

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М.В. Коровкин, Л.Г. Ананьева

**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство

Томского политехнического университета

2016

УДК 549.74:548.75(075.8)

ББК

Коровкин М.В., Ананьева Л.Г.

Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: учебное пособие / М.В. Коровкин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 96 с.

В пособии кратко рассмотрены физические основы метода инфракрасной спектроскопии минералов, техники приготовления образцов, методики проведения исследований, и применения метода для качественного и количественного анализа минералов. Приведены спектры карбонатных минералов и некоторых силикатов, таблицы основных полос поглощения этих минералов для успешной их диагностики. Приведены примеры выполнения лабораторных работ.

Предназначено для студентов геологических специальностей вузов.

УДК 549.74:548.75(075.8)

Рецензенты

Доктор геолого-минералогических наук, профессор Национального исследовательского Томского государственного университета

Анатолий Васильевич Мананков

Доктор технических наук, профессор Юргинского технологического института (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета

Александр Васильевич Градобоев

© Томский политехнический университет, 2016

© Коровкин М.В., Ананьева Л.Г. 2016

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
Введение	4
1. Инфракрасная спектроскопия. Общие понятия	6
1.1. Основные характеристики электромагнитного излучения	7
1.2. Поглощение инфракрасного излучения	9
2. Техника и методика ИК-спектроскопии минералов	16
2.1. Приборы для ИК-спектроскопии	16
2.2. Принципы устройства и действия Фурье- спектрометров ...	17
2.3 Техника и методика приготовления образцов	
2.4. Способы изображения ИК-спектров минералов	20
2.5. Интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ	24
3. Приложения инфракрасной спектроскопии для изучения минералов	31
3.1. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов	36
3.2. Расчленение карбонатных палеозойских отложений нефтегазовых месторождений Томской области	49
3.3. Инфракрасные спектры глинистых минералов в известняках	57
4. Лабораторная работа	64
4.1. Определение карбонатных минералов методов инфракрасной спектроскопии	
5. Контрольные вопросы для самопроверки	69
6. Список литературы	70
7. Список сокращений	72
Заключение	73
Приложение. Обзорные спектры инфракрасного поглощения карбонатных пород и минералов	74

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в области наук о Земле произошли изменения, превращающие геологию, геохимию, минералогия из описательной науки в строгую количественную науку о состоянии вещества.

Все значительные достижения в минералогии обязаны внедрению физических методов исследования вещества, которые постоянно совершенствуются. Появились новые методики и приборы, позволяющие заглянуть вглубь минерала, определить его структуру, состав и свойства, по которым можно судить о полезном применении минерального сырья, о способах его обогащения и модификации. Минерал, характеризующийся особенностями конституции (строением, химическим и элементным составом), обусловленными всей его генетической предысторией, сам является источником информации об условиях его образования и служит индикатором поиска полезных ископаемых.

Основываясь на физических свойствах минералов, оцениваются условия минералообразования и масштабы оруденения, проводится поиск и геометризация рудных тел, определяются технологические свойства минерального сырья и др. Комплексное изучение природы физических свойств минералов и методов их исследования приобретают в настоящее время особую значимость, благодаря широкому использованию минерального сырья в промышленности с применением высоких технологий.

В связи с этим, предъявляются новые требования к молодым специалистам инженерно-технического и горно-геологического профиля, которым необходимы глубокие познания не только в сфере классических геологических наук, но и применения знания физики, математики, химии, навыки использования сложного лабораторного оборудования, знания в области техники физического эксперимента и др.

Данное учебное пособие является необходимым для студентов-геологов, изучающим возможности использования физических методов исследования в практике геологоразведочных работ.

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 то же 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.

Карбонатные породы и минералы имеют весьма характерные полосы инфракрасного поглощения, которые могут успешно использоваться для однозначной их идентификации. Зачастую является крайне важным даже качественно определить карбонатный минерал (например, анкерит – «железистый доломит», или арагонит, или магнезит) для геолого-технологического картирования.

Важным является определение вещественного состава карбонатных отложений для изучения свойств нефтегазового пласта и проведения дальнейших проектных работ по разработке нефтегазовых месторождений. Следует учитывать сложный состав пород – коллекторов нефти и газа, которые в своем составе содержат глинистые минералы, существенно влияющих на фильтрационно – емкостные свойства пород. С помощью инфракрасных спектров поглощения возможно определение глинистых минералов в смеси с карбонатными породами.

В данном учебном пособии теоретическая часть приводится в кратком виде, чтобы были понятны получаемые экспериментальные результаты. Обзорные спектры основных карбонатных минералов наглядно демонстрируют их сходство и отличие от других минералов (например, силикатов). Характеристические частоты, служащие для надежного определения минерала приведены в сводной таблице и на фрагментах спектров инфракрасного поглощения. В качестве примера практического использования метода инфракрасной спектроскопии карбонатных минералов приведены результаты расчленения «немых» толщ палеозойских отложений нефтегазовых месторождений Томской области.

Авторы выражают искреннюю благодарность Т.Е Мартыновой за предоставление некоторых «эталонных» образцов карбонатных минералов.

1. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Спектроскопия – это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое даёт 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.

Таблица 1. Длины волн электромагнитного излучения

Вид излучения	Диапазон длин волн
Гамма-излучение	10^{-2} нм
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 мм до нескольких километров

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 определённым 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.

1.1. Основные характеристики электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение имеет следующие основные параметры: длина волны λ , частота ν или волновое число $\bar{\nu}$ 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 ($1\text{ нм} = 10^{-9}$ м), в инфракрасной области – микрометры ($1\text{ мкм} = 10^{-6}$ м). Длина волны зависит от показателя преломления среды, в которой распространяется излучение. Скорость распространения излучения в различных средах различна, поэтому для характеристики определённого участка спектра используют частоты или волновые числа, которые не зависят от среды.

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

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

Волновое число $\bar{\nu}$ показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме (рис.1) и определяется соотношением

$$\bar{\nu} = 10^4 / \lambda$$

Волновое число измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}), длина волны λ в микрометрах (мкм), следовательно, в вакууме длине волны 4000 \AA соответствует волновое число $\bar{\nu} = 25\ 000\text{ см}^{-1}$.

$$\nu = c \bar{\nu}$$

Волновое число связано с частотой излучения:

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

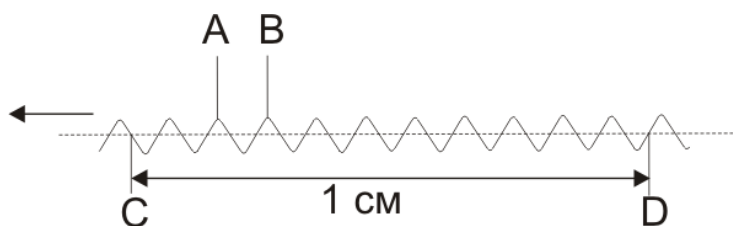


Рис. 1.1.. Длина волны соответствует расстоянию *AB*; волновое число – число волн, приходящееся на 1 см, *CD*; частота – число волн, проходящих через фиксированную точку *C* в единицу времени

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

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

Деление электромагнитного спектра на ряд областей является достаточно условным и связано, главным образом, со способом получения и регистрации излучения различных длин волн (или частот) и с использованием различных оптических материалов. Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам, которые должны быть прозрачны в данной области спектра:

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 ($4000-400 \text{ см}^{-1}$).

1.2. Поглощение инфракрасного излучения

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

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

$$I_0 = I_{отр} + I_{погл} + I_t .$$

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:

$$D = \lg I_0 / I = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

где D - оптическая плотность; I_0 - интенсивность падающего света; I - интенсивность прошедшего света; c - молярная концентрация; d - толщина поглощающего слоя; ε - 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 рис.1. 2.



Рис.1.2. 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 колебаниям 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.

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** $\langle \delta \rangle$.

Валентные колебания (рис. 1.3) представляют собой растяжение или сжатие связей атомов в молекуле; углы между связями остаются примерно неизменными. Существуют симметричные и антисимметричные колебания.

а) ν_{as} б) ν_s

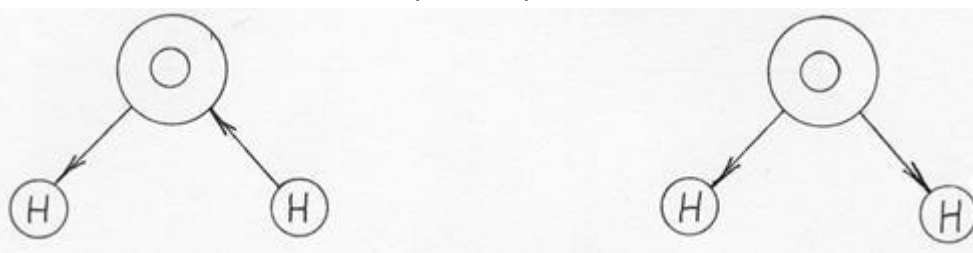


Рис. 1.3. Валентные антисимметричные (а) и симметричные (б) колебания

Деформационные колебания (рис. 1.4) - 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.

а) δ_s б) δ_{as}

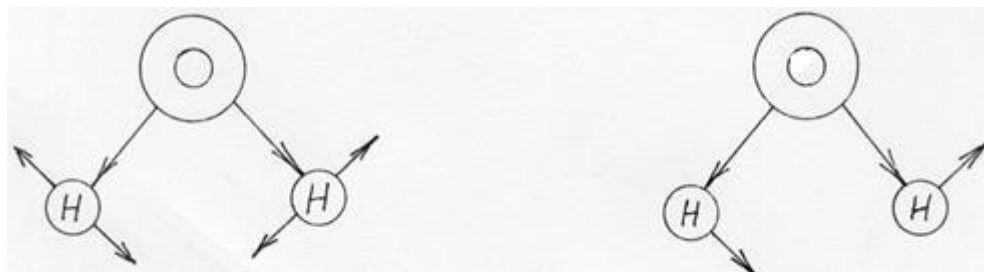


Рис. 1.4. Деформационные симметричные (а) и антисимметричные (б) колебания

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

$$E = E_{эл} + E_k + E_{вр.}$$

На рис. 1.5 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** $\langle B \rangle$. Каждому электронному уровню соответствует один основной и несколько возбужденных колебательных уровней. Аналогично каждому колебательному уровню соответствует один основной и несколько возбужденных вращательных уровней.

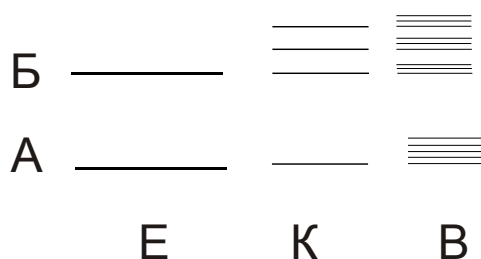


Рис.1.5. Схема энергетических уровней: E – электронные уровни K – колебательные уровни; B – вращательные уровни

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 ν 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.**

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 также 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 ν (или длиной волны λ), формой и интенсивностью. Форма инфракрасной полосы

поглощения наиболее точно характеризуется графиком $k = f(\lambda)$, где k - коэффициент поглощения.

В качестве примера на рис. 1.8 представлен спектр минерала кварца, на рис. 1.9 - спектр топаза.

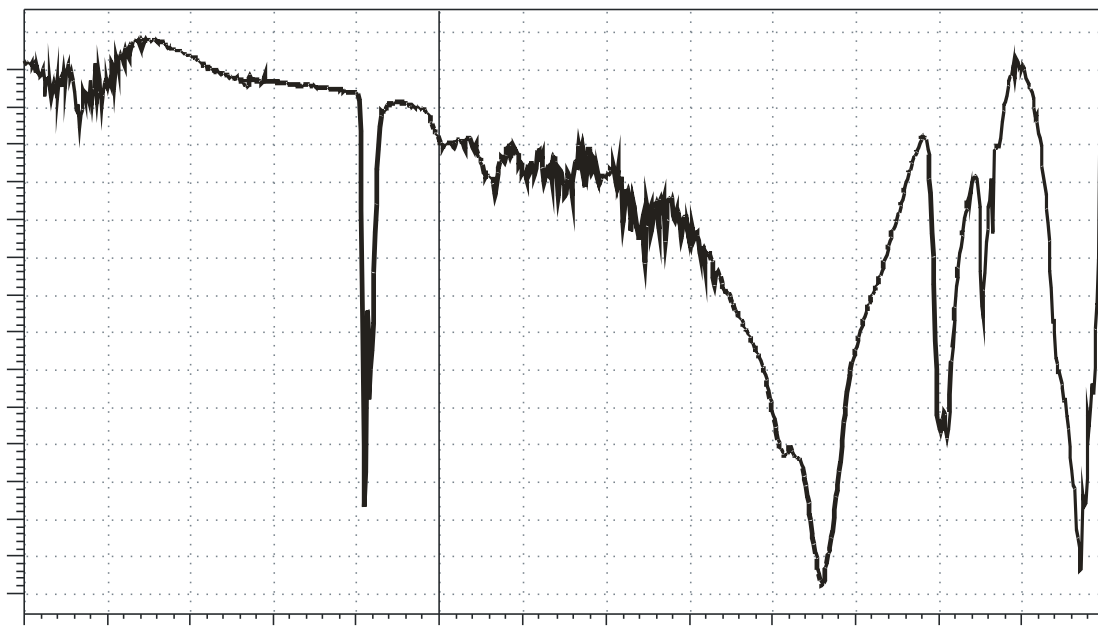


Рис. 1.8. Обзорный спектр инфракрасного поглощения кристалла синтетического кварца

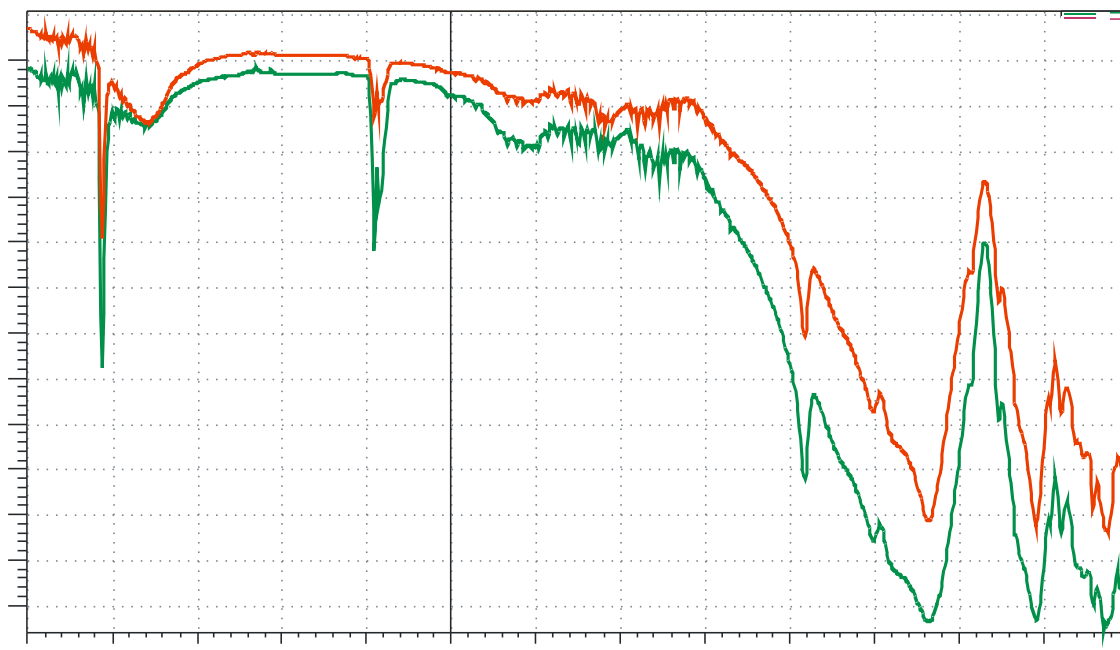


Рис. 1.9. Обзорные спектры инфракрасного поглощения кристаллов топаза Правоурмийского месторождения

2. 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 неискаженной картины спектра и на основании спектра — наиболее полной информации о строении и свойствах вещества.

2.1. 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 и 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.

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 термопара) и затем после усиления фиксируются соответствующим записывающим устройством. Конструкция современных инфракрасных спектрометров предусматривает обычно автоматическую запись спектра с выводом информации на компьютер.

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

2.2 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.

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 (рис.2.1).

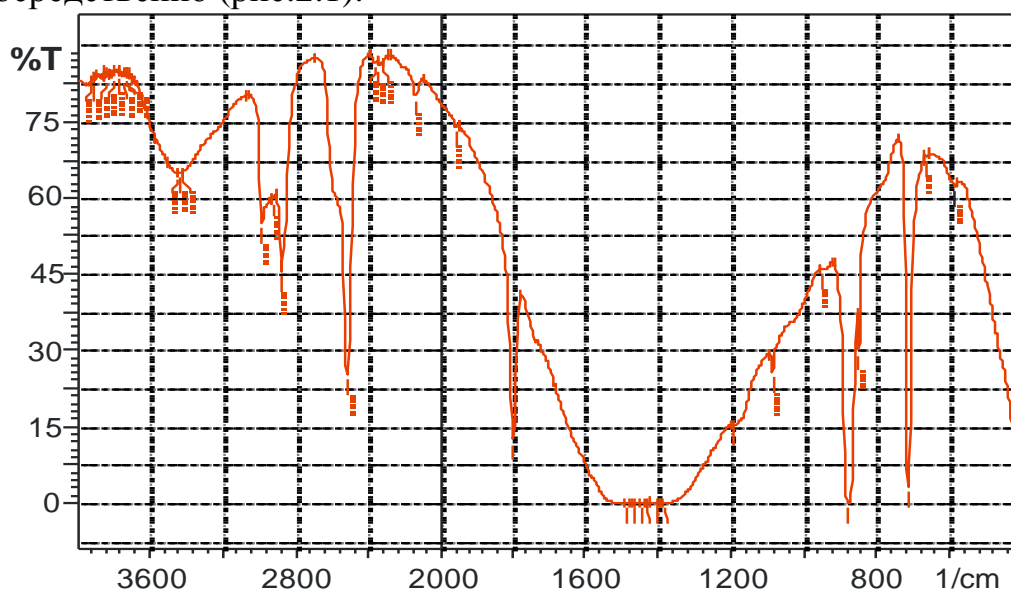


Рис. 2.1 Обзорный спектр инфракрасного поглощения кальцита (Урал, Шабры) с компьютерным определением положения максимумов

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.

