллит может указывать на образование углеводородов и миграционных событий [5].

Комплексное исследование глинистых минералов позволяет выявить особенности структуры пустотного пространства и его изменения [6]. Известно, что с ростом глинистости фильтрационно-емкостные свойства коллектора обычно ухудшаются. Однако другие диагенетические процессы могут повысить пористость за счет формирования вторичной пористости через выщелачивание глины, при котором происходит формирование микропор в глинах или за счет предотвращения цементации, например, при оконтуривании хлоритом в виде пленки зерен кварца [5].

Кроме того, в последнее время актуально развитие технологии секвестрации углекислого газа, где глинистая порода имеет не последнее значение [7, 8]. После закачивания CO2 в формацию удерживаемая часть зависит от сочетания физических и геохимических механизмов удерживания. Физическое удерживание с целью предотвращения миграции углекислого газа в верхнем направлении обеспечивается благодаря слою перекрывающей глинистой породы.

Сложность представляет собой идентификация глинистых минералов в составе сложной, содержащей несколько компонентов, смеси, что требует детального исследования и классификации полученных результатов. Кроме того, определение минерального состава тонкозернистых образова-

ний, содержащих несколько видов глинистых минералов и (или) минералы других классов соединения, обычными методами с выделением монофракций каждого минерала весьма затруднительно [9].

Характеристика глинистых минералов с позиции качественного и количественного анализа обычно проводится с использованием точных инструментальных методов, таких как рентгеновская дифракция, рентгеновская флюоресценция, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия. Однако эти методы требуют сложной подготовки образца с растворением или дезагрегацией образца, что может влиять на исходные свойства глинистых минералов [8].

В геологической практике при определении минерального состава глинистых образований используются рентгенофазовый [10] и термический анализы [11], требующие специальной, иногда трудоемкой и длительной пробоподготовки, и не всегда позволяющие однозначно интерпретировать полученные результаты.

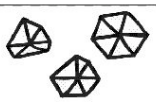
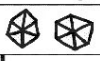
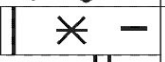
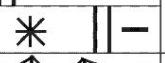
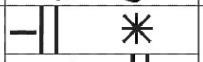
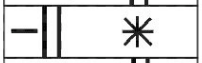
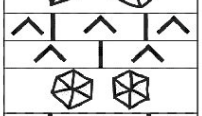
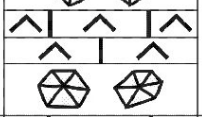
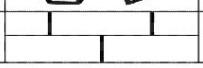
Метод инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье в отличие от других методов требует в целом меньшего количества образца (< 1 мг), подготовка образца относительно проста и не влияет на свойства образца значительно, а продолжительность анализа и оценки не занимает много времени [12, 13].

Целью данной работы является изучение состава сложной смеси породы (качественный анализ) методом инфракрасной спектроскопии (ИКС), и, в том числе, определение глинистых минералов.

Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR-8400S) в интервале 300…4000 $см^{-1}$ с разрешением 0,001 $см^{-1}$ (FT-IR), с помощью программного обеспечения Irsolution (кафедра геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ) [14].

Исследовались образцы палеозойских отложений, отобранные из керна скважины Х Калинового нефтегазоконденсатного месторождения, расположенного на территории Томской области. Калиновое месторождение приурочено к карбонатным палеозойским толщам, которые представлены известняками светло- и темно-серыми, однородными, от криптокристаллической структуры до мелко- и среднезернистой [15]. Литологическая колонка исследуемой скважины представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Литологическая колонка скважины Х Калинового месторождения

