

**Изучение минералогического состава глинистой фракции с помощью химического анализа (на примере лингуловых глин)**

Н.Ф. Простикова, Т. Ю. Хабибуллина (институт «ТатНИПИнефть»)

Одними из важнейших перспективных источников углеводородного сырья являются тяжелая нефть и битумы. На территории Татарстана имеются большие запасы тяжелой нефти и природных битумов, сосредоточенные на сравнительно небольших глубинах (до 400 м) - в пермских отложениях.

В настоящее время используются разнообразные методы разработки месторождений природных битумов, наиболее популярными являются паротепловые, термические методы добычи.

Для успешного применения конкретных методов разработки необходимо проводить детальное изучение не только пород-коллекторов, но и флюидоупоров.

Флюидоупорные горизонты, как известно, являются важнейшим составным элементом нефтяных залежей. Перекрывая коллекторские горизонты, они препятствуют миграции и рассеянию углеводородов и способствуют сохранности нефтяных месторождений. Роль флюидоупорных горизонтов особенно возрастает на поздних стадиях разработки месторождений, так как необходимость использования методов воздействия на пласт-коллектор приводит к изменению их механических и минералогических особенностей, что в свою очередь способствует вертикальной миграции не только углеводородных фаз, но и самих пластовых флюидов природного и техногенного характера [1].

Это особенно проявляется на примере близ поверхностных залежей. Флюидоупорные горизонты пермских отложений представлены лингуловыми глинами, локализованными в основании казанского яруса.

По минеральному составу глины различают мономинеральные (каолинитовые, гидрослюдистые, монтмориллонитовые, палыгорскитовые, хлоритовые), олигомиктовые (состоящие обычно из смеси двух минералов) и полиминеральные глины и глинистые породы, состоящие из смеси нескольких минералов. Глинистые породы и осадки характеризуются следующими особенностями:

1. Слагающие их частицы имеют, как правило, малые размеры, при этом важной особенностью глинистых минералов является ярко выраженное различие размеров частиц в разных направлениях.

2. Глинистые породы характеризуются своеобразием состава, т.е. обязательным присутствием в них глинистых минералов: каолинита, гидрослюда, монтмориллонита и др. Кроме того, во всех фракциях глин могут присутствовать неглинистые минералы: карбонаты (кальцит, сидерит, доломит), сульфаты (гипс, ангидрит, барит, целестин, ярозит, алуниит), фосфаты (вивианит), сульфиды железа (пирит, марказит), окислы марганца, хлориды. Обычно в глинистых породах имеется примесь кварца и полевого шпата.

3. Во всех глинистых породах преобладает  $\text{SiO}_2$ , составляющий от 45-50 до 75-80 %. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах 15-20, в редких случаях возрастает до 35-38 или понижается до 8-10 %. Окислы железа редко составляют 2-4 %. Примесь  $\text{TiO}_2$  не превышает, как правило, 1,5-2 %. Окислы щелочных металлов в большинстве случаев составляют около 2-4, достигая иногда 6-8 %. Значительно шире диапазон колебаний содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ : от следов и малых долей процента до 7-8 %. Прочие примеси ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.) составляют, как правило, доли процента.

Характеризуя глинистые породы как существенно состоящие из глинистых минералов, необходимо остановиться на более подробной характеристике последних.

Относясь к группе алюмосиликатов, глинистые минералы отличаются от других минералов этого класса: а) высокой дисперсностью; б) гидрофильностью; в) способностью к сорбции и ионному обмену [2].

Глинистые минералы являются активной составной частью дисперсных горных пород. Даже небольшие содержания их влияют на такие свойства пород, как гидрофильность, прочность, водопроницаемость, пластичность, набухание. Наиболее пластичными являются натриевые монтмориллониты, менее пластичны гидрослюды и наименее пластичны первичные каолины. Таковы, например, каолиновые глины подугольных и покрывающих угли пластов, которые называются сахарными или тонштейнами. Они отличаются повышенной прочностью, акустической жесткостью, раковистым изломом. Непластичными являются аргиллиты и глинистые сланцы.

Очень важным свойством глин является их набухаемость – увеличение объема при поглощении воды. Степень набухаемости возрастает от каолинита к гидрослюдам и далее особенно резко к монтмориллониту.

Емкость поглощения глины, т.е. общее количество обменных ионов, зависит от состава глин, строения их решетки, степени дисперсности и других показателей и возрастает от каолинита к монтмориллониту.

Из других важных свойств глин можно отметить огнеупорность, которая снижается от каолиновых к монтмориллонитовым, спекаемость, способность образовывать устойчивые суспензии и др.