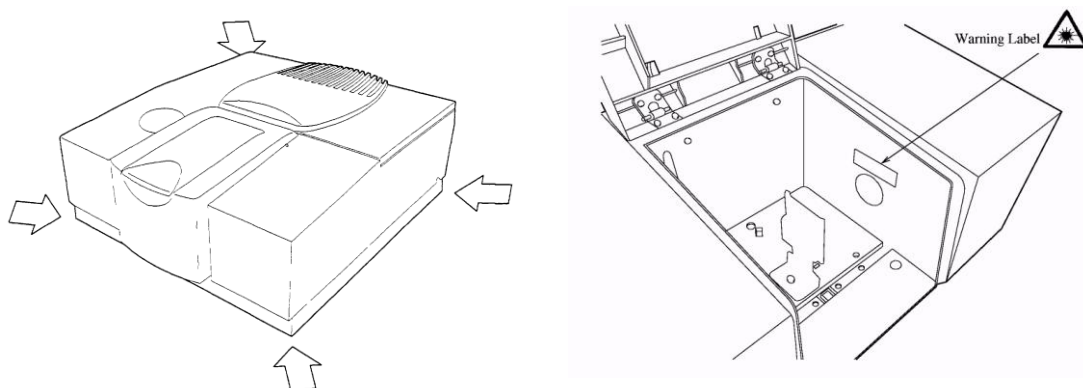


Рис. 2.2. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21 и его кюветное отделение

В качестве источника инфракрасного излучения в приборе используется гелиево-неоновый лазер с выходом мощности 0,5 мВт. Спектрометр IRPrestige-21 сопряжен 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.

IRPrestige-21 состоит из следующих основных частей (рис.2.2):

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.

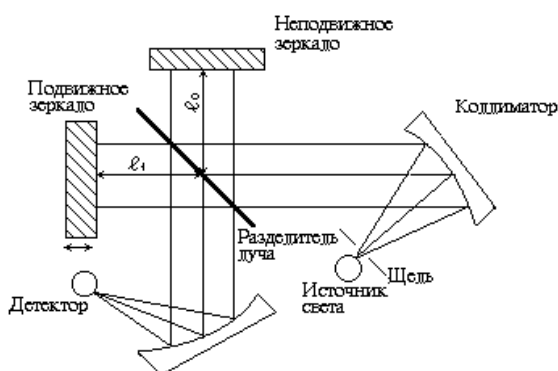


Рис. 2.3. Оптическая схема Фурье-спектрометра IR Prestige-21

Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала - неподвижное и подвижное и полупрозрачную светоделительную

пластину (разделитель луча), расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал (рис.2.3). 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 ν 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.

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.

2.3 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.

Мы рассмотрим наиболее распространённую методику приготовления твердых образцов в виде спрессованных таблеток. Такая методика прессования была впервые применена в ФРГ (Schiedt et al., 1952) и в США (Stimpson et al., 1952) и с тех пор получила широкое распространение в практике ИК-спектроскопии. 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 т/см². В приборах Spersord используется прессформа достаточно большого размера с диаметром прессуемого диска 10 мм. В этом случае прессование требует достаточно больших усилий, поэтому используются специальные гидравлические прессы с электрическим приводом. Кроме того, для прессования одной таблетки диаметром 10 мм требуется довольно много (около 400 мг) бромистого калия (марки ч.д.а. или о.с.ч.) и от 1 до 5 мг исследуемого вещества, измельчённого до фракции менее 2 микрон.

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 (рис. 2.4).

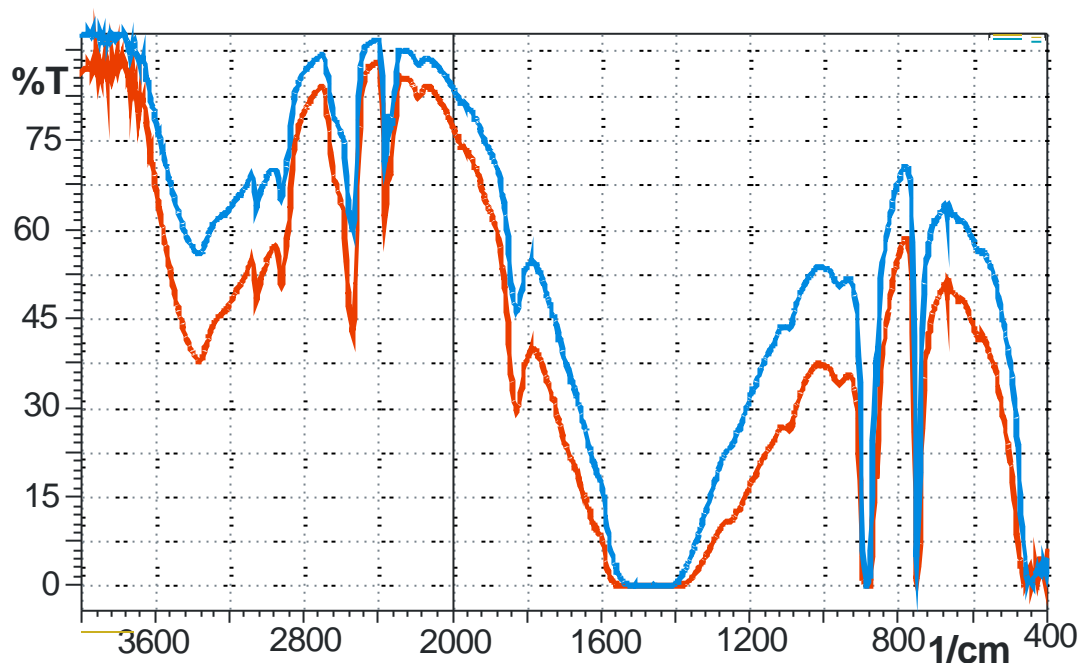


Рис. 2. 4. Обзорные спектры инфракрасного поглощения магnezита с разными концентрациями исследуемого минерала.

Подавляющее число исследований инфракрасных спектров производится, начиная с области 2 μ . 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 KBr может привести к присутствию в спектре полос адсорбированной воды и углекислого газа.

Получение микротаблеток. Современные микропрессформы позволяют получать таблетки с диаметрами 1,5 и 0,5 мм, для которых требуется менее 4 мг KBr, 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 KBr 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 взвесями 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.

2.4. 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 (см. на рисунках в Приложении обзорные спектры карбонатных минералов). Выбор наиболее подходящих выражений для этих двух факторов зависит от условий работы, области исследования, а также от дальнейшего применения полученных величин.

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 в любых единицах: толщина - в мм, см; концентрация - в весовых и объемных процентах, в г/л, мг/л, г/мл, мг/мл, моль/л и т.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;

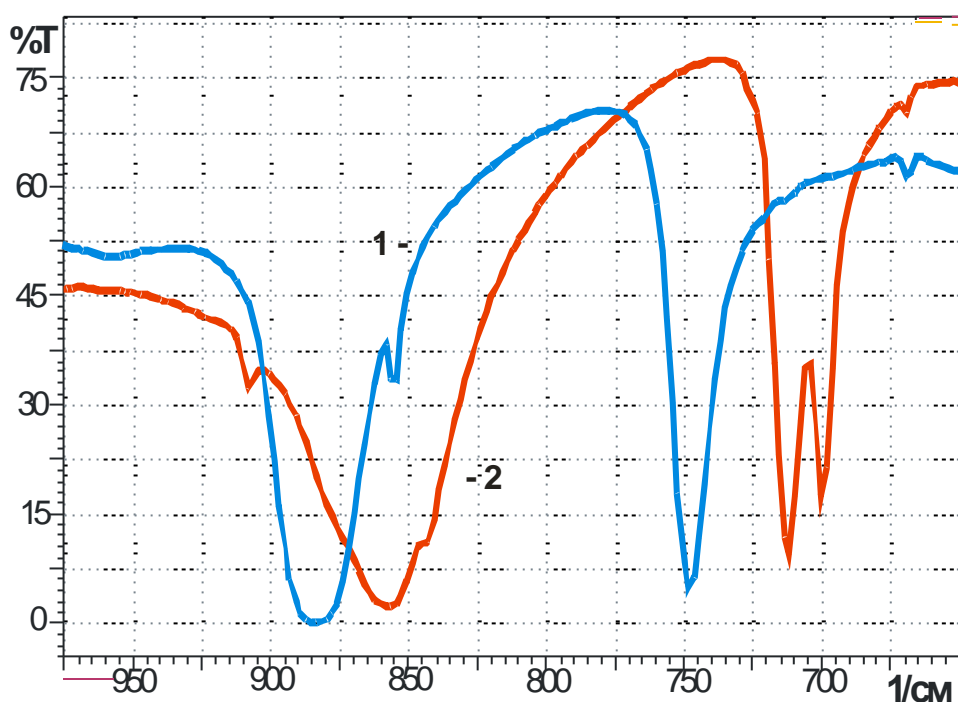
2) длинами волн в минимумах кривой поглощения и интенсивностью в этих точках;

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 $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ - это так называемые *обзорные спектры* (см. рис. в Приложении), 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 (рис.2.5). 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 (77К), что требует специальной криогенной приставки к спектрофотометру.

ИК-спектр любого химического соединения (минерала) является одной из наиболее важных его характеристик и может использоваться для идентификации этого вещества точно так же, 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.



*Рис. 2.5 Фрагмент спектров инфракрасного поглощения:
1 (жёлтый) - магnezита (Урал, г. Хром-Тау) и
2 – (красный) арагонита в области характеристических частот*

2.5. 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.

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 частоте.

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.

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.

На рис.2.6 и рис.П6 в *Приложении* представлены фрагменты спектров ИК-поглощения образцов кварцитов, отобранных из различных рудных тел месторождения «Сопка-248» Антоновской группы месторождений (Западная Сибирь) в области характеристических частот.

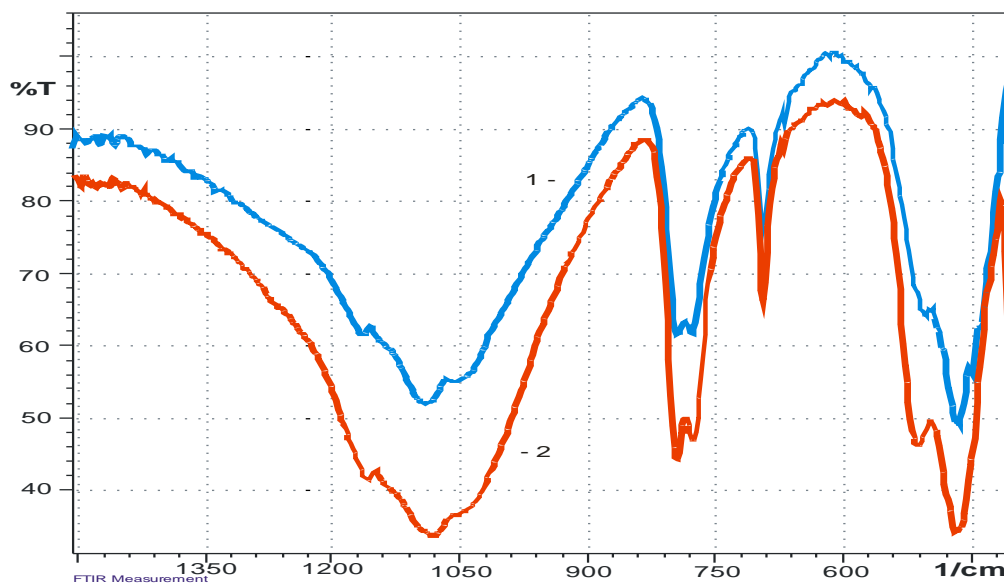


Рис.2.6.. Фрагменты спектров ИК-поглощения в области 1500...400 см⁻¹ образцов кварцитов месторождения «Сопка-248»: белого (1) и серого кварцита с примазками оксидов железа (2).

Центральное место занимает средней интенсивности двойной пик (дублет) 800...778 см⁻¹ (колебания связанных SiO₄ -тетраэдров), который характеризует кристаллическую фазу α-кварца (рис.2.7).

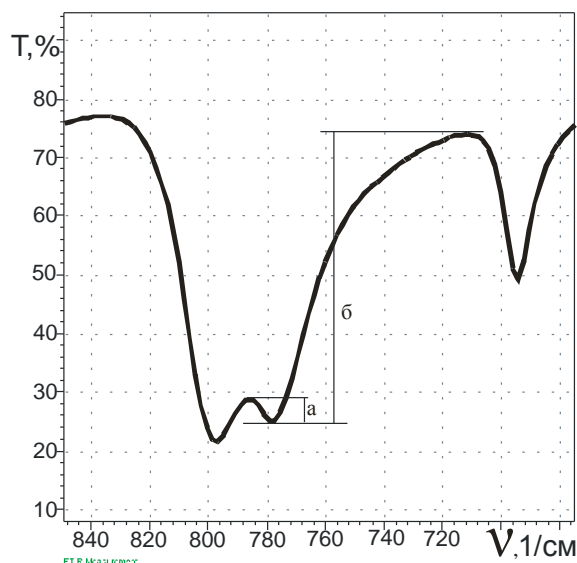


Рис.2.7. Двойной пик поглощения $800...778\text{ см}^{-1}$ в спектрах инфракрасного поглощения кварца.

Количественный анализ

Метод инфракрасной спектроскопии может быть также применен для количественного анализа минералов смеси (Солнцева и др., 1971). 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.

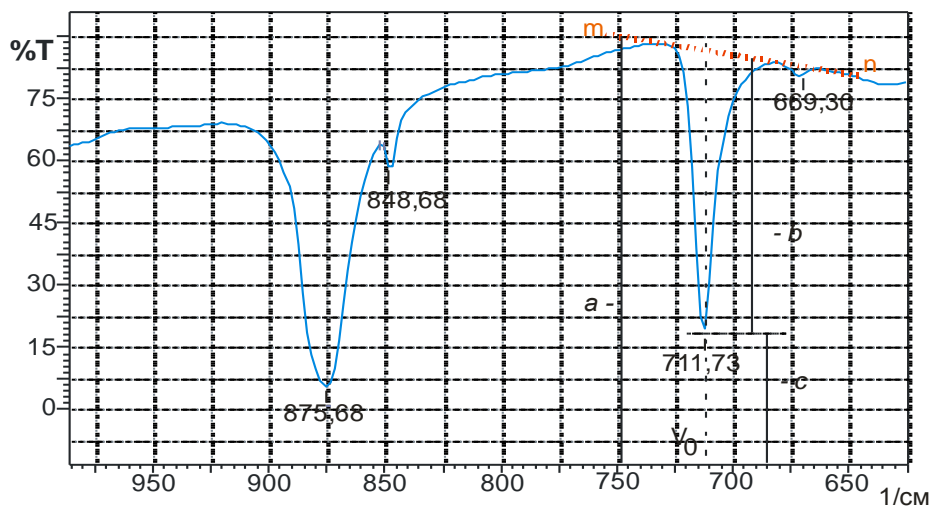


Рис. 2.8. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения розового кальцита (рудник Весёлый) в области характеристических частот со схемой метода базовой линии

Распространенным методом определения концентрации вещества является **метод базовой линии**. Этот прием количественных исследований предусматривает, что интенсивности полос измеряются величиной отрезков, проходящих через максимум поглощения и заключенных между линией 100% поглощения и базовой линией. Базовая линия пропускания проводится со стороны более высоких к низким частотам (рис. 2.8).

В случае двухкомпонентной системы в спектре для выбранной полосы (обычно средней интенсивности) определяют условное поглощение v/a , условное пропускание c/a и условную экстинкцию $\lg c/a$. Затем строится график изменения этих величин в функции концентрации. По построенному графику зависимости, например пропускания от концентрации вещества, определяют концентрацию веществ для исследуемой минеральной смеси. Метод базовой линии дает достаточно высокую точность в особенности для интервала составов от 10 до 90% для двухкомпонентной смеси. Этот метод может быть применим и для многокомпонентных систем.

Нами этот метод применён для оценки содержания кальцита и доломита для исследования карбонатных отложений в районе нефтегазовых месторождений Томской области.

3. ПРИЛОЖЕНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Общие сведения о минералах класса карбонатов

Минералы класса карбонатов являются природными солями угольной кислоты (H_2CO_3) и представляют собой устойчивые соединения с катионами двухвалентных металлов, обладающих средними и большими ионными радиусами (Mg, Fe, Zn, Mn, Ca, Sr, Pb, Ba, Cu, и др.) с дополнительными анионами $[OH]^-$ и Cl^- с кислотным радикалом $[CO_3]^{2-}$.

Среди них распространены изоморфные замещения между Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . В структурном отношении все карбонаты относятся к одному островному типу, где анионы $[CO_3]^{2-}$ представляют собой изолированные радикалы в форме плоских треугольников. По расположению катионов и аниона в структурах карбонатов могут быть выделены координационные мотивы с кристаллизацией минералов в тригональной сингонии: магнезит, смитсонит, сидерит, родохрозит и кальцит; и цепочечные мотивы с кристаллизацией минералов в ромбической сингонии: арагонит, стронцианит, церуссит, витерит. Граница между двумя структурными типами приходится на карбонат кальция, который образует две полиморфные модификации – кальцит и арагонит. Ионы с меньшим радиусом, чем Ca, образуют широкие изоморфные ряды минералов, кристаллизующихся в тригональной сингонии, а ионы с большим радиусом, чем у Ca, образуют карбонаты ромбической сингонии (таблица 3.1)..

Таблица 3.1. Структурные типы карбонатных минералов

Карбонаты	Mg	Zn	Fe	Mn	Ca				
тригональной сингонии	0,74	0,83	0,80	0,91	1,04				Ионный радиус, ангстрем
Карбонаты					Ca	Sr	Pb	Ba	
ромбической сингонии					1,04	1,20	1,26	1,38	Ионный радиус, ангстрем

Морфология карбонатов во многом связана с их структурными особенностями и условиями образования. Карбонаты в основном встречаются в кристаллически-зернистых агрегатах. Для карбонатов ряда кальцитов характерны ромбоэдрические кристаллы. Хорошо образованные кристаллы иногда достигают значительных размеров (до нескольких десятков сантиметров). Карбонатам с цепочечным мотивом структуры свойственны удлиненно-призматический габитус и сферолитовые формы.

Карбонаты имеют низкую твердость (3 – 4,5), совершенную спайность в трех направлениях (по ромбоэдру) и обычно небольшую плотность. У большинства минералов блеск стеклянный и иногда (на плоскостях спайности) перламутровый.

Большинство минералов этого класса бесцветны или имеют белый цвет. Окраска карбонатов определяется в основном присутствием в их составе элементов-хромофоров, а также изоморфных и механических примесей. Например, карбонаты меди, являющейся типичным хромофором, имеют зеленую (малахит) или синюю окраску. Бесцветный или белый в чистом виде кальцит приобретает розоватую окраску от изоморфных примесей марганца, а при загрязнении другими минералами–примесями – зеленую (от включений хлорита или актинолита), красную (от включений гематита), темно-серую или черную (от включений битуминозных веществ).