№ образца	Интервал, м	Литологическая колонка	Мощность, м	Описание горных пород
1	2855 –			Белая органогенно-кремнистая сингенетическая брекчия
2				Темно-бурый аргиллит с примесью обломков белых кремнистых органогенных пород
3			68	Белая кремнисто-глинистая микрослоистая порода
4	– 2935			Белая карбонатная глинисто-кремнистая порода
5			128	
6	3009			Серая карбонатная глинисто-кремнистая порода
			56	
7	3172 –		66	Темно-серая кремнистая порода с карбонатными обломками
8				Бурый мелкообломочный глинисто-кремнистый известняк
9				Слоистый микрозернистый известняк
10	– 3202			Бурый мелкообломочный глинисто-кремнистый известняк
11	3238 –		86	Серая карбонатно-кремнистая порода
12				Буровато-черный детритово-шламовый известняк
13	– 3246			Буровато-черный детритово-шламовый известняк
14	3412 – – 3417			Буровато-черный микрозернистый известняк

В результате работы были получены сложные спектры инфракрасного поглощения (рис. 1).

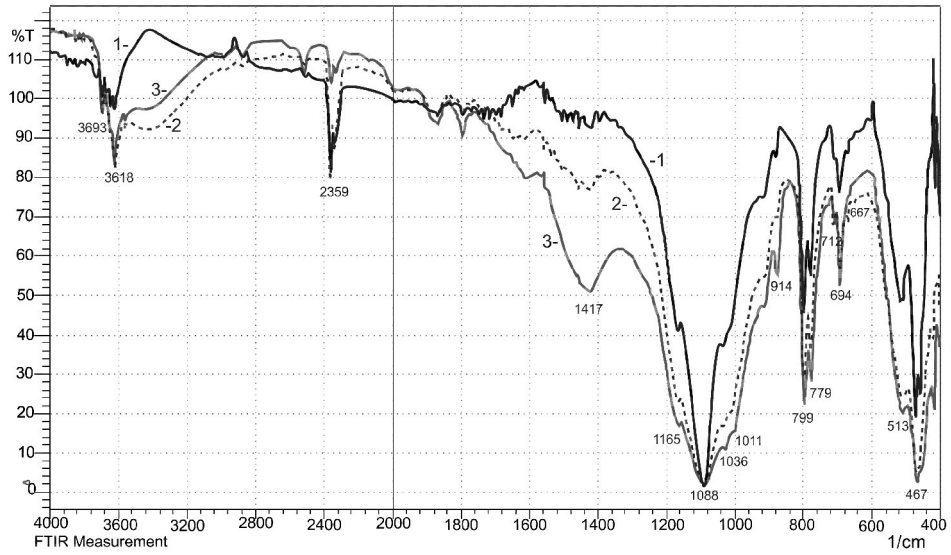


Рисунок 1 – Обзорные спектры образцов (1 – № 7, 2 – № 8, 3 – № 9) скважины X Калинового месторождения в области 400…4000 см$^{-1}$

В спектрах исследуемых образцов отчетливо выделяются пики поглощения, характерные для известняка [14]: 1417 см$^{-1}$, 872 см$^{-1}$, 712 см$^{-1}$; доломита: 729 см$^{-1}$; а также для глинистых минералов (рис. 2).

