

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-43-46>

Обмен опытом

Exchange of Experience

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛИЙ-НАТРИЕВЫХ И КАЛЬЦИЙ-НАТРИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

© Пётр Михайлович Косьянов

Филиал Тюменского индустриального университета; Россия, 628600, Тюменская обл., г. Нижневартовск, ул. Ленина 2/П, стр. 9; e-mail: kospiter2012@yandex.ru

*Статья поступила 25 декабря 2018 г. Поступила после доработки 20 июня 2019 г.
Принята к публикации 25 июня 2019 г.*

Комплексное исследование литолого-петрофизических свойств горных пород включает следующие направления: петрографическое, петрофизическое и ядерно-физическое. Выбор петрофизических методов зависит от их возможностей по определению тех или иных минералов и неминеральных компонент. Схему исследований разрабатывают с учетом описания шлифов керна, качественного определения состава породы, а также приближенного подсчета площадей, занимаемых минералами в шлифе. При анализе сложных коллекторов, кроме стандартных оценок пористости, проницаемости, влагоудерживающей способности и др., необходимы дополнительные специальные исследования. Так, для определения количественного содержания минералов используют методы рентгеноструктурного анализа, но возникает проблема идентификации минералов по снятым дифрактограммам. Известно, что горные породы Западной Сибири включают главным образом кварц, калий-натриевые и кальций-натриевые полевые шпаты. Полевые шпаты — важнейшее семейство породообразующих минералов, они составляют до 60 % объема земной коры (до 50 % ее массы). Большинство полевых шпатов входят в тройную систему $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Все кристаллические структуры полевых шпатов имеют в своей основе схожий Si – Al тетраэдрический каркас $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, поэтому они практически не различимы на дифрактограммах. Представлен способ количественного рентгеновского и фазового анализа для оценки концентраций кальциевых и калиевых полевых шпатов. Предложен способ разделения пиков характеристического излучения элементов минералов. Приведены условия и оптимальные параметры рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, с помощью которых определяли суммарное содержание минералов и концентрацию кальция (с применением рентгеновской трубки с титановым анодом и скандиевым фильтром).

Ключевые слова: рентгеновский элементный и фазовый анализы; кальциевые и калиевые полевые шпаты; титановый анод; первичное излучение; некогерентное и когерентное рассеяние; дифракционный максимум фазы; характеристическое излучение; содержания минералов.

STUDY OF POTASSIUM-SODIUM AND CALCIUM-SODIUM FIELD SPARS USING X-RAY METHODS

© Petr M. Kosianov

Branch of Tumen Industrial University; ul. Lenina 2/P, str. 9, Nizhnevartovsk, Tumen' obl., 628600, Russia; e-mail: kospiter2012@yandex.ru

Received December 25, 2018. Revised June 20, 2019. Accepted June 25, 2019.

A comprehensive study of the lithological and petrophysical properties of rocks includes the following methods of research: petrographic, petrophysical, and methods of nuclear physics. The choice of petrophysical methods depends on their ability to determine desired minerals and non-mineral components. The research scheme is developed taking into account the description of core sections, a qualitative determination of the composition of the rock, as well as an approximate calculation of the areas occupied by the minerals in the thin rock section. In the analysis of complex reservoirs, in addition to standard estimates of porosity, permeability, water-holding capacity, etc., additional special studies are needed, e.g., to determine the quantitative content of minerals, it is necessary to use the methods of x-ray structural

analysis, however here we face a known problem of identification of the minerals by the captured diffractograms. It is known that the rocks of Western Siberia include mainly quartz, potassium-sodium and calcium-sodium feldspars. Feldspars are the most important family of rock-forming minerals, they make up to 60% of the volume of the earth's crust (up to 50% of its mass). Most of the feldspars are included in the ternary system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. All crystal structures of the feldspars are based on a similar Si – Al tetrahedral skeleton frame $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, and thus are almost indistinguishable in the diffraction patterns. A method of quantitative x-ray and phase analysis is developed for selective determination of the concentrations of calcium and potassium feldspars. A method for separating the peaks of the characteristic radiation of mineral elements is proposed. The conditions and optimal parameters of x-ray phase and x-ray fluorescence analysis are specified to determine the total mineral content and calcium concentration (using an X-ray tube with a titanium anode and a scandium filter).

Keywords: x-ray elemental and phase analyses; calcium and potassium feldspar; titanium anode; primary radiation; incoherent and coherent scattering; phase diffraction maximum; characteristic radiation; mineral content.