В целом, широко распространенные карбонаты имеют очень сходные внешние признаки. Для их диагностики издавна используется характер (интенсивность) реакции с соляной кислотой (HCl). Кальцит реагирует бурно – «вскипает» (даже с разбавленной HCl); доломит реагирует слабо, только в порошке; магнезит и сидерит – при действии нагретой HCl, при этом у сидерита капля холодной HCl желтеет (от образования хлорного железа).

Всего в этом классе известно около 100 минералов. Особенно это относится к кальциту и доломиту, нередко образующих в земной коре мощные толщи в виде мономинеральных осадочных пород (известняки, доломиты и др.). Натечные образования кальцита – сталактиты и сталагмиты.

Основное происхождение карбонатов – экзогенное, как хемогенно-осадочное, и в коре выветривания. Но могут иметь и эндогенное образование: магматическое, гидротермальное, метаморфическое. Карбонаты широко распространены в земной коре и используются в различных отраслях: в качестве строительного материала (известняки, мраморы, доломиты), в химической промышленности для производства соды, в металлургической отрасли, как огнеупорное сырье (магнезит),

руда на железо (сидерит), в качестве декоративного материала (малахит, азурит, мрамор). Азурит и малахит благодаря своей яркой окрасе являются поисковым признаком медных руд, и используются также для изготовления краски. Часто карбонатные минералы являются спутниками рудных минералов в месторождениях, а в ряде случаев сами представляют промышленный интерес как источники ряда важных металлов.

Основные характеристики карбонатных минералов

Кальцит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (триг. синг.) – известковый шпат, породообразующий минерал, участвующий в строении как осадочных, так и метаморфических пород. Прозрачная бесцветная разновидность кальцита называется *исландским шпатом* или *оптическим кальцитом*. Встречается в ограненных кристаллах ромбоэдрического габитуса; характерны землистые, зернистые, натечные агрегаты. Бесцветен или окрашен в розоватый, желтоватый, голубоватый, сероватый оттенки. Блеск стеклянный, перламутровый на плоскостях спайности и кристаллических гранях; бывает прозрачный; спайность совершенная в 3-х направлениях (по ромбоэдру), излом ступенчатый. Твердость 3, плотность 2,3; растворяется в слабой соляной кислоте с выделением пузырьков CO_2 .

Образуется при различных геологических процессах: магматическом, гидротермальном, хемогенном и биогенном. Используется как строительный материал, оптическое сырье. Диагностические признаки: твердость, спайность, блеск, реакция с соляной кислотой.

Арагонит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (ромб. синг.) – кристаллы призматические, игольчатые, чаще образует радиально-лучистые агрегаты. Характерны натечные формы, оолиты, ветвистые (кораллоподобные) образования. Цвет белый, розоватый, желтоватый (из-за примесей). Блеск стеклянный, в натечных формах матовый. Спайность средняя по удлинению. Твердость 4-4,5; плотность 2,9. С соляной кислотой реагирует бурно, вскипанием.

Образуется в отложениях горячих источников, в карстовых пещерах и в миндалинах эффузивных пород. Диагностические признаки: форма агрегатов, не четко выраженная спайность, по

сравнению с кальцитом имеет повышенную твердость, реакция с соляной кислотой.

Доломит (*горький шпат*) $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ и **магнезит** $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ (триг. синг.) – встречаются в грубо и тонкозернистых агрегатах, пористых и землистых массах. Цвет белый, серый, буроватый; блеск стеклянный; иногда полупрозрачный; спайность совершенная по ромбоэдру. Твердость 3,5 – 4 (у доломита), 4 – 4,5 (у магнезита); плотность 2,9 – 3. Реагирует с соляной кислотой вскипанием: доломит – в порошке, магнезит – в порошке с подогревом.

Образуется доломит при осадочном процессе, реже как низкотемпературный минерал. Магнезит образуется при гидротермальном метаморфизме ультраосновных пород и при метасоматозе известняков под воздействием магнезиальных растворов. Ассоциируют с магнезиальными силикатами (тальком). Используется в качестве огнеупорного сырья. Диагностические признаки: твердость, спайность, реакция с соляной кислотой в порошке, ассоциации.

Сидерит (*железный шпат*, греч. «сидерос» – железо) $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ (триг. синг.) – встречается в зернистых агрегатах, землистых и плотных массах, реже в ромбоэдрических кристаллах. Цвет желтый, буроватый, темно-коричневый. Блеск стеклянный, даже алмазный на гранях, матовый; непрозрачный, спайность совершенная по ромбоэдру. Твердость 3,5 – 4,5; плотность 4. Разлагается в нагретой соляной кислоте, окрашиваясь в желтый цвет.

Образуется при гидротермальном процессе совместно с сульфидами (сфалеритом) и гематитом; метасоматическим путем, либо при выветривании железосодержащих пород. Используется как руда на железо. Диагностические признаки: цвет, блеск, совершенная спайность, ассоциации.

Смитсонит $\text{Zn}[\text{CO}_3]$ (триг. синг.) – встречается обычно в натечных формах, в виде корок и почковидных агрегатов. Цвет белый с зеленоватым или голубоватым оттенком (от примесей меди). Блеск матовый. Твердость 4-4,5; плотность 4,3. Легко разлагается в соляной кислоте.

Происхождение экзогенное – типичный минерал зоны окисления сульфидных месторождений. Образуется за счет

сфалерита, часто вместе с церусситом, лимонитом. Диагностические признаки: форма образования, цвет, повышенная твердость и плотность, ассоциации с сульфидами.

Родохрозит $Mn[CO_3]$ (триг. синг.) – образует зернистые сплошные, гроздьевидные агрегаты. Цвет розовый, при выветривании буреет. Спайность и блеск в агрегатах не выражены. Твердость 3,5-4; плотность 3,6. В соляной кислоте разлагается медленно.

Происхождение гидротермальное – в рудных жилах, но чаще осадочное – в месторождениях марганца. Диагностические признаки: форма образования, яркий цвет, марганцевые ассоциации.

Малахит $Cu_2[CO_3](OH)_2$ (мон. синг.) – встречается чаще в виде налетов, корочек, землистых масс, а также в натечных почковидных агрегатах с концентрически-зональным строением. Цвет интенсивно зеленый (зональная окраска у натечных форм); черта бледно-зеленая. Блеск стеклянный, матовый; спайность совершенная. Твердость 3,5; плотность 4. Реагирует с соляной кислотой.

Образуется при экзогенном процессе в коре выветривания и зоне окисления медных месторождений в ассоциации с азуридом, самородной медью. Является ценным (и теперь очень редким) поделочным камнем и поисковым признаком на медные руды. Диагностические признаки: цвет, форма выделения, реакция с соляной кислотой, ассоциации.

Особенности изучения карбонатных пород

Среди осадочных карбонатных пород района нефтегазовых месторождений Томской области преобладают **известняки** – плотные скрытокристаллические разности кальцитовых горных пород. Зернистые сплошные агрегаты – **мраморы**.

Известняком называют осадочную породу на 50% и более состоящую из $CaCO_3$. При этом $CaCO_3$ в породе может находиться в разной форме в зависимости от условий её происхождения: в форме кристаллического или криптокристаллического (с размером кристалликов менее 0,001 мм) кальцита (или арагонита), в составе раковин или другого биогенного материала, в виде обломков других известняков. Таким образом, при рассмотрении известняков наиболее

удобно в первую очередь разделять их по структурным особенностям: зернистые, органогенные и органогенно-детритовые, обломочные.

Известняки во многих случаях представляют собой многокомпонентные образования, включающие как различные карбонатные элементы, так и некарбонатный материал.

К настоящему времени разработан и успешно применяется целый арсенал методов, позволяющих детально изучать состав и особенности карбонатов.

Изучение шлифов известняков под микроскопом существенно дополняет данные предварительных полевых исследований. В шлифах удобно изучать структуру и текстуру породы, соотношение и характер составляющих породу компонентов, их распределение в породе, направление минеральных замещений, характер цемента. При этом важно определить количественное соотношение привнесённых частиц и химически осаждённого материала (микрита), количество, состав и особенности (размер, степень окатанности пр.) различных обломочных компонентов, по возможности, состав видимых микроорганизмов. Однако, карбонатные минералы (кальцит, доломит, арагонит, анкерит) в породе и даже под микроскопом различаются с трудом.

Наиболее эффективным методом качественного и количественного анализа карбонатных минералов является *метод инфракрасной спектроскопии (ИКС)*.

3.1. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов

Спектры инфракрасного поглощения минералов группы кальцита и доломита характеризуются тремя пиками поглощения с максимумами при 6,90...6,97 μm ($1450...1435 \text{ см}^{-1}$); 11,28...11,15 μm ($887...897 \text{ см}^{-1}$) и 13,36...14,02 μm ($748...710 \text{ см}^{-1}$) и двумя слабыми пиками при 3,92...3,97 и 5,47...5,52 μm обусловленные CO_3 - группой в кристаллах (рис.3.1 и рис. обзорных спектров карбонатных минералов в *Приложении*)

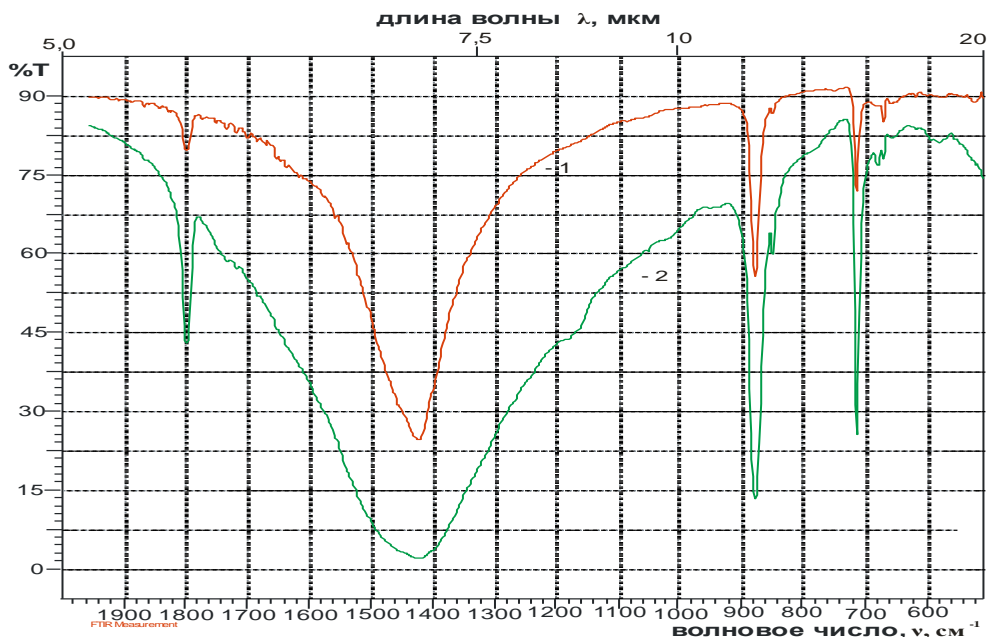


Рис. 3.1 Фрагмент спектров инфракрасного поглощения: 1 - кальцита (рудник Весёлый) и 2 - прозрачного кальцита (рудник Коммунар) в области характеристических частот

Сходство минералов кальцитовой и доломитовой групп в атомной структуре проявляется в ИК-спектрах, отмеченных выше, также для двух полос поглощения для доломита между 11 и 12 μm и 13 и 14 μm , которые лежат между теми же полосами для кальцита и магнезита. Эти две появляющиеся полосы поглощения смещаются в более длинноволновую область с увеличением ионного радиуса двухвалентных катионов в минерале в ряду магнезит–смитсонит (цинковый шпат)–сидерит–родохрозит (марганцевый шпат)–кальцит в кальцитовой группе и в ряду доломит–анкерит–кутнагорит в доломитовой группе. Понятно, что более длинные межатомные расстояния будут давать более низкие частоты колебаний, то есть большие длины волн.

Для всех карбонатных минералов, за исключением карбоната лития, имеет место почти линейная зависимость между частотой центра полосы при 880...850 cm^{-1} и логарифмом массы катионов. Исследование спектров бикарбонатов, основных карбонатов и других родственных им соединений показали, что при переходе от одного вещества к другому происходит заметное изменение спектра и это делает возможным применение ИК-спектров для идентификации соединений. Полоса между 13...14 μm (770...710 cm^{-1}) является наиболее диагностической и применяется как для качественного, так и

для количественного определения минеральной конституции породы. В работе К Лоусона (1964) отмечается, что с помощью ИК-спектров успешно различаются кристаллические формы карбоната кальция, и что этот метод является более чувствительным, чем обычные методы рентгенографии.

Интересно отметить, что кальциту и арагониту присущи различные спектры, несмотря на то, что химический состав этих соединений одинаков. Сравнение спектров показывает, что на положение полос поглощения влияет наличие катионов, но в спектре доминирует CO_3 - группа. В ИК-спектрах карбонатов, кристаллизующихся с образованием решетки типа решетки арагонита, при изменении содержания углерода в области $880 \dots 800 \text{ см}^{-1}$ появляется тонкая структура полос поглощения (рис. 3.2 - 3.6). В спектрах кальцитовой и доломитовой групп слабый пик между 1100 и 1000 см^{-1} отсутствует и не появляется двойной пик.

Сопоставление ИК-спектров различных кристаллических модификаций карбонатов, позволяет четко выделить и количественно оценить влияние на структуру этих спектров кристаллической структуры минерала. В спектре смеси обоих минералов могут быть зарегистрированы максимумы каждой из диагностических линий.

Считают, что спектр арагонита отличается от спектров основных карбонатов в появлении двух промежуточных полос поглощения в области $830 - 900 \text{ см}^{-1}$, а также в появлении расщепления пика приблизительно 712 см^{-1} и появлении полосы 699 см^{-1} (рис. 3.2) и небольшого пика 1080 см^{-1} , но наибольшее различие между карбонатами наблюдается в области $750 - 700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.4, 3.5).

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. Арагонит, стронцианит и церуссит обнаруживают в этой области дублет. В области $880 - 840 \text{ см}^{-1}$ карбонаты характеризуются интенсивными узкими полосами поглощения. Полоса около $1100-1050 \text{ см}^{-1}$ обнаруживается в спектрах ромбических 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.