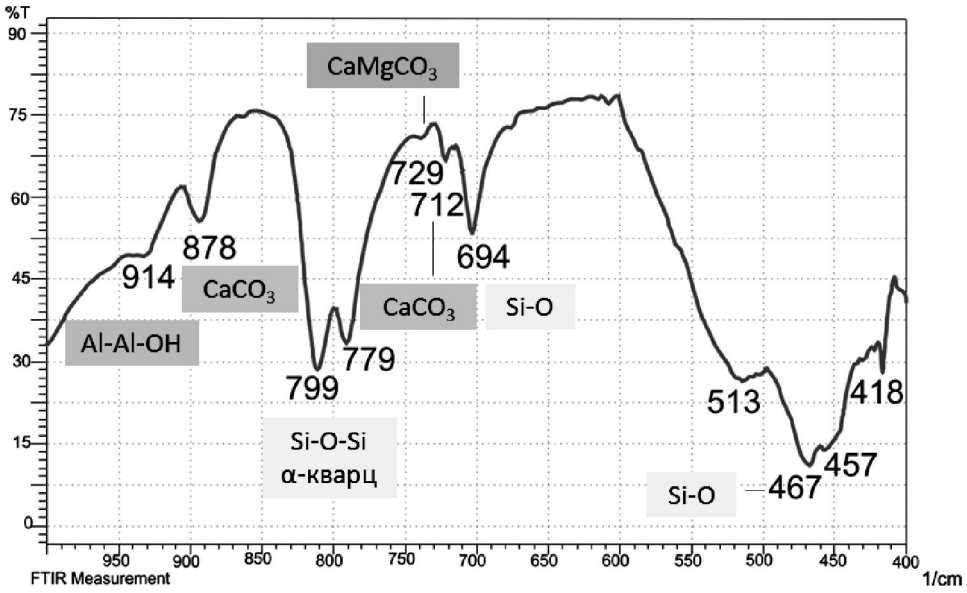


Рисунок 2 – Область поглощения в интервале 400…1000 см$^{-1}$. Образец: Темно-серая кремнистая порода с карбонатными обломками

При частоте поглощения 1088 см$^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, которая может быть обусловлена колебаниями связей Si-O-Si кремнекислородного каркаса. Полоса 797 см$^{-1}$ соответствует Si-O-Si колебаниям колец из SiO_4 тетраэдров. В области 400…1300 см$^{-1}$ инфракрасного спектра можно выделить характерные полосы валентных колебаний Si-O связи (кварц SiO_2): 1088, 799, 779, 694, 467 см$^{-1}$. Полоса деформационных колебаний Al-Al-OH соответствует пику 914 см$^{-1}$ [16].

Спектры инфракрасного поглощения минералов группы каолинита имеют двойной пик поглощения при 3734…3600 см$^{-1}$ (3696 и 3620 см$^{-1}$) [17, 18]. Спектр монтмориллонита имеет одну характерную полосу поглощения колебаний OH-групп со значением 3620 см$^{-1}$ [17]. Полоса поглощения монтмориллонита имеет большую ширину спектральной линии по сравнению со спектром каолинита на той же полосе поглощения [19]. Поглощение в данной области характерно для группы монтмориллонита с высоким содержанием Al в октаэдре. Кроме того, характерным для монтмориллонита является наличие еще одного пика с частотой поглощения 3420 см$^{-1}$. Спектры инфракрасного поглощения

исследуемых нами образцов имеют характерные пики со значениями 3693–3694, 3618 и 3420 $см^{-1}$ (рис. 3). Поэтому, можно предположить, что в исследуемых образцах содержится минерал, относящийся к группе монтмориллонита.

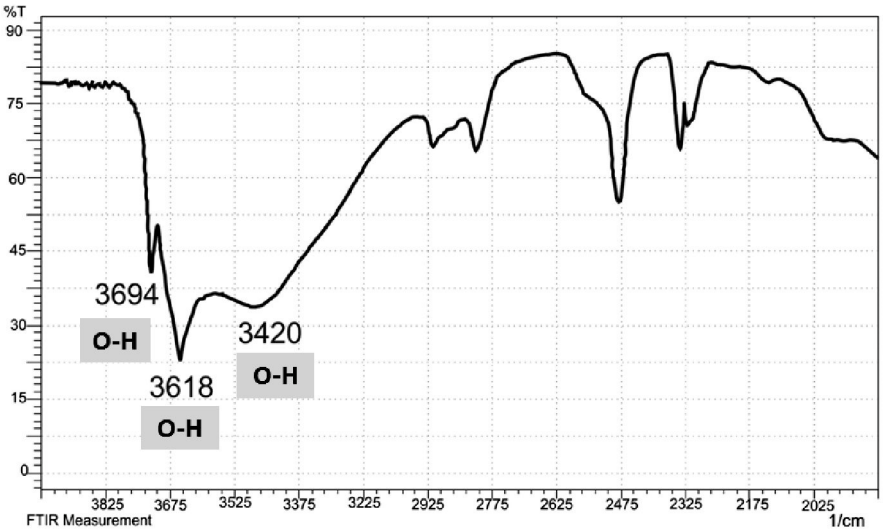


Рисунок 3 – Область поглощения ОН-групп.
Образец: Темно-серая кремнистая порода с карбонатными обломками