Введение

Разработка и применение новых высокоэффективных рентгенофизических методов анализа актуальны при геолого-минералогических исследованиях по поиску месторождений нефти и других полезных ископаемых.

Комплексное исследование литолого-петрофизических свойств горных пород включает следующие направления: петрографическое, петрофизическое и ядерно-физическое. Схему исследований разрабатывают с учетом описания шлифов зерна, качественного определения состава породы, а также приближенного подсчета площадей, занимаемых минералами в шлифе [1].

Метод, интегрирующий рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы и позволяющий проследить динамику фазовых превращений, используют при моделировании процесса минералообразования [2 – 4]. В сочетании с химическими методами он повышает достоверность кристаллохимических формул минералов в случае невозможности их выделения из состава породы.

Известно, что горные породы Западной Сибири включают главным образом кварц, кальций- и калий-натриевые полевые шпаты [1, 5].

Полевые шпаты — важнейшее семейство породообразующих минералов, они составляют до 60 % объема земной коры (до 50 % ее массы). Большинство полевых шпатов входят в тройную систему $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, причем содержание анортитового (An) в щелочных (K – Na) и ортоклазового (Or) в Ca – Na полевых шпатах компонентов, как правило, не превышает 5 – 10 % мол.

Кристаллические структуры полевых шпатов имеют в своей основе Si – Al тетраэдрический каркас $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, поэтому по пикам на дифрактограммах минералы различить невозможно. Кристаллическая структура ортоклаза $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ приведена на рис. 1.

Использование только рентгеноструктурного анализа (РФЗА) для исследования полевых шпа-

тов недостаточно, необходим дополнительный элементный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Однако метод РФА не позволяет разделять характеристические пики элементов К и Са в данных минералах без помощи сложных энергодисперсионных анализаторов, оснащенных кристалл-анализаторами [2 – 4].

Цель работы — определение оптимальных условий для разделения и селективного количественного анализа калий- и кальций-натриевых полевых шпатов.

Оборудование, материалы, методы

Использовали автоматический дифрактометр ДРОН-7, оснащенный Si(Li) детектором с термоэлектрическим Пельтье-охлаждением (энергетическое разрешение — не выше 300 эВ, диапазон — 2 – 30 кэВ, эффективность — не менее 98 %). Меняя энергию первичного излучения E_0 рентгеновской трубки варьированием угла некогерентного рассеяния Θ , добивались селективного возбуждения атомов Са (К-край поглощения (энергия связи электрона на К-оболочке атома) для Са — 4038, для К — 3607 эВ). Энергия E_0 должна превышать К-край поглощения для Са (т.е. $E_0 > 4038$ эВ). Данные по первичному и некогерентно рассеянному под углами Θ излучениям приведены табл. 1 [6, 7].

Оптимальное напряжение для рентгеновской трубки с титановым анодом составляет $U = 30$ кВ. Избавиться от фона тормозного излучения трубки можно при помощи фильтров [4]. Так, для трубки с титановым анодом использовали скандиевый фильтр в виде фольги толщиной 0,014 мм.

В табл. 2 приведены массовые коэффициенты поглощения для К и Са при различных энергиях первичного излучения [6].

Видно, что для $E_0 = 4,5$ кэВ массовый коэффициент поглощения первичного излучения кальцием более чем на порядок превышает аналогичный показатель для калия. Соответственно, и интенсивность пика характеристического излу-

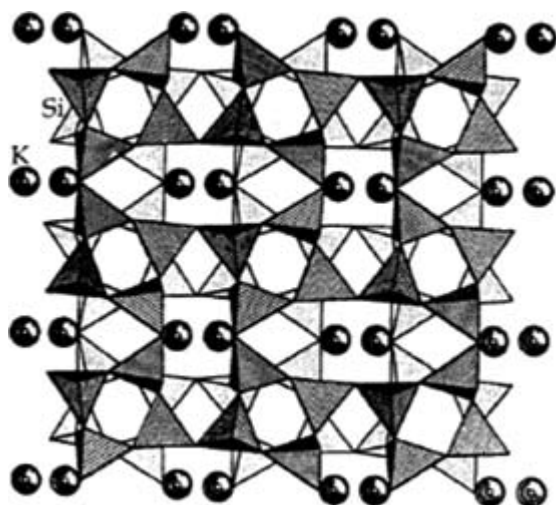


Рис. 1. Кристаллическая структура ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$

Fig. 1. Crystal structure of the orthoclase $K[AlSi_3O_8]$

чения K -серии кальция более чем на порядок превысит интенсивность пика K -серии калия, что и позволяет определить содержание только кальций-натриевого полевого шпата.