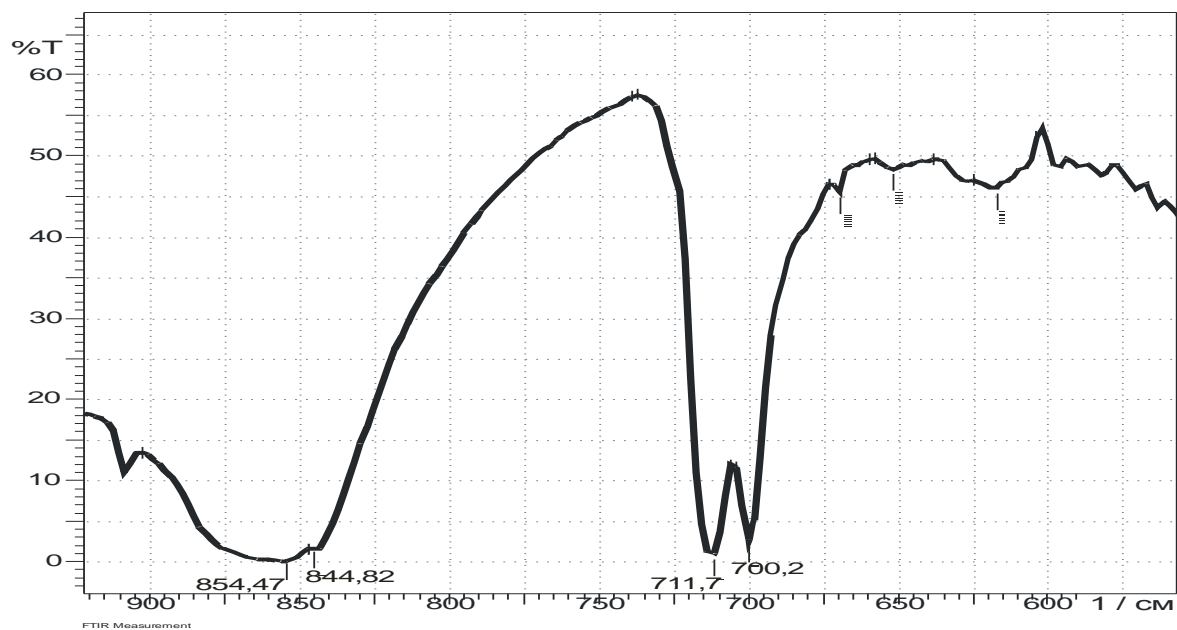


Рис. 3.2. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения арагонита

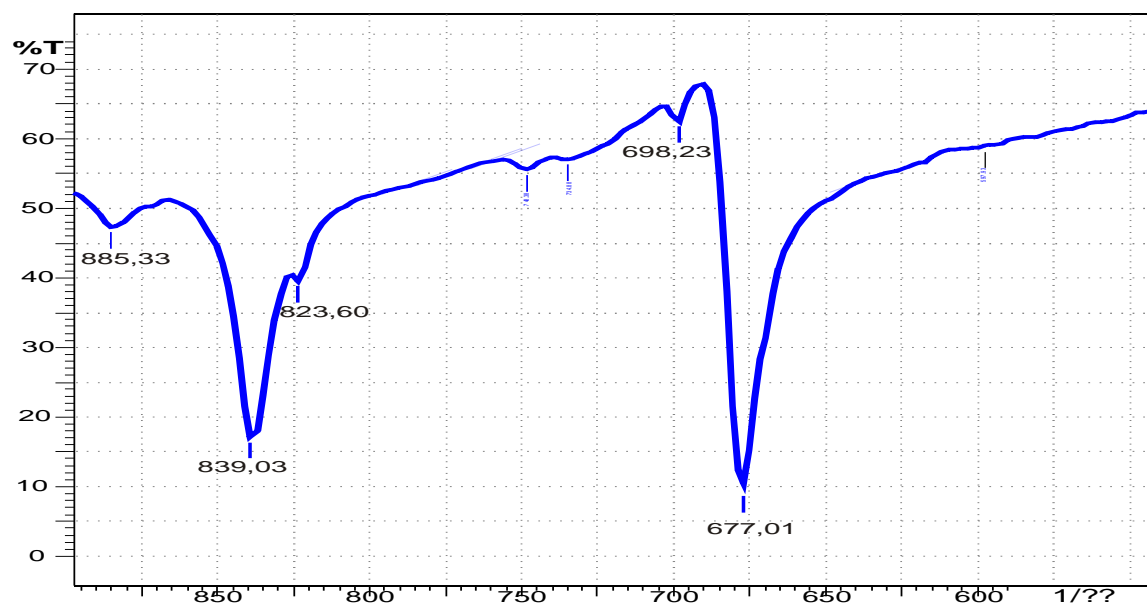


Рис. 3.3. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения церусита

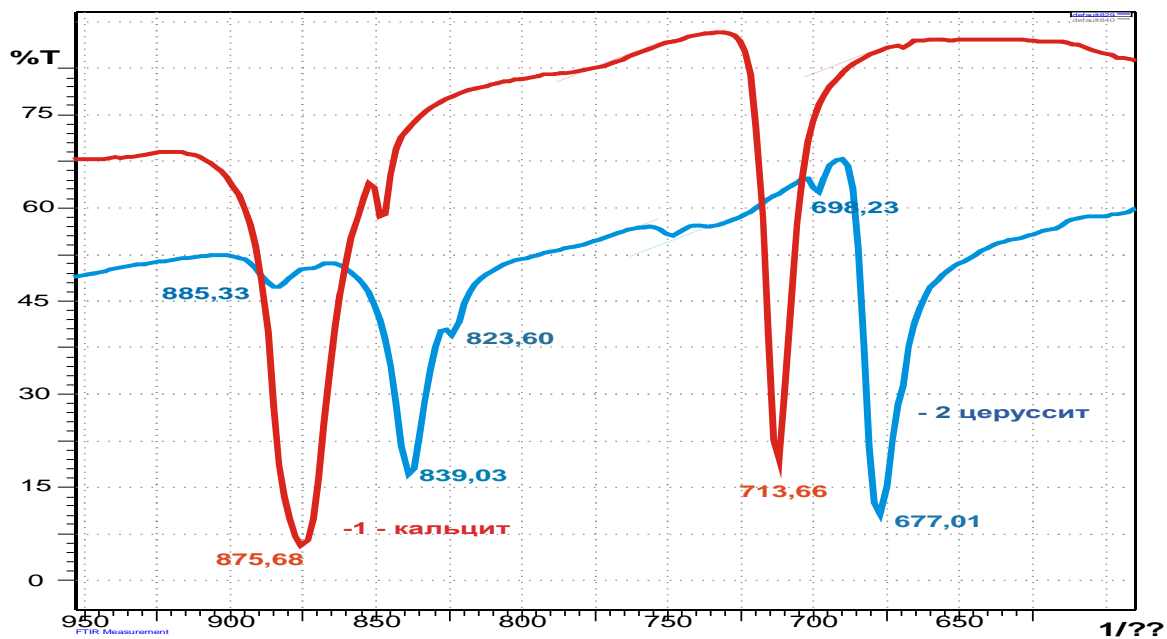


Рис. 3.4. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения кальцита и церуссита

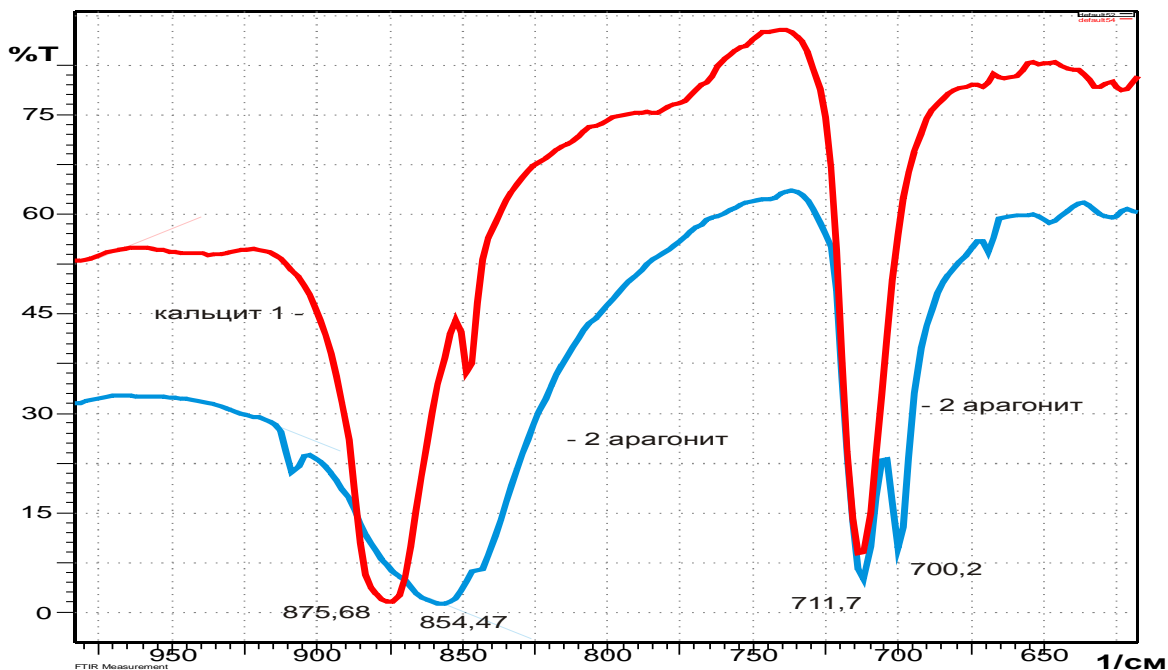


Рис.3.5. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения розового кальцита и арагонита

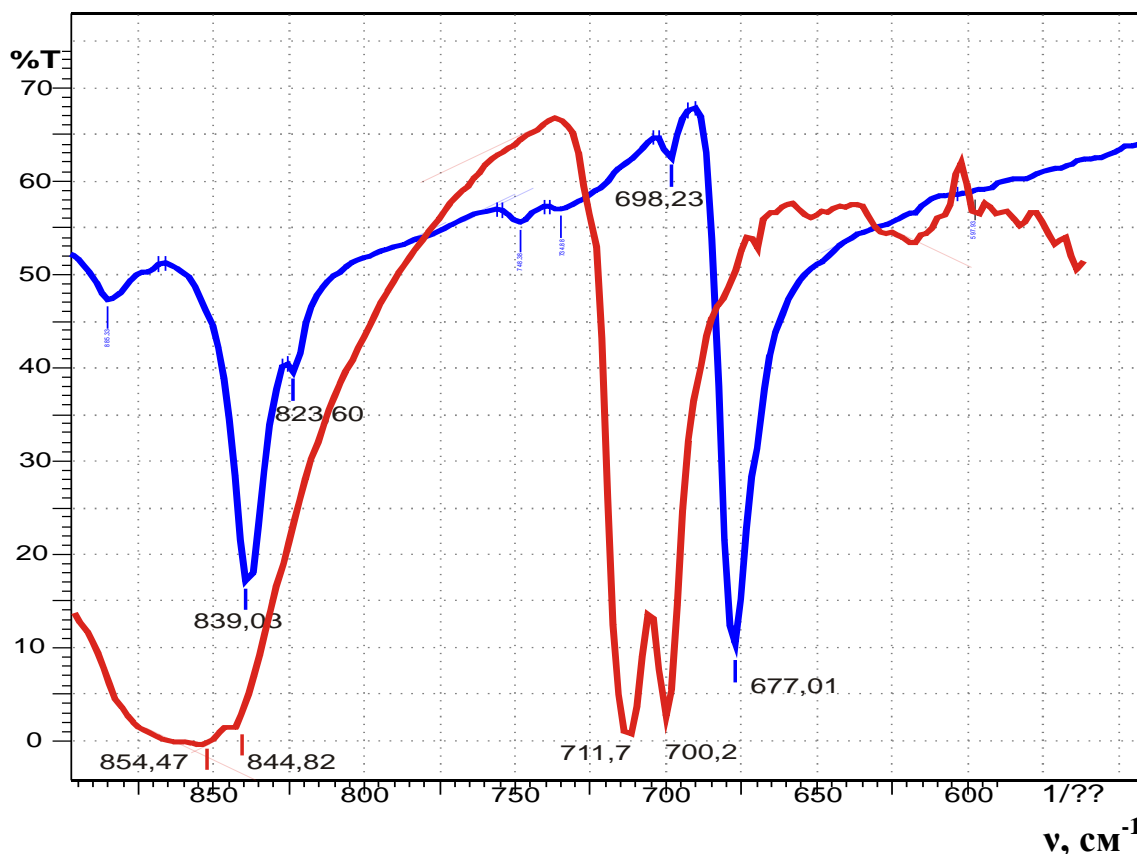


Рис.3.6. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения арагонита и церуссита

Спектр смеси кальцита и магнезита заметно отличается от спектра доломита, в кристаллической структуре которого чередуются ионы кальция и магния (рис. 3.7 – 3.12). Эти различия особенно четко проявляются в тонкой структуре и интенсивности полос поглощения в областях 892 – 872 и 758 - 700 cm^{-1} (рис. 3.7 – 3.10). Определение отношения кальцит–доломит в смеси было показано ещё в работе К Лоусона (1964). Образцы использовались в виде таблеток KBr, полосы спектра, используемые в этой методике, были для кальцита 706 cm^{-1} , для доломита - 727 cm^{-1} . После приготовления серий стандартных смесей кальцита и доломита была построена стандартная кривая, показывающая зависимость между весом кальцита и доломита и относительной интенсивностью полос 706 и 727 cm^{-1} соответственно.

В спектре магнезита наиболее интенсивная и высокочастотная полоса 1460 cm^{-1} соответствует валентному асимметричному колебанию ν_3 . Колебание ν_1 не активно в ИК-спектре. Полосы 887 и 747 cm^{-1} отвечают соответственно симметричному (ν_2) и асимметричному (ν_4) деформационным колебаниям.

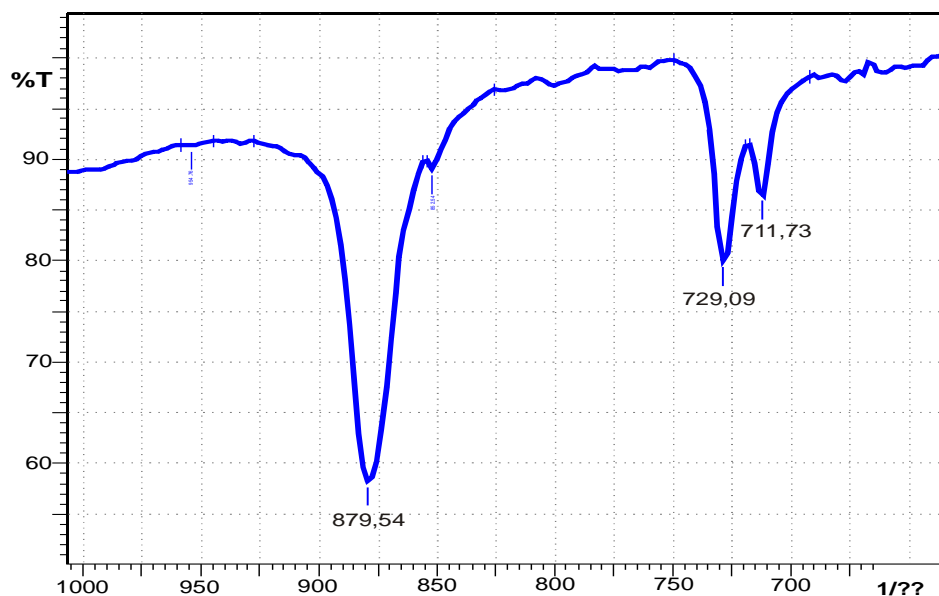


Рис. 3.7. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения карбонатной породы, состоящей из доломита (характеристическое волновое число 729 см^{-1} и известняка (711 см^{-1}) из палеозойских отложений нефтегазоносного Чкаловского месторождения (Томская область, скв.№2, обр.3353).

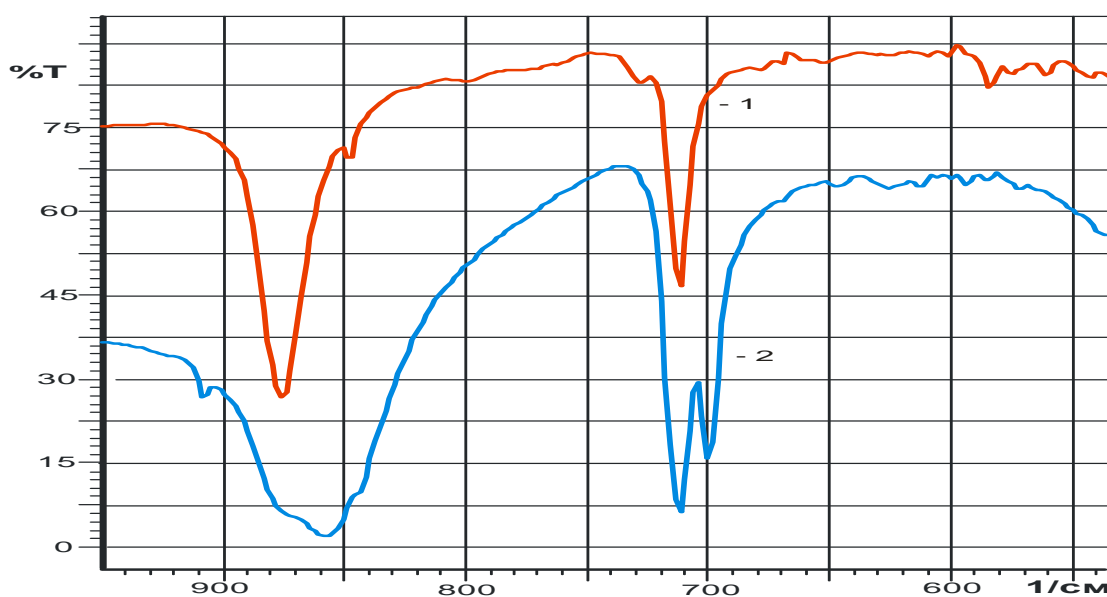


Рис. 3.8. Фрагмент спектров инфракрасного поглощения: 1 - доломитистого известняка (обр.№3361, характеристические волновые числа 729 см^{-1} и 711 см^{-1}) и 2 - арагонита (обр. №3370, 699 см^{-1} и 711 см^{-1}) из скважины №2 Чкаловского нефтегазового месторождения.