Таким образом, в сложный состав известняков палеозойских отложений Калинового нефтегазоконденсатного месторождения отражается в спектрах их инфракрасного поглощения. Глинисто-кремнистые известняки содержат глинистый минерал группы монтмориллонита, определяемый по ИК-спектрам. Повышенную набухаемость монтмориллонита по сравнению с другими глинистыми минералами следует учитывать при проектировании и разработке месторождения.

Литература:

1. Weaver C.H. Possible uses of clay minerals in the search for oil // Clays and Clay Minerals. – 1959. – № 8. – P. 214–227.
2. Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Анализ влияния объемного содержания и типа глинистых минералов на релаксационные характеристики песчано-алевритовых образцов керна // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 7. – С. 35–38.
3. Grim R.E. Relation of clay mineralogy to origin and recovery of petroleum: Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. – 1947. – 31(8). – P. 1491–1499.
4. Brooks B.T. Evidence of Catalytic Action in Petroleum Formation Ind. Eng. Chem. – 1952. – 44 (11). – P. 2570–2577.
5. Shu Jiang. Clay Minerals and Oil and Gas Exploration // InTech Chapter 2 for book Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application. – 2012. – P. 21–38.
6. Крупская В.В., Крылов А.А., Соколов В.Н. Глинистые минералы как индикаторы условий осадконакопления на рубежах мел-палеоцен-эоцен на хребте Ломоносова (Северный Ледовитый Океан) // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2011. – № 2. – С. 23–35.
7. Череповицын А.Е., Сидорова К.И., Смирнова Н.В. Целесообразность применения технологий секвестраций CO_2 в России // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. – 2013. – № 5. – С. 459–473.
8. Tóth J., Udvardi B., Kovács I., Falus Gy., Szabó Cs., Troskot-Čorbić T., Slavković R. Analytical development in FTIR analysis of clay minerals // MOL Scientific Magazine. – 2012. – № 1. – P. 52–61.
9. Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации. – Новосибирск : Академическое издательство «Гео», 2010. –128 с.
10. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов // ГИН. – М. : Наука, 1976. – № 295. – 256 с.
11. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
12. Anderson R.L., Ratsliffe I., Greenwell H.C., Williams P.A., Cliffe, S., Coveney P.V. Clay swelling – A challenge in the oil field // Earth-Science Reviews. – 2010. – 98. – P. 201–216.
13. Petit S. Fourier Infrared Spectroscopy. In: Lagaly G. (Ed.): Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science. – Elsevier, 2006. – № 1. – P. 909–918.
14. Коровкин М.В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов : учебное пособие. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 80 с.
15. Литология и коллекторские свойства палеозойских карбонатных пород Томской области в связи с их нефтегазоносностью: Окончательный отчет о НИР: Тема № 2-2/79/ Томский политехнический институт (ТПИ), ОАО «Томскнефть»; руководитель А.Ф. Сенаколис; Г.И. Кириенко. – Томск, 1981. – 122 с.

16. Ritz M., Vaculikova L., Plevova E. Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals // Acta Geodyn, Geomater. – 2011. – № 8(1) (161). – P. 47–58.
17. Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies // Vibrational Spectroscopy. – 2003. – № 31(1). – P. 1–10.
18. Vu Cong Khang, Mikhail V. Korovkin, Ludmila G. Ananyeva. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – № 43(1). – P. 012004.
19. Vaculikova L., Plevova E. Identification of clay minerals and micas in Sedimentary Rocks // Acta Geodyn, Geomater. – 2005. – № 12(2) (138). – P. 167–175.