Внешне глины разного минерального состава не очень четко отделяются друг от друга.

Чистые каолиновые глины или каолины могут быть белыми, серыми, желтовато-серыми. Они не разбухают в воде и слабо пластичны. Излом сухарных глин раковистый, матовый, неровный, у более пластичных разновидностей может быть гладким, чешуйчатым, иногда глянцевитым на плоскостях скольжения. Каолиновые глины, особенно «первичные каолины», в корках выветривания обычно не слоисты, имеют массивную сплошную текстуру; переотложенные каолины обладают неотчетливой слоистостью.

Чистые гидрослюдистые глины имеют зеленовато-серую, голубовато-серую или красноватую окраску, в воде практически не разбухают. Излом их шероховатый, чешуйчатый, неровный. Обычно гидрослюдистые глины в той или иной степени менее карбонатны, содержат песчаную и алевритовую примесь. Это сразу же отражается в их повышенной прочности, а при растирании пальцами чувствуется царапание. Достаточно часто гидрослюдистые глины обладают различными видами слоистости, плитчатой, комковатой отдельностью.

Для монтмориллонитовых глин наиболее характерна белая, серая, бледная желтовато-зеленовато-серая и зеленовато-голубоватая окраска. Эти глины в массе своей легко размокают в воде, сильно набухают, благодаря своей исключительной дисперсности они жирные на ощупь и обладают мылящими свойствами.

Хлоритовые глины встречаются обычно в виде относительно маломощных пластов; цвет их зеленый, темно-зеленый, почти до черного. В воде размокают, но не набухают.

Свойства полиминеральных глин еще менее индивидуализированы.

Следует также отметить, что первичный собственный цвет глин встречается достаточно редко. Практически всегда они окрашены, и их цвет определяется главным образом теми или иными примесями, окрашивающими в зеленоватые (закисные соединения железа, глауконит), желтые, коричневые (гидроксиды трехвалентного железа), серые, темно-серые и до черных тонов. Последние окраски обусловлены, главным образом, наличием дисперсного органического вещества, причем по мере возрастания его содержания интенсивность окраски увеличивается до черной.

Для определения химического состава осадков и осадочных пород существуют разнообразные методы: валовой, или силикатный анализ, вытяжки кислотные и щелочные

(солянокислые, уксуснокислые, хлористо-аммонийные и содовые), изучение форм железа, кремнезема, марганца и серы, изучение микроэлементов [3].

Силикатный химический анализ глинистых отложений позволяет получать количественное содержание основных породообразующих окислов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Различные группы глинистых минералов имеют определенные химические характеристики.

#### Содержание породообразующих окислов, %

Группа	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Каолинита	37-39	44-45	
Гидроslюд	18-26	46-56	≈2-4
Монтмориллонита	16-17	50-51	

Однако для получения достоверных данных в содержание валового  $\text{SiO}_2$  необходимо вносить поправку за счет присутствия в глинистой фракции тонкодисперсного обломочного кварца и аутигенного кремнезема.

Весьма часто при химическом изучении глинистых отложений используется отношение  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , указывающее на преобладание определенной группы глинистых минералов: для каолиновой группы это отношение порядка 2, для монтмориллонитовой – 4, промежуточное значение свидетельствует о преобладании гидроslюда. Повышенное в целом содержание калия соответствует преобладанию в породе гидроslюда, повышенное содержание магния свидетельствует чаще всего о присутствии хлорита, иногда монтмориллонита [2].

С целью детальной характеристики особенностей пород-покрышек отбирался керновый материал по разрезу ряда скважин: скв. 3, 5 Сарабикуловского поднятия, скв. 1, 5 Солдатского поднятия, скв. 1, 5 Олимпиадовского поднятия, скв. 2 Южно-Кувакского поднятия, скв. 11, 14 Северо-Керлигачского поднятия, скв. 3, 5, 7 Верхнего поднятия, скв. 20, 39, 48 Аверьяновского поднятия.

По литологическому составу «лингуловые глины» на данных поднятиях представляют собой глины серые, темно-серые, плитчатые, плотные, массивные, известковистые, с тонкими и редкими прослоями алевролитов, песчаников и известняков. На отдельных плоскостях наслоения наблюдаются массивные скопления беззамковых брахиопод (*Lingula*), ходы илоедов. В пачке «лингуловых глин» отмечаются кристаллы пирита.