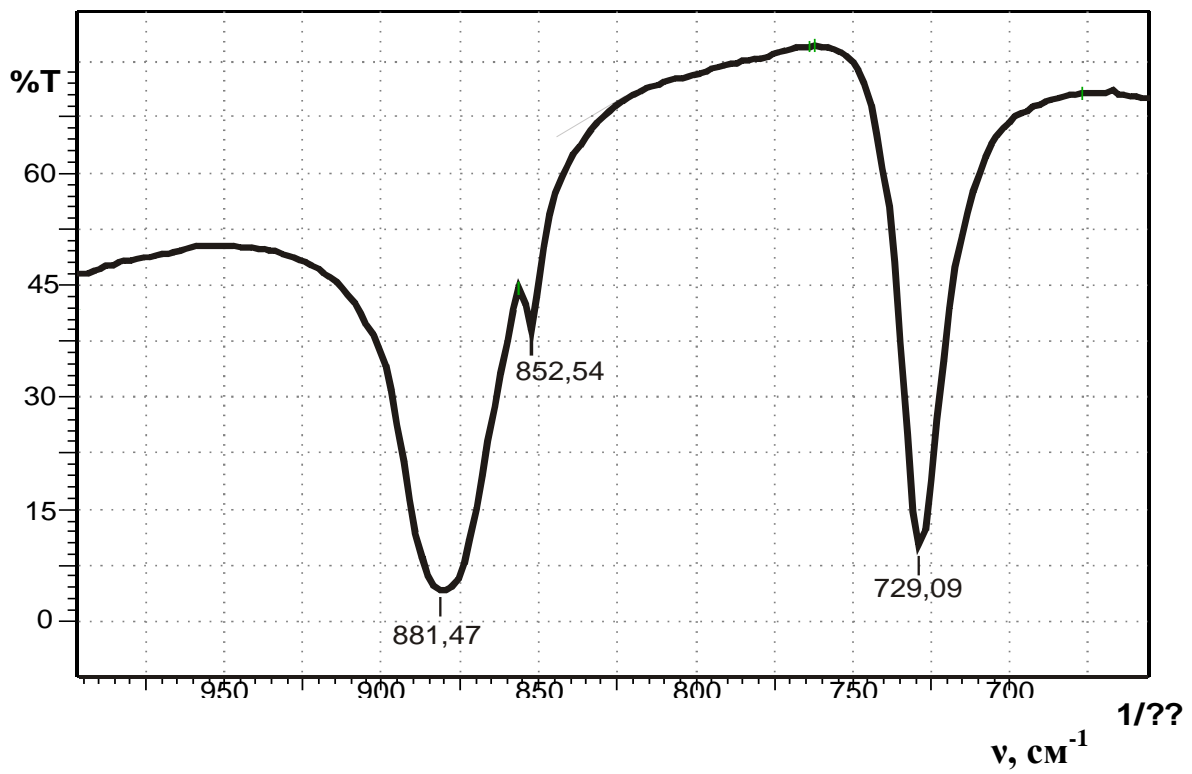


Рис.3.9. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения доломита

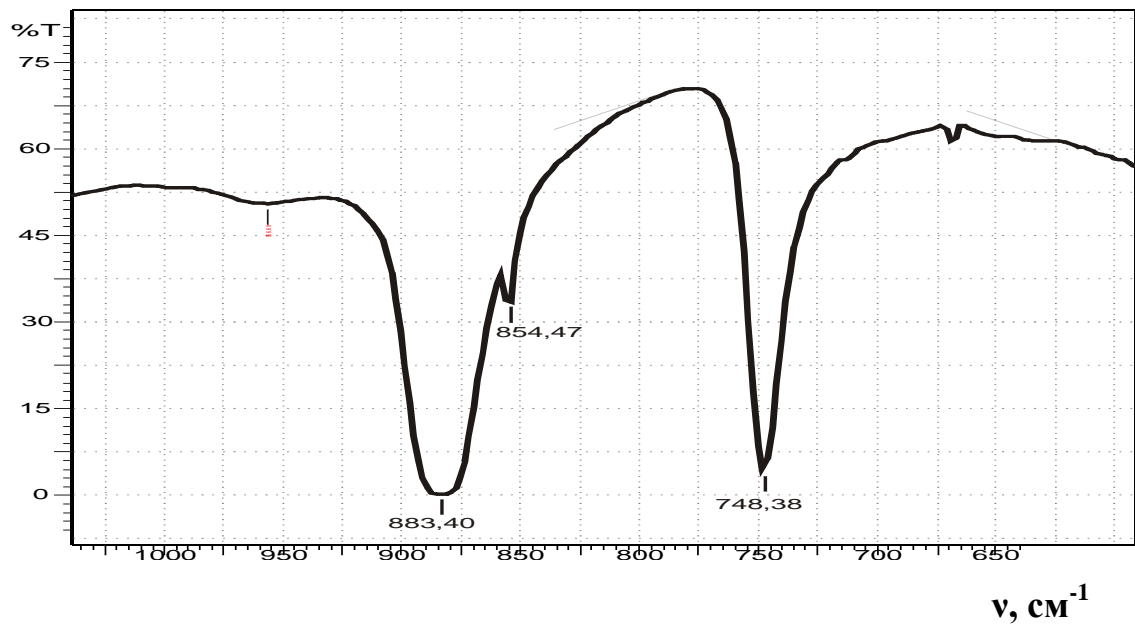


Рис.3.10. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения магнезита

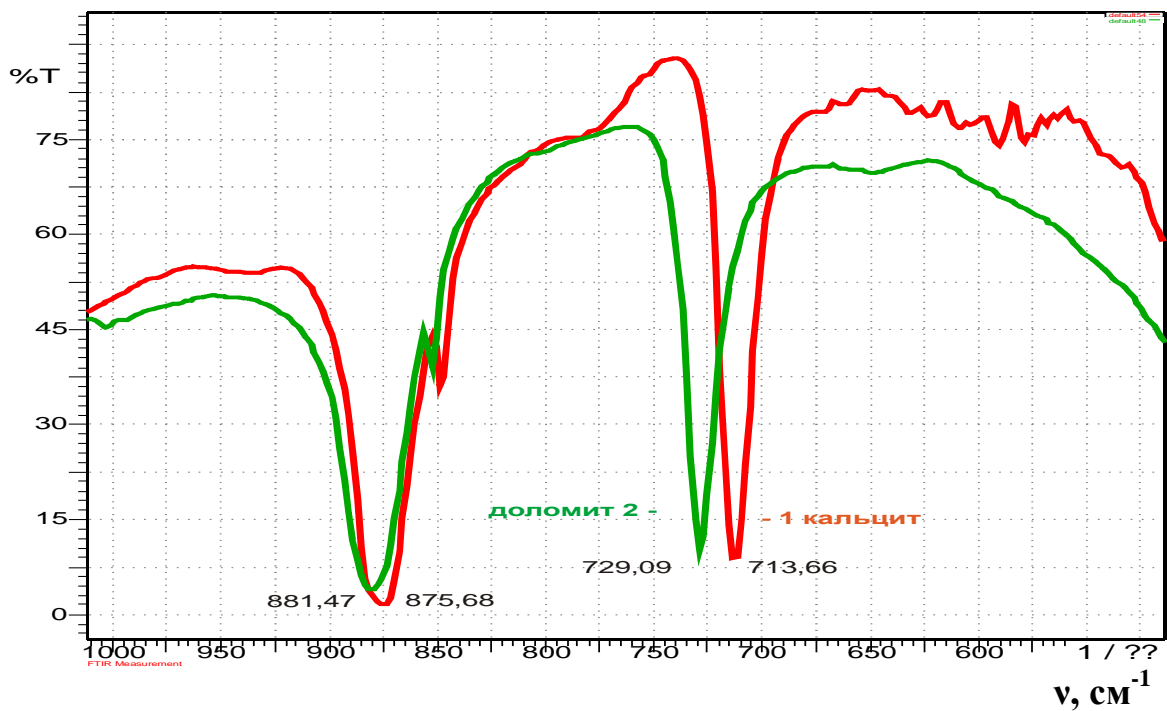


Рис.3.11. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения кальцита и доломита

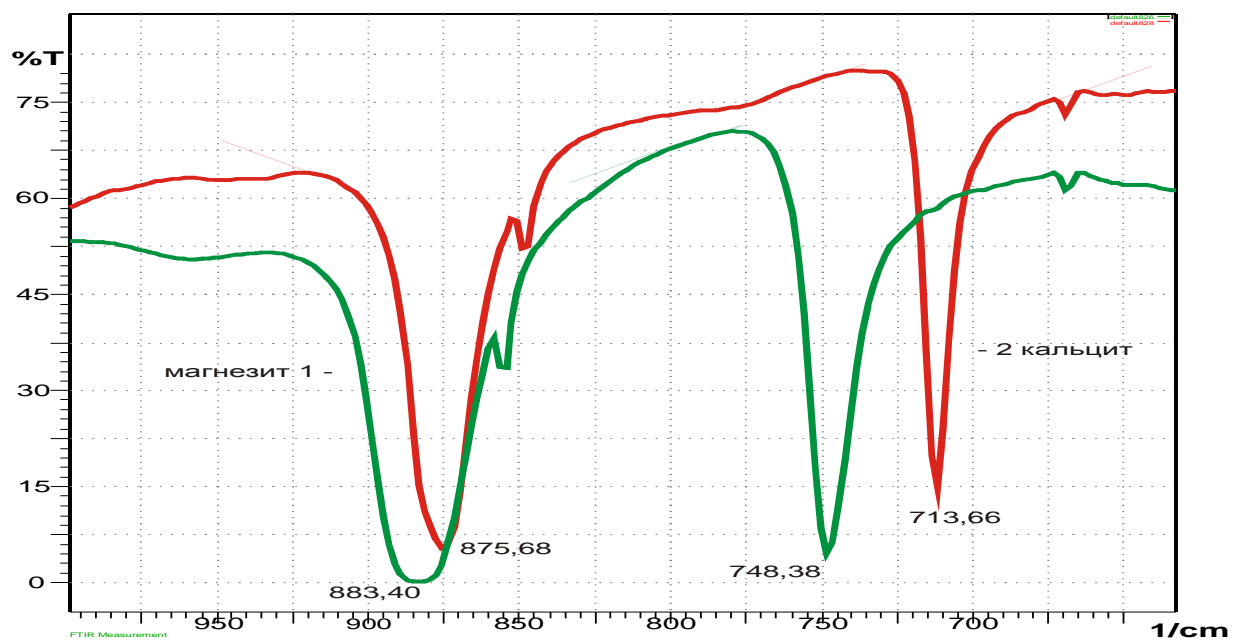


Рис.3.12. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения магнезита и кальцита (кристалл исландского шпата)

Интересно отметить, что зачастую точная идентификация минерала затруднена, поскольку кальцит и магнезит являются довольно сходными. Так, представленный для диагностики образец «магнезита»

(белый непрозрачный кристалл, Урал. Шабры) на самом деле оказался карбонатом кальция с примесью кварца, о чём свидетельствуют характеристические полосы поглощения для кальцита и характерный двойной пик инфракрасного поглощения при 778 и 797 см^{-1} , который обусловлен колебаниями Si–O–Si связей в α -кварце (рис.3.13).

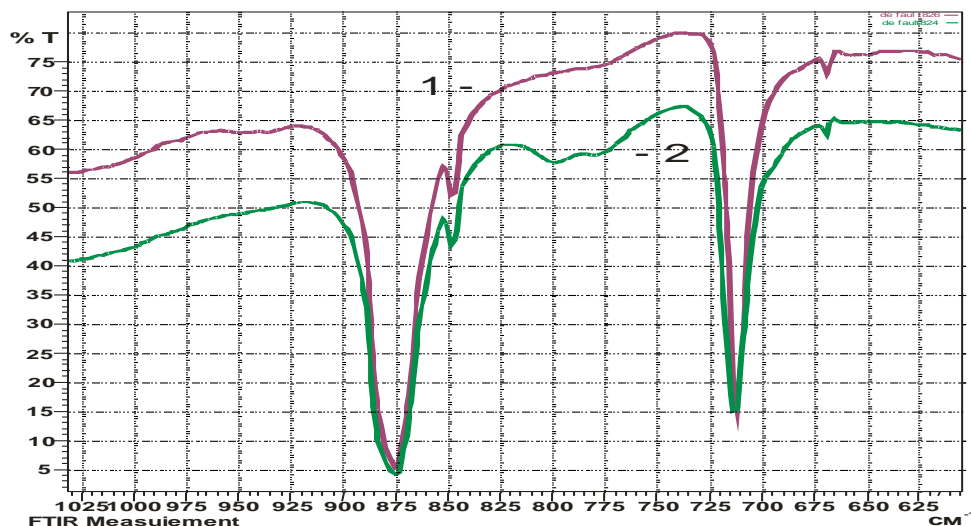


Рис. 3.13. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения прозрачного (1) кальцита - исландского шпата (восточный Саян, Якутия) и (2) «магнезита» (р.Тея Красноярский край) в области характеристических частот

Сравнивая данные о положении максимумов полос поглощения в ИК-спектрах природных карбонатов можно отметить некоторые различия в спектрах минералов одинакового состава, но разного генезиса, что может быть связано с различиями в составе минералов. Выделение и интерпретация слабых и очень слабых пиков весьма затруднительны, так как они могут быть обусловлены примесями других минералов, содержащимися в образце.

При увеличении ионного радиуса катионов $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ca}$ происходит закономерный сдвиг полос к меньшим частотам.. Так в магнезите MgCO_3 значения колебаний ν_3 и ν_4 соответственно равны 1460 и 747 см^{-1} , в смитсоните ZnCO_3 - 1443 и 745 см^{-1} (рис. 3.14, 3.15), в сидерите FeCO_3 – 1433 и 735 см^{-1} , в родохрозите MnCO_3 - 1424 и 725 см^{-1} , в кальците CaCO_3 – 1418 и 708 см^{-1} . Таким образом по положению полос в ИК- спектрах можно проследить характер изоморфных замещений в этих структурах.

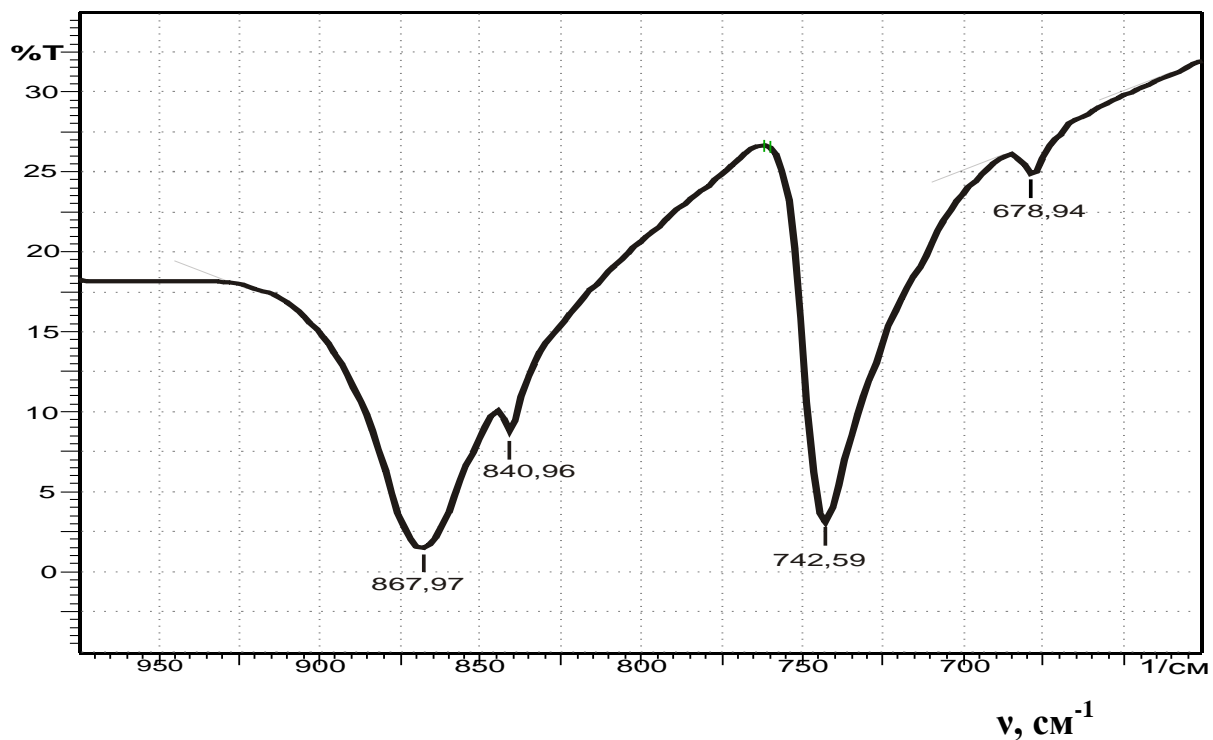


Рис. 3.14. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения смитсонита

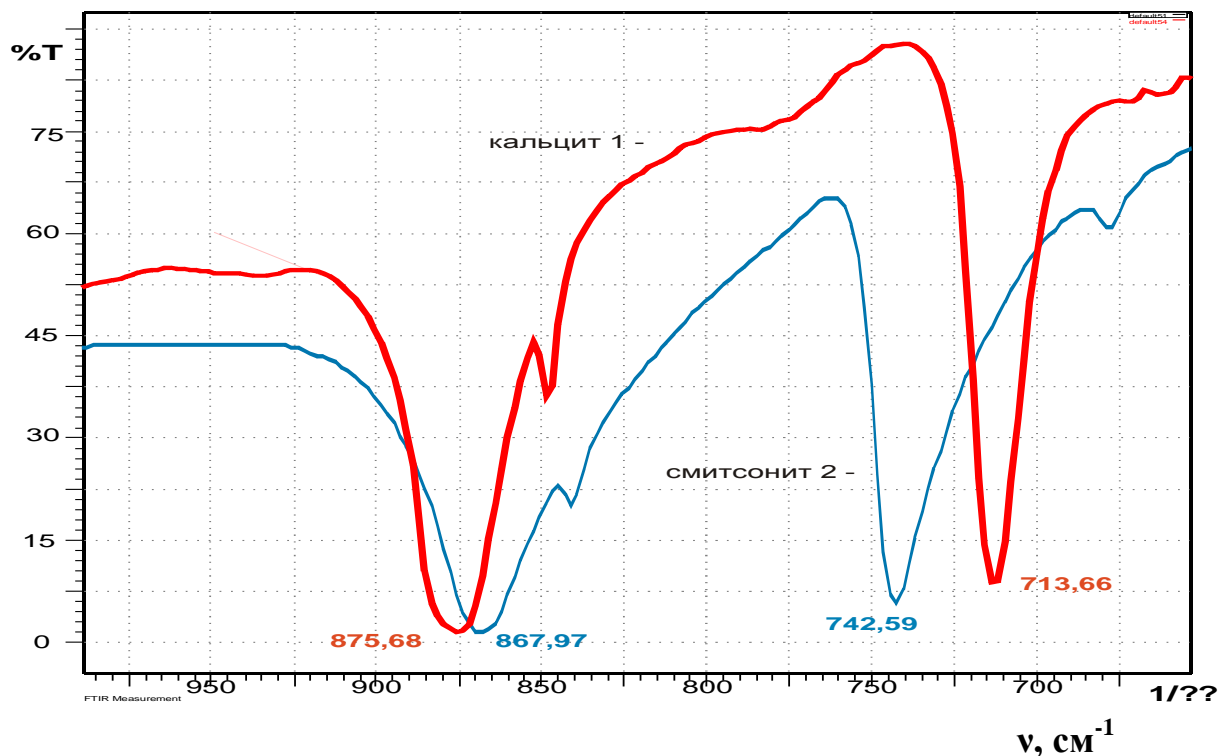


Рис.3.15. Фрагмент спектра инфракрасного поглощения кальцита и смитсонита

Наибольшее различие между карбонатами в области $700...750\text{ см}^{-1}$ следует считать более удобным для диагностики и применять для качественного и количественного определения минеральной конструкции породы.

Наряду со спектрами минералов, в литературе имеется некоторое количество данных, относящихся к спектрам искусственно полученных карбонатов. Спектры этих соединений оказались идентичными спектрам природных соединений.

Спектры основных солей отличаются от соответствующих спектров нормальных солей своей большей ионностью и появлением дополнительных полос поглощения, обусловленных гидроксидом и водой. Пик поглощения, обусловленный кристаллизационной водой наблюдается в области $3546 - 3448$ и $1592 - 1534\text{ см}^{-1}$.

Приведенные нами данные свидетельствуют о широких возможностях экспресс - метода инфракрасной спектроскопии для диагностики карбонатных минералов и определения минерального состава карбонатных пород.

В таблице 3.2 приведены сводные данные по характеристическим частотам в спектрах инфракрасного поглощения некоторых карбонатных минералов.

Таблица 3.2. Основные (характеристические) частоты спектров карбонатных минералов, ν [см^{-1}]

Минерал	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Литература
Магнезит MgCO_3	1096	866 851	1460	735	Плюснина (Накамото, 1966)
	1050	890 980	1480	750	Болдырев, 1966
		885 855	1439	748	данные автора
Смитсонит ZnCO_3		859 858	1428	743	Плюснина (Chester, 1967)
		850 880	1430	740	Болдырев, 1966
	1090	868 841	1417	742	данные автора
Сидерит FeCO_3		880	1425	735	Болдырев, 1966
Родохрозит MnCO_3		848 871	1430	727	Плюснина (Chester,

					1967)
Кальцит CaCO ₃	-	879	1429-1492	706	Плюснина (Накамото, 1966)
		872-876	1420-1426	710-712	<i>данные автора</i>
Исландский шпат		874 848	1420	711	<i>данные автора</i>
Известняк CaCO ₃		872	1420	712	<i>данные автора</i>
Арагонит CaCO ₃	1080	866 852	1492-1504	706	Плюснина (Накамото, 1966)
	1090	890	1480	710	Болдырев, 1966
		858	1475	712 700	<i>данные автора</i>
Стронцианит SrCO ₃	1070	841 871	1461	702	Плюснина (Chester, 1967)
	1040	860 930	1460	705	Болдырев, 1966
Церуссит PbCO ₃	1051	839	1397	678 668	Плюснина (Chester, 1967)
	1050	840	1400	680	Болдырев, 1966
	1050 1107	839 823	1393 1460	677 698	<i>данные автора</i>
Витерит BaCO ₃	1060	837 840	1435	687	Плюснина (Chester, 1967)
Доломит CaMgCO ₃		880 857	1460	727 697	Плюснина (Chester, 1967)
	1100	880	1450	725	Болдырев, 1966
		880 853	1447	728-729	<i>данные автора</i>

3.2. Расчленение карбонатных палеозойских отложений нефтегазовых месторождений Томской области

С целью дальнейшего изучения и возможного разделения и корреляции карбонатных толщ палеозойского фундамента Западно-Сибирской нефтеносной провинции нами были измерены спектры инфракрасного поглощения образцов карбонатных пород, отобранных из керна материала.