Обсуждение результатов

Дифрактограмму анализируемой пробы (шлифа полевого шпата (рис. 2)) снимали по стандартной схеме.

Определяли точное положение наиболее интенсивного дифракционного пика исследуемой

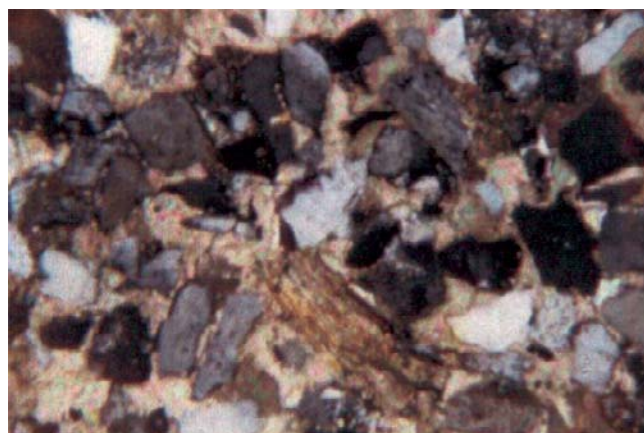


Рис. 2. Шлиф ядра ($\times 100$)

Fig. 2. The core thin section ($\times 100$)

фазы ($\Theta = 2\theta_{002} = 51,2^\circ$, где θ — угол скольжения [5, 8]). Детектор устанавливали на данный угол дифракционного максимума (рис. 3). Одновременно регистрировали интенсивности излучения измеряемой фазы, некогерентно рассеянного по Комптону первичного излучения и характеристического излучения определяемого элемента (элементов).

Концентрацию элемента в анализируемой пробе определяли по отношению интенсивностей его характеристического и некогерентно рассеянного (по Комптону) первичного излучений, концентрацию фазы элемента — по отношению интенсивностей когерентно (по Брэггу) и некоге-

Таблица 1. Результаты расчетов первичного и некогерентно рассеянных излучений рентгеновской трубки с титановым анодом

Table 1. The results of calculating primary and incoherently scattered radiation of the x-rays tube with a titanium anode

Параметр	Угол рассеяния θ , град.			
	0	45	90	135
Длина волны первичного излучения λ_0 , м	$2,75 \cdot 10^{-10}$			
Энергия первичного излучения E_0 , Дж	$7,22 \cdot 10^{-16}$			
Энергия первичного излучения E_0 , эВ	4513,636			
Длина волны некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $\lambda(\Theta)$, м		$2,76 \cdot 10^{-10}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$2,79 \cdot 10^{-10}$
Энергия некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $E(\Theta)$, Дж		$7,20 \cdot 10^{-16}$	$7,17 \cdot 10^{-16}$	$7,12 \cdot 10^{-16}$
Энергия некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $E(\Theta)$, эВ		4501,985	4475,0	4448,925
Комптоновское смещение длины волны некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $\Delta(\Theta)$, м		$7,12 \cdot 10^{-13}$	$2,43 \cdot 10^{-12}$	$4,13 \cdot 10^{-12}$
Смещение энергии некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $\Delta E(\Theta)$, Дж		$1,86 \cdot 10^{-18}$	$5,18 \cdot 10^{-18}$	$5,18 \cdot 10^{-18}$
Смещение энергии некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $\Delta E(\Theta)$, эВ		11,65162	38,63636	64,07527
Интенсивность первичного излучения под углом Θ $I_0(\Theta)$	0,9545	0,5892	0,2796	0,07269
Интенсивность некогерентно рассеянного под углом Θ излучения $I_s(\Theta)$		0,3653	0,6749	0,8818

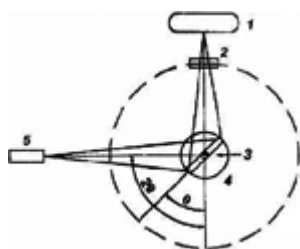


Рис. 3. Схема одновременного проведения рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов: 1 — рентгеновская трубка; 2 — коллиматор и фильтр; 3 — анализируемая проба; 4 — гониометр; 5 — энергодисперсионный детектор

Fig. 3. Scheme for simultaneous X-ray phase and X-ray fluorescence analysis: 1 — X-ray tube; 2 — collimator and filter; 3 — analyzed sample; 4 — goniometer; 5 — energy-dispersive detector

рентно (по Комптону) рассеянного первичного излучения [2 – 4].

Предлагаемый способ позволяет одновременно определять содержания интересующей фазы и входящих в нее элементов. Селективное выделение определяемого элемента дает возможность наряду с ростом оперативности повысить точность анализа.