Рис.1. Сарбикуловское поднятие скв.№3  
Интервал: 11,0-15,0 м проход. /вынос: 4,0/3,8 м



Рис. 2. Верхнее поднятие скв.№ 7  
Интервал: 192,0 – 196,0 м проход./вынос: 4,8/4,4 м



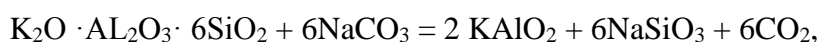
Рис. 3. Образцы флюидоупоров.  
а) Сарбикуловское поднятие, скв. № 3,  
б) Олимпиадовское поднятие, скв. № 1,  
в) Верхнее поднятие, скв. № 3.

Авторами был проведен химический анализ отобранных образцов, результатом которого стало определение кремнистой составляющей, оксида алюминия, оксида железа, кальцита и доломита, потерь при прокаливании и полуторных окислов.

В лаборатории петрофизических исследований до настоящего времени не проводился химический анализ глинистых образцов. Авторами впервые были определены породообразующие окислы глинистых минералов: оксид алюминия, оксид кремния, оксид железа.

#### *Определение $SiO_2$ , $Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ в лаборатории петрофизических исследований*

Характерная особенность карбонатно-кремнистых пород – практическая нерастворимость в воде и кислотах. Для перевода нерастворимых соединений в растворимые прибегают к сплавлению с углекислыми щелочами и разложению фтористоводородной и серной кислотами. Наиболее удобным плавнем считается безводная сода  $Na_2CO_3$ . Она имеет сравнительно низкую температуру плавления и меньше адсорбируется осадками. Разложение карбонатно-кремнистых пород солями натрия основано на образовании щелочных солей кремневой кислоты и других растворимых соединений [4]:

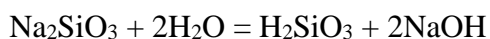


где  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  – ортоклаз;

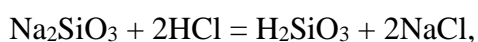
$NaSiO_3$  – натриевая соль метакремневой кислоты.

Навеску породы, растертую в пудру, в количестве 0,5 г смешивают с 3-4 г безводной соды порциями и прокаливают в муфельной печи 1,5-2 ч.

После сплавления сплав обмывают горячей дистиллированной водой, при этом происходит разложение натриевой соли метакремневой кислоты с выделением белого геля.



Переносят содержимое из тигля в фарфоровую чашку, затем тигель обрабатывают соляной кислотой (1:1), чтобы растворить остатки сплава на стенках и на дне тигля и перевести карбонаты в более растворимые хлориды. Обтирают стенки тигля кусочком фильтра, который помещают на приготовленный для фильтрования кремневой кислоты фильтр.

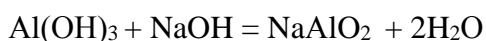
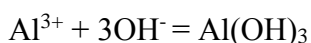


где  $Na_2SiO_3$  – натриевая соль метакремневой кислоты;

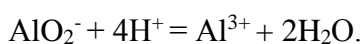
$H_2SiO_3$  – метакремневая кислота.

Избыток соляной кислоты создаёт бóльшую кислотность среды, которая способствует полному выделению кремнекислоты из раствора. Изменение окраски раствора (раствор становится желтым) и прекращение выделения пузырьков газа служат признаком полного разложения углекислых солей [4]. Раствор сплава выпаривают на водяной бане для выделения из него геля кремневой кислоты, смачивают несколькими миллилитрами 1%-ной концентрированной соляной кислотой, вводят 3 мл 2 %-ного раствора желатина (свежеприготовленного) для коагуляции кремневой кислоты и добавляют 30 мл горячей воды. После 10 мин нагревания отфильтровывают осадок кремневой кислоты, который промывают разбавленным раствором соляной кислоты (5 мл на 95 мл воды). Фильтр с осадком кремневой кислоты озоляют в тигле и прокаливают при возможно более высокой температуре до постоянного веса 2-3 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Обрабатывают его 1-2 мл плавиковой и серной кислотами (1:1), выпаривают кислоты досуха на водяной бане, прокаливают ещё 8-10 мин, охлаждают в эксикаторе. По разности весов до и после обработки кислотами принимают за вес кремнезема. Время проведения анализа одного образца 2 дня.