Все приводимые в данном разделе ИК-спектры были зарегистрированы на ИК - спектрофотометре "Specord 75 IR" в Институте химии нефти Томского филиала СО РАН. Спектр регистрировался в интервале длин волн $\lambda = 2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$ (микрометров), что соответствует области волновых частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (обратных сантиметров) Образцы были приготовлены в виде спрессованных таблеток. Исследуемое вещество (3,5 мг) вместе с наполнителем (KBr = 400 мг) измельчалось в порошок в агатовой ступке до размера частиц меньше 2 микрон, а затем полученная смесь спрессовывалась в специальной прессформе. В ИК-спектре, полученном таким образом, отсутствуют паразитные полосы поглощения растворителя, так как сам бромистый калий не имеет собственных полос поглощения в спектральной области от 2 до 25 μm . Использование во всех измерениях одинаковой навески (количество вещества для анализа) позволило провести сравнительный количественный анализ состава карбонатных пород по *методу базовой линии* (см. гл.2).

Расчленение карбонатных пород из палеозойских отложений Северо - Останинской площади

Бурением скважины № 2 на Северо-Останинской площади вскрыта толща палеозойских пород в интервале глубин 2740-2906 м. Нами отобраны образцы пород в интервале 2767 - 2832 м для исследования их вещественного состава и термолюминесцентных свойств. На основе микроскопического изучения карбонатных пород А.Ф. Сенаколисом выделены следующие их разновидности: детритово-шламовые известняки, шламовые известняки, мраморы.

Детритово-шламовые известняки макроскопически характеризуются черной окраской и тонкозернистой структурой. Известняки часто имеют тонкие прожилки белого кальцита и стилолитовые трещины, выполненные черным органическим веществом. В отдельных образцах видны единичные округлые кристаллики кальцита, слагающие членики криноидей. Микроскопические исследования показали, что порода состоит из двух

компонентов: микрозернистый агрегат и органогенный детрит. Органогенный детрит состоит из члеников криноидей, целых и разрушенных раковин остракод, обломков створок пелеципод и брахиопод, редко отмечаются спикулы губок и обызвествленных тканей кораллов. Органогенный детрит плохо отсортирован и сцементирован мелкозернистым кальцитом. Это препятствовало диагенетической перекристаллизации последнего.

Шламовые известняки мало чем отличаются от предыдущих, имеют такую же черную с буроватым оттенком окраску, несколько чаще рассечены прожилками белого кальцита. В отличие от детритово-шламовых известняков макроскопически в шламовых разностях не обнаруживается органогенный детрит. Микроскопическое изучение показывает, что породы в большей степени, чем предыдущие, сложены микрозернистым шламом. Состав детритового материала аналогичен описанному в предыдущей разности.

Мраморы. Визуально породы резко отличаются от ранее описанных. Окраска их светло-серая, серая, белая, структура от мелко - до крупнокристаллической. В основном описываемые мраморы внешне однородны, иногда в образцах наблюдается нечеткая полосчатость, обнаруживаемая по изменению окраски.

На рисунке П.11 в *Приложении* представлен фрагмент разреза скважины № 2 Северо-Останинского месторождения с кратким литологическим описанием пород. В интервале глубин 2832 - 2827 м залегают черные тонкозернистые детритово - шламовые известняки, которые выше перекрываются темно-зелеными хлоритизированными и серпентинизированными порфиритами. На порфиритах залегает четырнадцатиметровый пласт черных тонкозернистых шламовых известняков, которые вверх по разрезу сменяются светло-серыми крупно- и мелкокристаллическими мраморами. Выше залегает восьмиметровый пласт светло-серых глинистых сланцев. На глинистой пачке залегает девятиметровая пачка черных детритово-шламовых известняков, которые снова сменяются вверх по разрезу трехметровой пачкой светло-серых глинистых сланцев. Выше по разрезу располагается мощная пачка черных тонкозернистых детритово-шламовых известняков с обломками криноидей, остракод, брахиопод, пелеципод, спикул губок. По составу исходного материала осадков толща черных известняков однородна, состоит из микрозернистого шлама и органогенного детрита. Выделенные две разности незначительно отличаются по примеси детрита. Распределение детритового материала по разрезу неравномерно.

Результаты изучения вещественного состава данной карбонатной толщи методом инфракрасной (ИК) спектроскопии, после математической и графической обработки на ЭВМ нанесены на фрагмент разреза скважины № 2 Северо - Останинского месторождения и представлены на рис. П.11 (Приложение).

Сложный состав детритово-шламовых известняков с примесью органического материала отражается в спектрах ИК поглощения. Кроме характерных полос 1420, 872, 712 см^{-1} , приписываемых карбонату кальция, отмечается доломитовая полоса 726 см^{-1} и целая серия полос в области 3200 – 3700 см^{-1} поглощения ОН-групп. Выявлены полосы поглощения, связанные с колебаниями SiO_4 - кремнекислородного тетраэдра, ассоциированного с различными ионами и ОН - группами. Поэтому каждая полоса несет свою информационную нагрузку, отражая особенности того или иного вещественного состава, хотя точная расшифровка этих данных весьма затруднительна, но при необходимости может быть идентифицирована, возможно, с привлечением других методов.

Изменение интенсивности полос 872 и 712 см^{-1} (рис.П.11, кривая №1 и №2 соответственно) происходит практически синхронно. Отличие в поведении кривых обусловлено тем, что полоса 712 см^{-1} , отражая присутствие кальцитовой компоненты, связывается с ионом кальция, ассоциированного с CO_3 - карбонат-ионом, а полоса 872 см^{-1} обусловлена колебаниями CO_3 группы, которая может быть связана и с другими ионами и их комплексами, например, $[\text{SiO}_4]$ - группой или ОН - группой. Доломитизация отмечается, в основном, в зонах контакта литологически выделенных разностях пород (кривая № 3, рис.П.11). Синхронно с “ доломитизацией” изменяется полоса 3420 см^{-1} , связанная с колебаниями гидроксильных групп (Н-О-Н валентные колебания), ассоциированных с карбонат ионом (кривая 4, рис.П.11. Более детальная интерпретация ИК полос, связанных с ОН - комплексами, довольно затруднительна, поскольку при регистрации ИК-спектров при комнатной температуре в области 3200 - 3270 см^{-1} полосы поглощения являются диффузными (широкими и размытыми). Для детализации этих полос необходимо регистрировать ИК спектры при температуре жидкого азота (77 К), используя фракционный отжиг образцов и выпаривание.

Полоса 3680 см^{-1} также обусловлена колебаниями ОН - ионов, но связанных с кремнекислородными тетраэдрами, имеющих различную координацию (кривая №5, рис.П.11). Возможно, что данная ИК - полоса соответствует валентным колебаниям структурных ОН-групп, ассоциированных с $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами, входящих в состав глинистых

минералов (каолинита), также как и полосы 1085 см^{-1} и 593 см^{-1} (O-Si-(Al)-O – деформационные колебания) (рис.П.11, кривые №8 и №9 соответственно), имеющие между собой почти прямую корреляцию. Некоторое сходство с поведением этих линий имеют еще три полосы - 513 , 465 и 795 см^{-1} , которые являются характерными для α - кварца и приписываются колебаниям Si - O - Si связей (рис. П.6). При изоморфном замещении кремния трехвалентными ионами алюминия в тетраэдрической позиции наблюдается смещение Si - O валентных колебаний в результате возрастания среднего расстояния (Si, Al) - O, которым соответствует полоса 960 см^{-1} . Полоса 1020 см^{-1} (рис.П.11) обусловлена Si - O валентными колебаниями в каолините..

В спектрах ИК поглощения, таким образом, отражаются сложные процессы изоморфных замещений, каолинитизации (обогащение глинистыми минералами), доломитизации и окремнения, которые достаточно определенно характеризуют условия преобразования пород и служат отличительным признаком пачки или пласта.

Благодаря компьютерной обработке (математической экстраполяции и графического масштабирования) спектров ИК поглощения оказалось возможным визуальное сопоставление количественных данных с качественным описанием литологических характеристик разреза. Сравнение этих зависимостей, представленных на рис.П.11, подчеркивают тонкую структуру и неоднородность выделенных карбонатных пачек. Неоднородность черных детритово-шламовых известняков (пачки 3,6,8) отражается в изменении степени карбонатности, доломитизации и окремнения. Особенно отчетливо выявляются изменения пород в зоне контакта мраморов с глинистыми сланцами (пачки 4 и 5). Такая характеристика вполне может служить в качестве репера и при корреляции карбонатных отложений, вскрытых близко расположенными скважинами.

Изучение карбонатных пород Чкаловского месторождения по фрагменту разреза скважины № 2.

Толща черных и темно-серых известняков, вскрытая скважиной №2 на Чкаловской площади изучена в интервале глубин от 2959 до 3059 м. Наиболее полным является интервал 2959 - 3001 м, где неохарактеризованными остались два промежутка разреза мощностью 4 и 6 метров. Из этого интервала отобраны образцы для литологического изучения и исследования их электрофизических и радиационно-оптических свойств и вещественного состава методом инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Для математической и графической обработки результатов измерений физических свойств данных образцов и сопоставления с их литологической характеристикой использовались специально разработанные компьютерные программы. Все расчеты и построения выполнялись с помощью графических редакторов (Corel Draw) и программ математической обработки ((MathCad) на компьютере.

Микроскопическое изучение карбонатных пород, вскрытых скважиной № 2 Чкаловского месторождения, выполнено А.Ф.Сенаколисом . Установлено, что изучаемая карбонатная толща сложена тремя типами пород: кальцитовые песчаники, тонкозернистые известняки, мраморы. Первые два типа являются первично - осадочными и позволяют установить их генетическую природу. Основой для их выделения служит величина зерен кальцита, из которых они состоят. К кальцитовым песчаникам отнесены те разности, которые состоят из обломков кальцита величиной более 0,1 мм, сцементированных в тонкозернистые агрегаты кальцита. Тонкозернистыми известняками названы карбонатные породы, состоящие из зерен кальцита с размерами менее 0,1 мм. Важным элементом представленных пород является наличие в них своеобразных карбонатных корочек, которые явились исходным материалом для обломочных известняков.

Визуальное и микроскопическое изучение пород позволило в разрезе исследуемой карбонатной толщи выделить 16 пластов. Все они сложены в основном известняками I и II типа, один пласт представлен мраморами, кроме того, мраморы редко отмечаются в единичных образцах и среди других пластов.

На рис. П12 в *Приложении* представлен фрагмент разреза скважины № 2 Чкаловского месторождения с кратким литологическим описанием пород.

В интервале глубин 3001 - 2997 м залегает пласт светло-серых тонко- и мелкозернистых мраморов, образовавшихся в результате преобразования тонкозернистых известняков и кальцитовых песчаников, о чем свидетельствуют реликты этих пород, сохранившиеся в мраморах. Мраморизация проходила по зонам трещиноватости локально, мощность зоны составляет 4 м. На мраморах залегают 2 пласта, представленные неизменными черными тонкозернистыми известняками с тонкозернистыми корочками, разделенные маломощным пластом мелкозернистых песков. Мощность тонкозернистых известняков с прослоем кальцитовых песков составляет 10,6 м, что свидетельствует о длительном высоком уровне перенасыщения вод карбонатами кальция. Вышележащие три маломощных пласта мелко- и

среднезернистых кальцитовых песчаников формировались в условиях снижения степени пересыщения морской воды карбонатами кальция.

Аналогичная картина открывается в верхней части разреза. Здесь отмечается пласт тонкозернистых известняков, сменяющийся вверх по разрезу мелко-, средне- и крупнозернистыми кальцитовыми песчаниками.

Краткое описание разреза карбонатной толщи, вскрытой скважиной № 2 на Чкаловской площади, отражает основные особенности ее строения и условия формирования. Толща сложена пластами известняков мощностью от 2 до 4,5 м. Массовый анализ шлифов показал, что в разрезе встречаются разновидности с одним способом образования карбонатного материала осадков - химическое осаждение кальцита в виде корочек и разрушение их на кальцитовые песчинки и более тонкозернистый шлам. Крупность зерен кальцита в карбонатных корочках регулировалась уровнем перенасыщенности морской воды карбонатами. В течение времени формирования можно выделить три этапа, характеризующихся повышенной перенасыщенностью вод карбонатом кальция, которые сменялись тремя периодами уменьшения уровня перенасыщения. Соответственно, происходило накопление тонкозернистых илов, закономерно сменяющихся кальцитовыми песчаниками. Окатанность обломков крупнозернистых корочек, отмеченная в отдельных образцах, позволяет предполагать об определенной роли и гидродинамике среды. Геохимические условия среды восстановительные, местами резко восстановительные.

Условия формирования осадков определили и особенности строения толщи - ритмическое чередование тонкозернистых известняков и кальцитовых песчаников. Три, определенным образом построенных ритма, обнаруженные в составе толщи, свидетельствуют о ее закономерном строении. Пробелы в разрезе не позволяют точно определить их мощность, но с определенной погрешностью можно предположить, что мощность каждого из трех ритмов варьировала в пределах 11-16 м. Органических остатков не обнаружено.

Определение и уточнение вещественного состава образцов исследуемых карбонатных пород проводилось с помощью метода инфракрасной спектроскопии. В ИК-спектрах, регистрируемых спектрофотометром "Specord 75 IR" в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, отмечается наличие лишь нескольких полос поглощения: $1420, 872, 711 \text{ см}^{-1}$, которые приписываются колебаниям ионов составляющих карбонат кальция с решеткой кальцита. Присутствует полоса 729 см^{-1} , приписываемая поглощению доломита (рис. 3.16). Полоса 465 см^{-1}

отражает одно из характерных колебаний [SiO₄] - тетраэдров и отмечается лишь у некоторых образцов. Поглощение в области 3420 см⁻¹ связывается с колебаниями ОН - групп, ассоциированных с карбонатным СО₃ - ионом. Присутствие в ИК-спектрах только лишь этих отмеченных полос указывает на высокую степень чистоты известняков в этом интервале глубин (рис. П.13 – П.15).

Изменение магниальности карбонатных пород отчётливо наблюдается по спектрам ИК-поглощения (рис. 3.16.) в отличие от макроскопического и микроскопического исследования керна.

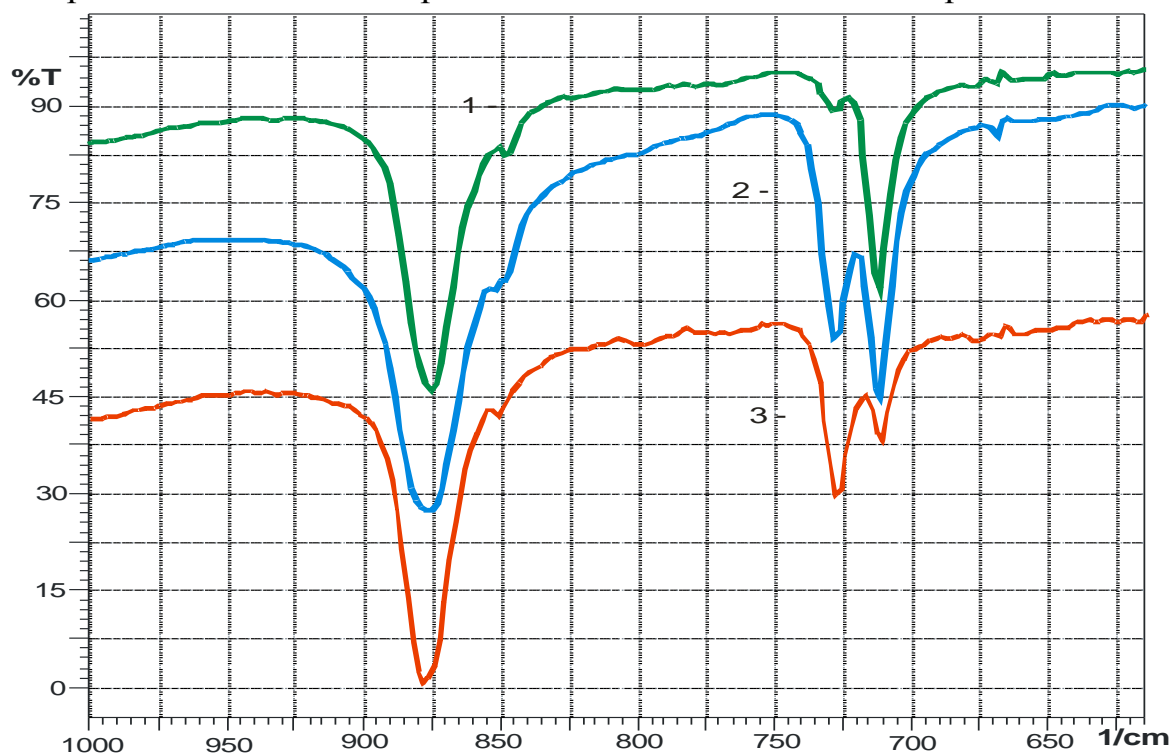


Рис. 3.16. Увеличение содержания доломита (полоса поглощения 729 см⁻¹) в карбонатных породах Чкаловского месторождения:

1- доломитистый известняк (обр.№ 3354)

2- известняк и доломит (обр.№ 3358)

3- доломит с известняком (обр.№ 3353)

После обработки спектров ИК поглощения по методу базовой линии, количественные характеристики интенсивности полос поглощения введены в математические матрицы для соответствующих расчетов на компьютере. Полученные результаты, представленные в виде сглаженных (с помощью подобранных сплайн-функций) кривых изменения интенсивности полос ИК поглощения, нанесены в реальном масштабе на фрагмент разреза скважины (рис. П.12 в *Приложении*).

Из сопоставления кривых можно видеть, что их изменения характеризуют тонкую, более детальную структуру разреза, отмечая отличие тех или иных пачек и взаимосвязаны между собой. Наибольшей доломитизацией характеризуется пачка №5 и контактовая зона третьей и четвертой пачек. Одновременно с этим отмечается увеличение содержания гидроксильной ОН-группы и уменьшения концентрации кальцитовой молекулы. Это связано с цепочкой изоморфных Са - Mg замещений, из-за привноса дополнительного вещества. Уменьшение степени "карбонатности" мраморов (пачка № 1) и содержания ОН-групп, ассоциированных с карбонат - ионом обусловлено появлением глинистых примесей, связанных с процессами преобразования пород, как по всей толще, так и в зонах контакта (например, 4 и 5 пачек).