Содержания плагиоклазов и калиевых полевых шпатов определяли по измеренным содержаниям Са и разности суммарного содержания полевых шпатов и плагиоклазов. Получили следующий минералогический состав, %: 63 кварц, 30 плагиоклаз, 3 калийшпат, 2 биотит, 1 мусковит (рудный минерал — следы, апатит — следы, циркон — следы, турмалин — следы, сфен — следы).

Заключение

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия количественного определения калий- и кальций-натриевых полевых шпатов [2 – 4] методами одновременного рентгеновского элементного и фазового анализов (рентгеновская трубка с титановым анодом, напряжение для трубки — $U = 30$ кВ, скандиевый фильтр в виде фольги толщиной 0,014 мм — для отсекающего фона тормозного излучения).

При селективной оценке содержания Са, которая использовалась для всех дальнейших определений, энергия первичного излучения составляла 4,5 кэВ. Разработанный подход существенно повышает оперативность и точность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынин В. М., Вендельштейн Б. Ю., Кожевников Д. А. Петрофизика (физика горных пород). — М.: Нефть и газ, 2004. — 367 с.
2. Пат. 2362149 РФ, МПК G01N 23/20, G01N 23/223. Способ определения концентрации элемента и фазы, включающий

Таблица 2. Массовые коэффициенты поглощения для калия и кальция при различных энергиях первичного излучения

Table 2. Mass absorption coefficients for potassium and calcium at different energies of primary radiation

Элемент	Энергия первичного излучения, кэВ		
	4,0	4,5	6,0
К	860	54	280
Са	950	625	328

данный элемент, в веществе сложного химического состава / П. М. Косьянов; заявитель и патентообладатель ГОУВПО «Южно-Уральский государственный университет». — № 2008100895; заявл. 09.01.2008; опубл. 20.07.2009. Бюл. № 20.

3. Косьянов П. М. Одновременное определение концентраций элемента и фазы, включающей данный элемент, в веществе сложного химического состава / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. № 5. С. 30 – 32.
4. Косьянов П. М. Рентгенофизический анализ неорганических веществ сложного химического состава. — Тюмень: ТИУ, 2016. — 195 с.
5. Герасимов В. Н., Доливо-Добровольская Е. М., Каменцев И. Е. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. — Л.: Недра, 1975. — 399 с.
6. Мамиконян С. В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. — М.: Атомиздат, 1976. — 276 с.
7. Косьянов П. М. Комптоновское рассеянное излучение в рентгеновском анализе вещества / Прикладная физика. 2012. № 4. С. 15 – 23.
8. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСИС, 2002. — 360 с.
9. Косьянов П. М. Виртуальный лабораторный комплекс по квантовой, атомной и ядерной физике. Учебное пособие. — Тюмень: ТИУ, 2016. — 175 с.

REFERENCES

1. Dobrynin V. M., Vendelstein B. Yu., Kozhevnikov D. A. Petrophysics (physics of rocks). — Moscow: Neft' i gas, 2004. — 367 p. [in Russian].
2. RF Pat. 2362149, MPK G01N 23/20; G01N 23/223. A method for determining the concentration of an element and a phase comprising this element in a substance of complex chemical composition / P. M. Kosyanov; applicant and owner GOUVPO "Uzhno-Uralsky gosudarstvennyy universitet". — N 2008100895; appl. 09.01.2008; publ. 20.07.2009. Byull. N 20.
3. Kosianov P. M. Simultaneous determination of element and phase concentrations, including this element, in a compound of complex chemical composition / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. N 5. P. 30 – 32 [in Russian].
4. Kosianov P. M. X-ray Analysis of inorganic substances of complex chemical composition. — Tyumen': TIU, 2016. — 195 p. [in Russian].
5. Gerasimov V. N., Dolivo-Dobrovolskaya E. M., Kamentsev I. E. Guide to x-ray study of minerals. — Leningrad: Nedra, 1975. — 399 p. [in Russian].
6. Mamikonyan S. V. Apparatus and methods fluorescent x-ray analysis. — Moscow: Atomizdat, 1976. — 276 p. [in Russian].
7. Kosianov P. M. Compton scattering radiation in x-ray analysis of matter / Prikl. Fiz. 2012. N 4. P. 15 – 23 [in Russian].
8. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. Radiographic and electron-optical analysis. — Moscow: MISIS, 2002. — 360 p. [in Russian].
9. Kosianov P. M. Virtual laboratory complex on quantum, atomic and nuclear physics. — Tyumen': TIU, 2016. — 175 p. [in Russian].