Метод определения окиси алюминия щелочным методом основан на отделении алюминия от железа и титана едкой щелочью в виде растворимого в избытке щелочи алюмината



Последующим подкислением раствора разбавленной соляной кислотой при длительном кипячении производят разрушение алюмината и тем переводят алюминий в ионную форму



Осаждением аммиаком получают гидроксид алюминия, которую прокаливают и взвешивают в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Берут 20-25 мл фильтрата от кремниевой кислоты, помещают в химический стакан и приливают по каплям 2 мл 30 %-ного раствора перекиси водорода. После 10-минутного отстаивания прибавляют по каплям 20 %-ный раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока внесенный в раствор индикатор метиловый красный не окрасит раствор в желтый цвет. Добавляют еще 5-6 мл щелочи для полного растворения гидроксида алюминия. Раствор перемешивают и нагревают до кипения. Осадок железа отфильтровывают, помещают в предварительно взвешенный тигль, прокаливают при  $900^\circ$  в муфельной печи. Разница весов до и после прокаливания является весовым содержанием оксида железа. Фильтрат подкисляют

разбавленной соляной кислотой 1:1 до сильно кислой реакции (по метиловому красному), приливают 20 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , прикрывают часовым стеклом и кипятят 20-30 мин для полного разложения алюминатов. Осаждают  $\text{Al}(\text{OH})_3$  10 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , приливая его по каплям до желтой окраски метилового красного. Раствор кипятят 1 мин и тотчас же отфильтровывают осадок. Осадок помещают во взвешенный тигль, прокаливают при  $1000^0$ . Разница весов до и после прокаливания является весовым содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты химического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Номер скв.	ППП	НО	$\text{R}_2\text{O}_3$	кальцит	доломит
1 Ом	8,24	76,1	6,96	11,71	4,8
5 Ом	7,8	81,32	8,36	6,14	4,01
2 ЮК	11,56	71,06	4,36	16,92	7,18
11 Св	12,9	69,82	2,5	18,21	9,61
14 Св	11,8	69,52	5,62	13,03	11,98
3 Вр	12,38	67,96	5,62	16,91	9,61
5 Вр	11,48	71,56	3,82	13,03	11,98
7 Вр	11,5	83,16	2,2	8,55	6,57
20 Ав	10,66	83,62	2,14	8,76	5,95
39 Ав	12,62	70,84	1,98	22,12	4,8
48 Ав	12,06	69,16	5,28	15,6	9,61
1 Сл	9,1	83,08	5,22	6,86	4,42
3 Сл	8,76	80,94	7,82	6,86	4,42
3 Сб	12,64	66,82	5,96	17,86	9,42
5 Сб	20,24	68,08	7,54	19,52	4,42

По процентному содержанию породообразующих окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определили следующие группы глинистых минералов, представленных в табл. 2.



Таблица 2

№ скв.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Группа глинистых минералов
1 Ом	50,52	2,18	17,00	монтмориллонит
5 Ом	43,78	1,86	35,48	каолинит
2 ЮК	51,32	3,42	16,26	монтмориллонит
11 Св	50,16	1,98	16,64	монтмориллонит
14 Св	50,78	1,50	17,22	монтмориллонит
3 Вр	48,86	2,10	15,88	монтмориллонит
5 Вр	51,08	2,96	17,42	монтмориллонит
7 Вр	43,78	1,56	37,14	каолинит
20 Ав	44,64	1,86	36,28	каолинит
39 Ав	51,06	1,98	17,48	монтмориллонит
48 Ав	51,10	1,78	16,08	монтмориллонит
1 Сл	43,74	2,16	43,74	каолинит
3 Сл	44,34	1,10	44,34	каолинит
3 Сб	50,04	1,50	15,22	монтмориллонит
5 Сб	49,16	2,86	15,92	монтмориллонит

#### Выводы

В данной работе нами были рассмотрены глинистые породы, их разновидности, свойства. Был проведен химический анализ отобранных образцов ряда скважин. В результате было установлено, что в лингуловых глинах Олимпиадовского, Южно-Кувакского, Северного, Верхнего, Аверьяновского, Солдатского, Сарабикуловского поднятий глинистая составляющая сложена монтмориллонитом и каолинитом. Исходя из свойств глинистых минералов, можно предположить, что породы-покрышки рассмотренных скважин, представленные каолинитовой группой, обладают хорошими флюидоупорными свойствами в отличие от пород-покрышек, представленных монтмориллонитовой группы глин.

#### Список литературы

1. Муслимов Р.Х. Может ли нефтегазовый сектор РТ повторить успех штата Техас (США) // Трудноизвлекаемые и нетрадиционные запасы углеводородов: опыт и прогнозы: материалы междунар. науч.-практ. конф., г. Казань, 3-4 сент. 2014 г. – Казань: Фэн, 2014. – С. 295-298.
2. Логвиненко Н. В., Сергеева Э. И. Методы определения осадочных пород. – Л.: Недра, 1986. – С. 87-89.
3. Кузнецов В. Г., Литология. Осадочные горные породы и их изучение. – М.: Недра, 2007. – С. 305-307.
4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М., 1962. – С. 170-189.