Отмеченные корреляции изменений литологических характеристик и вещественного состава пород позволяет судить о процессах преобразования пород и выделения их тонкой структуры. Эти процессы вызывают, как следствие, изменение физических свойств: пористости, проницаемости, плотности и др., а также люминесценции, проводимости и т. д.

Для повышения достоверности проводимых работ по расчленению и корреляции однородных карбонатных отложений палеозоя необходимо наряду с изучением их вещественного состава методом инфракрасной спектроскопии использовать результаты люминесцентных исследований, полученных методами термолюминесценции и гамма-термолюминесценции (рис.П.12).

3.3. Инфракрасные спектры глинистых минералов в известняках

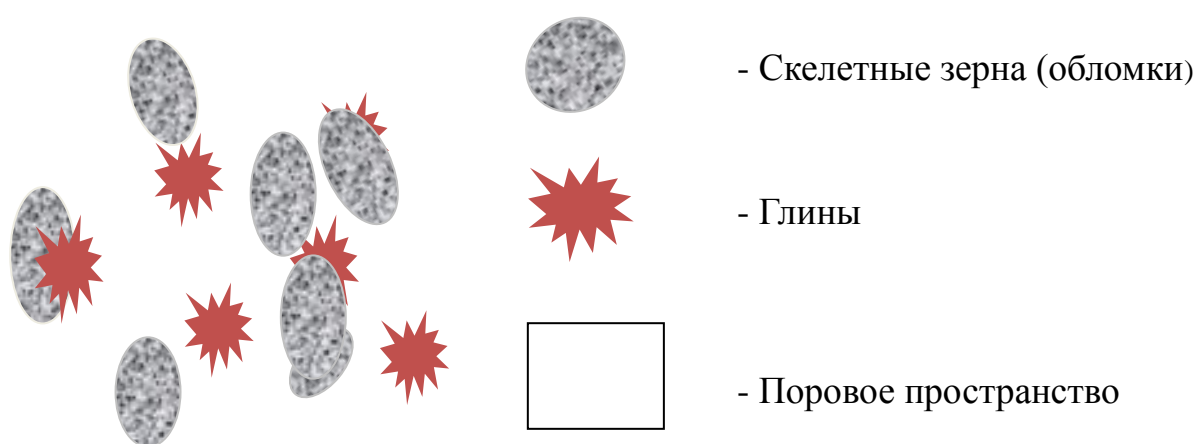
Проблема изучения пород – коллекторов нефти и газа и находящихся в их составе глинистых минералов в настоящее время становится актуальной в различных направлениях геологии и разработки нефтяных и газовых месторождений. Глинистые минералы образуются в результате изменения первичных минералов (полевых шпатов, слюд, хлоритов и т. п.), а также в результате выпадения в виде гелей из коллоидных и истинных растворов. Глинистые минералы групп монтмориллонита, гидрослюд, каолинита и смешанно-слойные образования являются главными во многих глинистых породах

Наряду с обычными зернистыми минералами в породе широко распространены **глинистые и коллоидно-дисперсные минералы** с размерами частиц меньше 0,1 мкм (0,001 мм). Значительное количество их содержится в глинах, лёссах и других породах.

В составе нефтесодержащих пород коллоидно-дисперсные минералы имеют подчиненное значение. Вместе с тем вследствие огромной величины их общей поверхности состав этих минералов влияет на процессы поглощения катионов (и анионов). От их количества в значительной степени зависит степень набухаемости в воде (увеличения в объёме) горных пород.

При изучении коллекторских свойств пород особый интерес представляет определение глинистости породы.

Глинистость - содержание в твердой фазе породы частиц с эффективным диаметром меньше 0.01мм (глинистых частиц).



Массовая глинистость определяется отношением масс частиц с

эффективным диаметром меньше 0.01мм (глинистых частиц) к общей массе части в единице объёма породы.

$$C_{gl} = \frac{m_{<0.01}}{m_{mv}} \quad (1.48)$$

Многие глинистые минералы, составляющие горные породы при фильтрации воды, способны набухать.

Набуханием называется процесс поглощения жидкости твердой фазой с увеличением объёма последней. Предполагается, что процесс набухания глин объясняется процессом гидратации и носит осмотический характер. Он происходит вследствие разницы в концентрации солей в поровом пространстве и в воде, контактирующей с породой. Вода проникает в каналы глин и, адсорбируясь на их поверхности, создаёт поверхностные плёнки.

Пластовые глины встречаются в коллекторах не только в виде прожилок, пропластков, но и в виде порового цемента. При разработке продуктивной части пласта, ведении процесса разбуривания, капитальном и текущем ремонтах скважин, заводнении пластов определенное количество глинистых минералов может искусственно вноситься в призабойную зону.

Породы, склонные к набуханию, характеризуются:

- увеличением объёма образца породы;
- увеличением влажности набухшего образца;
- увеличением величины давления, развиваемого набухшим образцом.

Структура глинистых пород (размер, форма, характер поверхности, количественное соотношение структурных элементов, их ориентацию в пространстве и тип структурных связей) является основным фактором, определяющим их свойства. Микроструктура глинистых пород - чуткий индикатор условий формирования породы, а различное сочетание ее признаков находится в тесной взаимосвязи со свойствами. Важнейшим свойством глинистых пород является их набухаемость - способность увеличивать объем в процессе взаимодействия с водой или водными растворами. Наибольшим набуханием обладают глинистые породы, в составе которых имеются глинистые минералы с подвижной кристаллической структурой (например, монтмориллонит), наименьшим - минералы с более жесткой кристаллической структурой (каолинит). Эти минералы очень влияют

на фильтрационные свойства пород-коллекторов, что необходимо учитывать при проектировании методов разработки нефтяных и газовых месторождений.

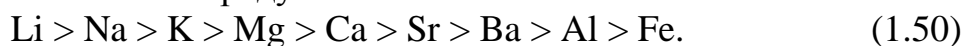
Интенсивность набухания глин зависит от минералогического и гранулометрического состава пород, структуры породы (размера и формы зёрен), характера её внутренних связей, химического состава солей, растворённых в воде и их концентрации, состава обменных ионов, условий соприкосновения породы с водой. Интенсивность набухания увеличивается с уменьшением минерализации воды.

Глинистые минералы продуктивных коллекторов имеют широкий химический состав и большей частью в него входят следующие виды глин:

- каолинитовые – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ или $Al_2 \cdot [Si_2O_5] \cdot (OH)_4$;
- монтмориллонитовые –
 $(Ca, Na) \cdot (Al, Mg, Fe)_2 \cdot [(Si, Al)_2O_5]_2 \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$;
- гидрослюдистые – ионы Na^+ , Ca^+ , H^+ (катион от воды) межслоевых промежутков трёхслойных глин замещены на ионы K^+ ;
- хлоритовые – $(Mg, Fe^+)_3 \cdot [Al \cdot Si_3 \cdot O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 3 \cdot (Mg, Fe^+) \cdot (OH)_2$.

Содержание глин в продуктивном пласте изменяется от долей процента до 30 % и более.

Способность к набуханию глин у различных катионов неодинаковая и интенсивность набухания возрастает с увеличением концентрации катионов в ряду:



Наибольшее набухание происходит обычно при замене двухвалентных катионов одновалентными.

Таблица 1.3

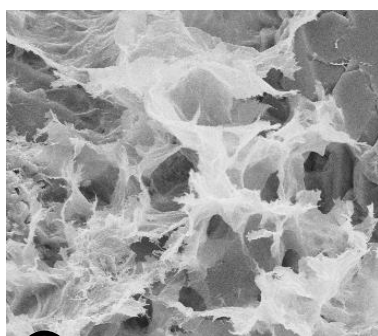
Минералы, группы минералов	монтмориллониты, вермикулит	гидрослюды, хлориты	каолиниты
Поверхностная активность	Высокая	Умеренная	Пониженная
Емкость катионного обмена, мг-экв/100г	80-150	10-40	3-15
Удельная поверхность, м ² /г	70-800	30-180	8-10
Сорбционная емкость	12-20	12-13	1,5-2

по H ₂ O, г/100г			
Химический показатель гидрофильности: $Y=SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$	>4	4-2	<4

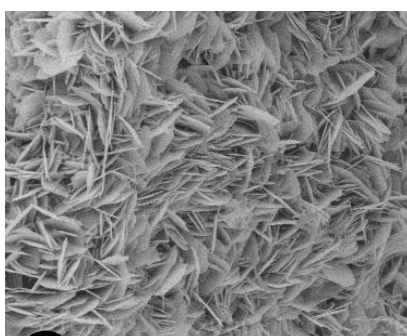
Поэтому, принципиальное значение имеет определение и идентификация глинистых минералов, которые по-разному влияют на фильтрационно-емкостные свойства пласта, особенно в процессе его эксплуатации.

Однако однозначное определение глинистых минералов даже в лабораторных условиях является довольно непростой задачей. Наиболее эффективными методами определения глин в лабораторных условиях являются термические методы. С появлением современной аппаратуры и приборов высокого разрешения в сочетании с компьютерной техникой и программным обеспечением стало возможным успешное использование методов инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

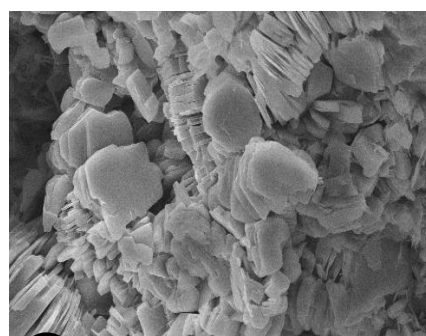
Однако, в последние годы наиболее эффективно используются методы растровой электронной микроскопии, позволяющей различать глинистые минералы по различной их структуре при большом увеличении. Эти различия легко увидеть на приведённых фотографиях, выполненных с помощью электронного микроскопа (из материалов 'Images of Clay Archive' of the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland and The Clay Minerals Society (www.minersoc.org/gallery.php?id=2."))



Гидрослюда



Хлорит

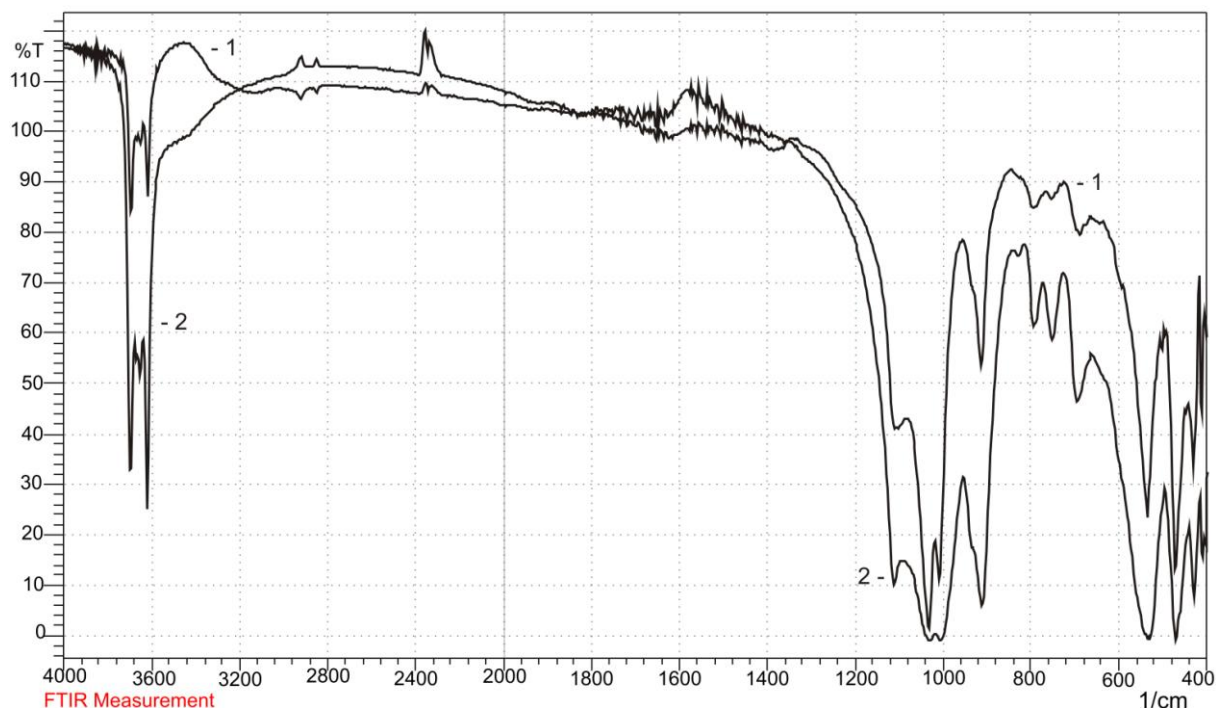


Каолинит

Группа минералов	Обобщенная химическая формула	Характерные примеси	Структурный тип
Каолиниты	$Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$		2-слойный
Гидрослюды (иллиты)	$K^{40} Al_2(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot nH_2O$	Mg, Fe	3-слойный
Монтмориллониты (смактиты)	$Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$	Mg, (Fe)	3-слойный
Вермикулит	$(Mg, Fe)_3(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot nH_2O$		3-слойный
Хлориты	$Mg_5Al(OH)_8[AlSi_3O_{10}]$	Fe	2-слойный и 1-слойный

Для определения глинистых минералов по их характеристическому спектру поглощения можно использовать метод инфракрасной спектроскопии.

По типу спектров ИК-поглощения образцы глин, представленные на рис.1, могут быть отнесены к каолиниту. В их ИК-спектрах присутствует полный, хорошо разрешенный набор всех полос колебаний Si-O-Si и Al-O-Si решетки минерала: 1102, 1033, 1014, 938, 755, 693, 541, 462 и 432 cm^{-1} , также четкие полосы поглощения валентных колебаний OH-групп. Главные отличия минералов каолиновой группы наблюдаются в области поглощения OH-групп: две узкие и интенсивные полосы поглощения 3695 и 3630 cm^{-1} , а также слабые полосы 3650 и 3666 cm^{-1} , которые характерны для упорядоченной разновидности каолинита.



FTIR Measurement

Рис. 1. Обзорные спектры минералов в области 4000...400 см⁻¹: 1 – каолинит (учебная коллекция Томского политехнического университета), 2 – каолинит (Россия, Красноярский край, месторождение Верхотуровское)

Спектры инфракрасного поглощения минералов группы монтмориллонита, представленные на рис.2, характеризуются двойным пиком поглощения при 3620 и 3400 см⁻¹, интенсивным пиком около 1032 см⁻¹ и слабыми пиками при 920 и 842 см⁻¹. Спектры монтмориллонита и бентонита, глинистого минерала, основным компонентом которого является монтмориллонит, практически одинаковы. Качество бентонита зависит от количества и ионной формы монтмориллонита. Различие отмечается в появлении промежуточных полос поглощения в области 1679...1600 см⁻¹, а также в слабом расщеплении пика 1032 см⁻¹, при том, что слабый пик 1105 см⁻¹ отсутствует.

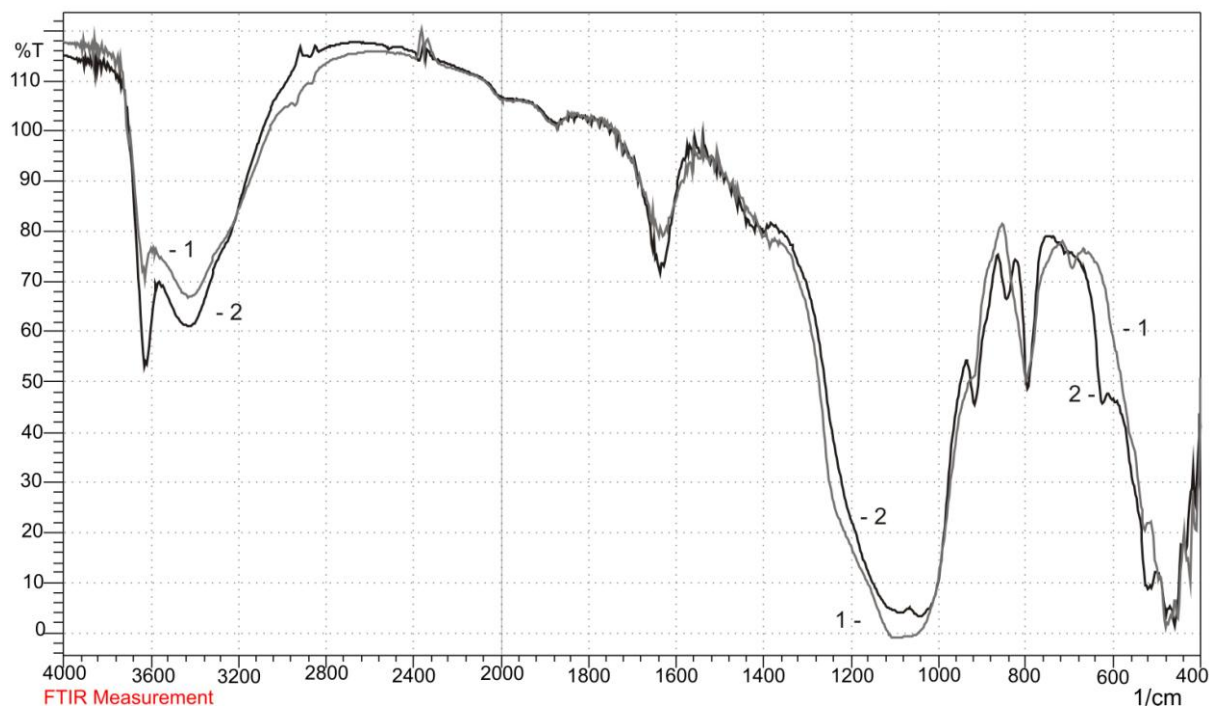


Рис. 2. Обзорный спектр в области 4000...400 см⁻¹: 1 – монтмориллонит(учебная коллекция Томского политехнического университета) и 2 – бентонита (Республика Таджикистан)

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 см⁻¹ для каолинита, и 3620 и 3400 см⁻¹ для монтмориллонита, а также поглощение в области 1200...955 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.

4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение карбонатных минералов методом инфракрасной спектроскопии

Цели и задачи исследования

1. Освоить методику определения минералов и познакомиться с работой инфракрасного спектрометра **IRPrestige-21** фирмы **Shimadzu**.
2. Научиться экспериментально регистрировать спектры инфракрасного поглощения / пропускания.
3. Научиться выявлять характеристические частоты в \ИК-спектрах карбонатных минералов.
4. Определить карбонатный минерал по спектру ИК-поглощения

Методика исследования

1. Ознакомиться с инструкцией по работе с прибором **IRPrestige-21**

2. Приготовление образца

1. В агатовую ступку положите 30 мГ порошка KBr (марки «чистый для анализа», ч.д.а.) и измельчите (изотрите) его до фракции менее 2 мкм.