References:

1. Weaver C.H. Possible uses of clay minerals in the search for oil // Clays and Clay Minerals. – 1959. – № 8. – P. 214–227.
2. Shumskayte M.Y., Glinskikh V.N. The analysis of influence of volume contents and like clay minerals on relaxation characteristics sand-алевритовых core samples // Geology, geophysics and development of oil and gas fields. – 2015. – № 7. – P. 35–38.
3. Grim R.E. Relation of clay mineralogy to origin and recovery of petroleum: Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. – 1947. – № 31(8). – P. 1491–1499.
4. Brooks B.T. Evidence of Catalytic Action in Petroleum Formation Ind. Eng. Chem. – 1952. – 44 (11). – P. 2570–2577.
5. Shu Jiang. Clay Minerals and Oil and Gas Exploration//Intech Shapter 2 for book Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application. – 2012. – P. 21–38.
6. Krupskaya V.V., Krylov A.A., Sokolov V.N. Clay minerals as indicators of conditions of sedimentation at boundaries chalk – the Palaeocene-Eocene on the Lomonosov Ridge (Arctic Ocean) // Problems of the Arctic and Antarctic. – 2011. – № 2. – P. 23–35.
7. Cherepovitsyn A.E., Sidorova K.I., Smirnova N.V. Tselesoobraznost of use of technologies sekve-stratsy CO_2 in Russia // Oil and gas business: online scientific magazine. – 2013. – № 5. – P. 459–473.
8. Tóth J., Udvardi B., Kovács I., Falus Gy., Szabó Cs., Troskot-Č orbi ć T., Slavkovi ć R. Analytical development in FTIR analysis of clay minerals // MOL Scientific Magazine. – 2012. – № 1. – P. 52–61.
9. Nikolaev S.M. Statistika of modern mineralogical information. – Novosibirsk : Academic publishing house «Geo», 2010. –128 p.
10. Drits V.A., Sakharov B.A. X-ray diffraction analysis smeshanosloynykh of minerals // GIN. – M. : Nauka, 1976. – № 295. – 256 p.
11. Topor N.D., Ogorodova L.P., Melchakova L.V. Thermal analysis of minerals and inorganic connections. – M. : MSU publishing house, 1987. – 190 p.
12. Anderson R.L., Ratsliffe I., Greenwell H.C., Williams P.A., Cliffe S., Coveney P.V. Clay swelling – A challenge in the oil field // Earth-Science Reviews. – 2010. – № 98. – P. 201–216.
13. Petit S. Fourier Infrared Spectroscopy. In: Lagaly G. (Ed.): Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science. – Elsevier, 2006. – № 1. – P. 909–918.
14. Korovkin M.V. Infrared spectroscopy of carbonate minerals : manual. – Tomsk : Publishing house of the Tomsk polytechnical university, 2012. – 80 p.
15. A lithology and collection properties of Paleozoic carbonate breeds of the Tomsk region in connection with their oil-and-gas content: Final report on NIR: Subject № 2-2/79/Tomsk Polytechnical Institute (TPI), JSC Tomskneft; head A.F. Senakolis; G.I. Kiriyenko. – Tomsk, 1981. – 122 p.
16. Ritz M., Vaculikova L., Plevova E. Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals // Acta Geodyn, Geomater. – 2011. – № 8(1) (161). – P. 47–58.
17. Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies // Vibrational Spectroscopy. – 2003. – № 31(1). – P. 1–10.
18. Vu Cong Khang, Mikhail V. Korovkin, Ludmila G. Ananyeva. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – № 43(1). – P. 012004.
19. Vaculikova L., Plevova E. Identification of clay minerals and micas in Sedimentary Rocks // Acta Geodyn, Geomater. – 2005. – № 12(2) (138). – P. 167–175.