2. Насыпьте приготовленный образец - эталон в пресс-форму и с помощью ручного пресса приготовьте прозрачную «таблетку» для измерения фона.

4. В агатовую ступку положите 0,5 мГ порошка исследуемого минерала и изотрите его до фракции менее 2 мкм.

5. Добавьте к исследуемому минералу 10 мГ истертого порошка KBr (марки «чистый для анализа», ч.д.а.), перемешайте и изотрите их вместе до фракции менее 2 мкм.

6. Насыпьте приготовленный образец в пресс-форму и с помощью пресса приготовьте прозрачную «таблетку» для исследования ИК-спектров.

3. Подготовка прибора к работе

1. Включите прибор **IRPrestige-21** (Рис.1)

2. Включите персональный компьютер (ПК). После проверки системы, Windows запустится автоматически.

3. Запустите программу IRsolution. Персональный компьютер соединяется с прибором **IRPrestige-21** автоматически. В окне **Контроля состояния** (Status Monitor) высвечивается информация о текущем состоянии прибора IRPrestige-21: загораются зеленые метки, свидетельствующие о готовности прибора к работе («лазер включен»,

«инфракрасный источник включен», «уровень влажности в приборе – низкий»).

4. Нажмите функциональную кнопку [Measure], чтобы появился экран измерения (рис.2.).

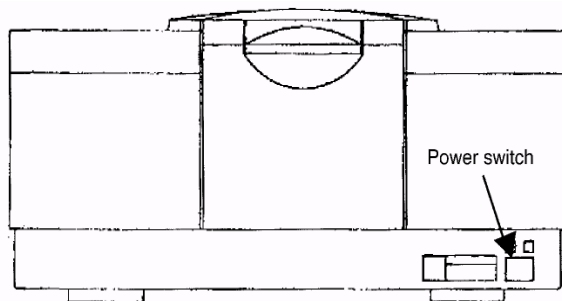


Рис.1 Вид передней панели прибора с клавишами включения

4. Измерение спектров инфракрасного поглощения / пропускания

Сначала выполняется измерение фонового спектра (**BKG**).

1. Поместите приготовленную прозрачную таблетку эталона KBr в пресс-форме в держатель для образцов прибора **IRPrestige-21**.

2. Нажмите кнопку **BKG** на экране измерений (рис. 2).



Рис.2. Диалоговое окно экрана измерений

Затем появится диалоговое окно с сообщением (Убедитесь в отсутствии преград на пути луча для проведения фонового измерения) "Verify that beam is empty for reference scan.". Убедитесь, что в держателе проб отделения для проб установлена таблетка из KBr, а не исследуемый образец, после чего нажмите кнопку [OK]. Начнется измерение фонового спектра (спектр фона + эталона KBr), при этом в строке состояния в нижнем левом углу экрана можно наблюдать информацию о ходе процесса измерения. Получаемый спектр будет высвечиваться на экране в окне реального времени.

3. По окончании записи фонового спектра, уберите эталон из прибора и установите пресс-форму с исследуемым образцом минерала.

4. Нажмите кнопку [Sample] (Проба). Начнется измерение пробы, при этом в строке состояния в нижнем левом углу экрана можно наблюдать информацию о ходе процесса измерения, так же, как при измерении фонового спектра. В окне реального времени получаемый спектр будет высвечиваться на экране в режиме пропускания transmittance (%T) (рис.2)..

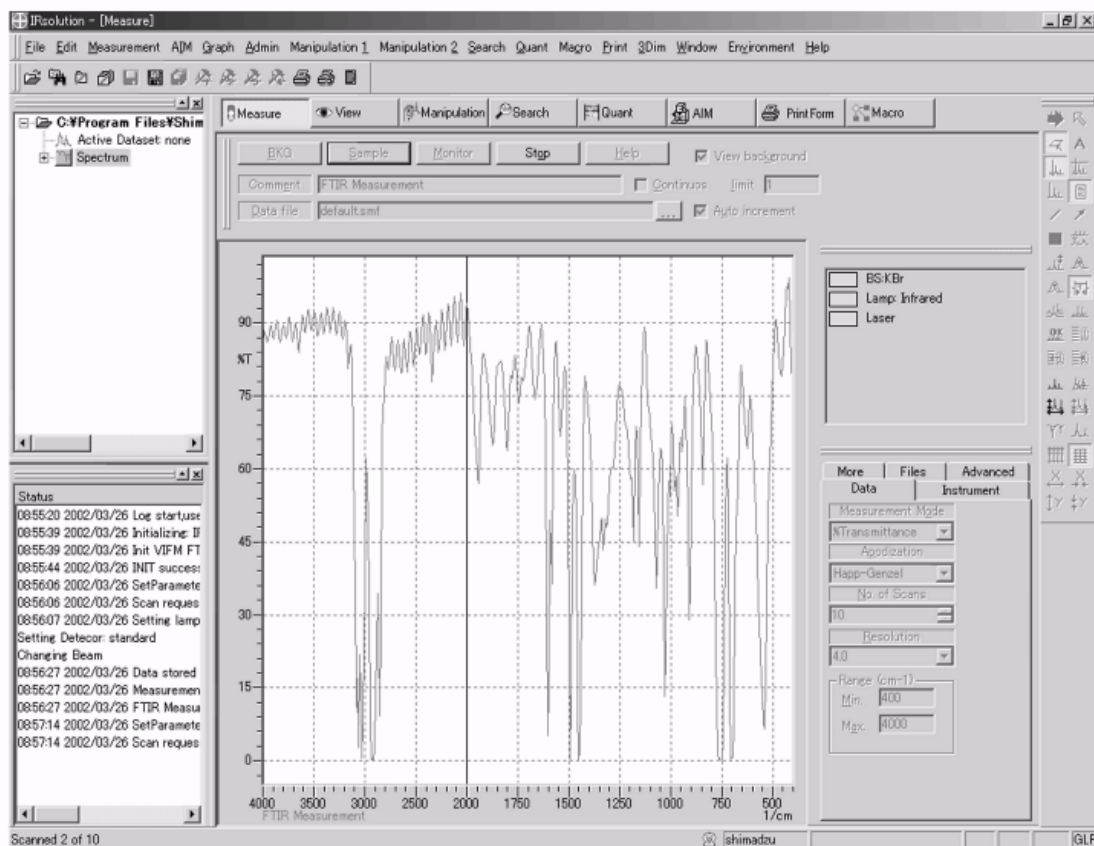


Рис. 2. Вид диалогового окна со спектром

5. Используйте функциональную кнопку [View] (Вид) для просмотра результатов измерения.

6. Детальный просмотр измеренного спектра и увеличение масштаба спектра (Zooming in) производится с использованием мыши. Выделите необходимую прямоугольную область для увеличения с использованием левой клавиши мыши (рис.3), последующего перемещения мыши и отпуская клавиши в окне для просмотра в измененном масштабе (Zooming window) (в нижнем окне). Затем нажмите левую клавишу вновь для увеличения. Выделенная область появится в окне для общего обзора (Overview window).

7. Сохраните результат измерения спектра исследуемого образца: нажмите кнопку «Файл», выберите команду «Экспорт», сохраните файл как текстовый документ, пригодный для работы в программе «Excel»

8. Подводите курсор мыши к пику: в правой нижней части экрана появятся значения величины интенсивности пика и значение его волнового числа в $[\text{см}^{-1}]$.

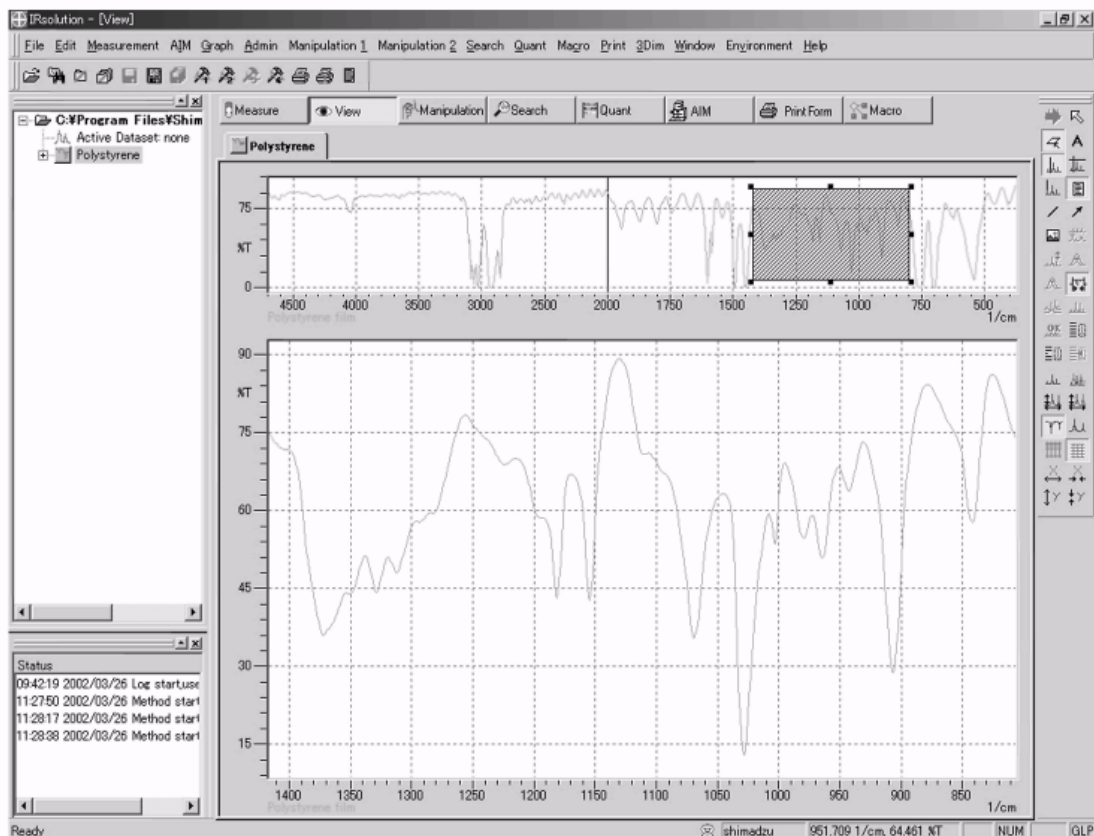


Рис. 3. Вид диалогового окна для детального просмотра результатов измерения и работы со спектром.

9. Запишите в таблицу 1 результаты измерений значений пиков ИК-поглощения.

Таблица 1

$\nu, \text{см}^{-1}$							
I							
$\nu, \text{см}^{-1}$							

I							
ν, cm^{-1}							
I							
ν, cm^{-1}							
I							

5. Интерпретация спектров

1. Используя справочные данные, выберите характеристические волновые числа, являющиеся диагностическими для исследуемых карбонатных минералов.

2. Запишите их в таблицы 2.

Таблица 2.

ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}

ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}

3. Определите и назовите минералы

4. Запишите их химическую формулу.

ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}

Определите и назовите минерал

6. Сделайте выводы по работе

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как приготовить образец для измерения ИК-спектра ?
2. До какой фракции нужно истереть исследуемый образец?
3. В каком диапазоне производится измерение ИК-спектров минералов?
4. Какова последовательность действий при измерении ИК-спектра минерала?
5. Чем отличаются спектры пропускания и спектры поглощения?
6. Как проводят измерение фона? Для чего это делают?
7. С какой целью прессуют «таблетки» из порошка исследуемого образца?
8. Можно ли провести измерение ИК-спектра минерала без прессования «таблетки»?
9. Как определить концентрацию минерала по ИК-спектрам?
10. Как определяют минерал по ИК спектру?
11. Как связано волновое число с длиной волны.
12. Какую информацию можно получить из ИК – спектров.
13. Что служит источником непрерывного спектра в инфракрасной области спектра.
14. Зачем при съемке ИК – спектров поглощения порошкообразных или мелкокристаллических веществ используются иммерсионные среды вазелинового масла или KBr.
15. В какой области спектра работает спектрометр **IRPrestige-21** (FTIR-8000S) фирмы Shimadzu
16. Приведите основной физический закон, используемый для количественного анализа в ИК – спектроскопии.
17. Как получают молекулярные спектры? Качественный анализ с помощью метода ИК-спектроскопии.
18. В чём физическая сущность закона Бугера-Ламберта-Бера.
19. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?
20. Как проводят интерпретацию спектров минералов и пород методом сравнения?
21. Что такое «характеристические» частоты?
22. Как проводится отождествление полос поглощения с помощью характеристических частот?
23. Какие характерные особенности имеют ИК-спектры карбонатных минералов?
24. Какие характерные особенности имеют ИК-спектры кварца?

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 110 с.
- Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. - М.: Мир, 1964. – 300 с.
- Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966. -216 с.
- Плюсина И.И. Инфракрасные спектры минералов. - М.: Изд-во МГУ, 1977. – 175 с.
- Бойчинова Е.С., Брынзова Е.Д., Мохов А.А., Плющева Л.Н., Смирнова В.И. Инфракрасная спектроскопия. - Л., 1975.- 145 с.
- Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. -М.: Недра, 1976. – 199 с.
- Солнцева Л.С., Лихонина Е.В., Солнцев Б.П. Методы и приёмы ИК-спектроскопии, применяемые при количественном анализе минеральных объектов. – М., :Недра, 1971.-216 с.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
- Джонс М.П. Прикладная минералогия. - М.:Недра, 1991. - 391 с.
- Ахманова М.В. Инфракрасные спектры поглощения минералов // Успехи химии. - 1959. - Т. 28, N3. - С.311 - 324.
- Сеткина О. Н. Инфракрасные спектры минералов и их практическое применение // Записки Всес. Минерал. об-ва. - 1959. - Т.88, в.1. - С.39 - 47.
- Keller W.D., Spott J.H., Biggs D.L. Infrared spectra of some rockforming minerals. // Amer. J. Science. -1952. - V250. - P.453 - 471.
- Huang C.K., Kerr P.F. Infrared study of the cfrbonate minerals //American Mineralogist. - 1960.-V.45, N3 - 4. - P.311 - 324.
- Tuddenham W.H., Lion R.J.P. Infrared techniques in identification and mesurement of minerals. // Analytical Chemistry. - 1961.-V.32, N11.- P.1630-1634.
- Hunt J.M., Wisherd M.P., Bonham L.C. Infrared absorption spectra of mineral and other inorganic compaunds. // Analytical Chemistry. - 1950. - Vol.22, N 12. - P. 1478 - 1497.
- Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared spectra and characteristic frequensies of inorganic ions.// Analytical Chemistry. - 1952. - Vol. 24, N 8. - P. 1253 - 1294.
- Коровкин М.В., Сальников В.Н., Сенаколис А.Ф., Кириенко Г.И. Расчленение карбонатных пород палеозойского фундамента нефтегазовых месторождений Томской области.// Проблемы геологии и

разведки месторождений полезных ископаемых Сибири.- Томск,1983.- С.90-91.

Литология и коллекторские свойства палеозойских карбонатных пород Томской области в связи с их нефтегазоносностью./ Сенаколис А.Ф., Аксарина Т. А. , Сальников В.Н., Кириенко Г.И. // Научный отчет. Томск, 1979. - 207 с. N гос.рег. 80014813. Томскгеолфонд.

Литология и коллекторские свойства карбонатных пород Томской области в связи с их нефтегазоносностью.// Сенаколис А.Ф., Кириенко Г.И., Сальников В.Н., Коровкин М.В. Научный отчет по х/д 2-2/79. - Томск, ТПИ, 1981. - 145 с.

Тищенко Г.И., Коровкин М.В., Галанов Ю.И., Чернова О.С. Исследование неоднородности геологического строения нефтегазоносных карбонатных отложений Томской области // Известия Томского политехнического университета.-2002.-Т.305, №.6.- С.253-259.

7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ИК - инфракрасный

ИКС – инфракрасная спектроскопия

ТЛ – термолюминесценция

ТПУ - Томский политехнический университет

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение минерального состава горной породы всегда являлось непростым делом. В тех случаях, когда количества минерального вещества очень мало, когда минерал представлен отдельными крупинками, крайне сложно применить к его определению традиционные макроскопические методы его идентификации. С появлением новых приборов, которые используют для анализа мизерные количества вещества, становится возможной эффективное качественное определение минерала. Зачастую принципиально важным является определения минерала в принципе, как индикатора условий минералообразования.

Определение глинистых минералов приобретает все большее значение для нефтепромысловой геологии и разработки нефтяных месторождений. Важность изучения глинистых минералов связана с присутствием их в составе материнских пород и пород-коллекторов. Анализ глинистых минералов в составе материнских пород дает качественную оценку образования и миграции углеводородов. Глинистые минералы путем адсорбции помогают накопиться органическому веществу и затем выступают в качестве катализатора для образования нефти. Трансформация монтмориллонита в иллит может указывать на образование углеводородов и миграционных событий.

Каталитическая активность минералов, образующих поровое пространство коллекторов, тем выше, чем их обменная емкость. Чем более мелкозерниста порода, тем выше ее каталитическое воздействие. Каталитическое воздействие пород-коллекторов на преобразование нефтяных углеводородов неизмеримо возрастает, когда поровое пространство их сцементировано глинистыми минералами. По степени

каталитической активности глинистые минералы располагаются по ряду: монтмориллонит – дегидратированные гидрослюды – гидрослюды и каолинит. Присутствие глинистых минералов в породах-коллекторах оказывает влияние на фильтрационно-емкостные свойства пласта.

В данном учебном пособии кратко рассмотрены возможности метода инфракрасной спектроскопии для определения карбонатных минералов и горных пород, а также анализа минерального вещества в сложных по составу горных породах – коллекторах из нефтегазовых месторождений. Приведены примеры применения современного метода минерального экспресс-анализа – метода инфракрасной спектроскопии – для решения различных практических задач в области поисковых геолого-разведочных работ, нефтегазопромысловой геологии и разработки нефтяных и газовых месторождений.

Учебное издание

КОРОВКИН Михаил Владимирович

АНАНЬЕВА Людмила Геннадьевна

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Учебное пособие
Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор геолого-минералогических наук,*
профессор Коробейников А.Ф.

Редактор **И.О. Фамилия**

Компьютерная верстка **И.О. Фамилия**

Дизайн обложки **И.О. Фамилия**

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати _____. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл.печ.л. _____. Уч.-изд.л. _____.

Заказ _____. Тираж 25 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательство Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru