РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ИК-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КОЛЛЕКТОРОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Е.Л. Терпугов³, О.В. Дегтярева³, С.Е. Терпугова¹, К.И. Якубсон², Л.В. Ненашева¹, В.В. Савранский¹ 1 – ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, 2 – ИПНГ РАН, 3 – ИБК РАН, e-mail: savr@nsc.gpi.ru

В ходе выполнения проектных работ *основной задачей исследований в 2012-13 гг.* была разработка лабораторного макета прибора по определению методом ИКэмиссионной спектроскопии минерального состава пород реальных коллекторов на основе их ИК-спектров для последующего составления карт бурения.

Практическое значение данных исследований заключается в разработке методов и макетов аппаратуры нового поколения для дополнительной комплектации станций технологического контроля (СТК) по обеспечению буровых скважин, позволяющих осуществлять в реальном масштабе времени бесконтактный контроль минерального состава пород для составления карт бурения и по определению органических дериватов углеводородов извлекаемых нефтей непосредственно в процессе бурения.

Объектами исследований являлись породы реальных коллекторов, определение их минерального состава для последующего составления карт бурения.

Методы исследований. В качестве приоритетного использовался развиваемый авторами в проекте метод – ИК-эмиссионая спектроскопия. Стимулированная широкополосным оптическим излучением ИК-эмиссия исследуемых образцов является процессом, при котором происходит селективное усиление испускания ИК-квантов на колебательных переходах. Такая селективность является хорошей альтернативой другим известным спектральным методам: ИК-поглощения, комбинационного рассеяния, флуоресценции.

Результаты исследований, их научное, практическое и социально-экономическое значение. Научное значение настоящего проекта заключается в создании нового комплексного подхода по определению ИК-эмиссионных спектров минерального состава пород коллекторов в реальном масштабе времени при бурении скважин.

Перспективы промышленного освоения изучавшихся природных и техногенных объектов – определение in situ минерального состава пород реальных коллекторов на основе их ИК-эмиссионных спектров для последующего составления карт бурения. В 2012-2013 гг. по проекту были выполнены следующие работы.

1. Исследование серии природных образцов минералов с неизвестным составом и структурными типами методом инфракрасной эмиссионной спектроскопии (ИКЭС).

В ИКЭС-методе использовался разработанный авторами проекта оригинальный подход, основанный на явлении индукции в образце собственного ИК-излучения, которое переизлучается с поверхности при воздействии на нее излучения видимого диапазона. ИК-излучение в виде спектров регистрируется с помощью разработанного и изготовленного макета и сравнивается со спектрами, полученными на ИК-Фурье спектрофотометре [1–4].

Фиксируемые в спектре ИК-излучения дискретные полосы обусловлены колебательными переходами между энергетическими подуровнями основного электронного состояния в молекулах вещества, которые идентичны переходам в спектрах ИК-поглощения. Положение полосы в ИК-спектрах определяется в основном типом связи и массой колеблющихся групп: чем сильнее связь и меньше масса атомов, тем выше частота поглощения и, соответственно, частота испускания данной связи. Полосы поглошения. обусловленные определенными группами атомов. являются характеристичными. Положение характеристичных полос сохраняется постоянным для ряда родственных молекул, содержащих данную группировку, что позволило использовать инфракрасные базы данных для отнесения полос и идентификации по ним химических групп в составе исследуемых образцов минералов.

В данной работе эмиссионные ИК-спектры регистрировали в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ при комнатной температуре. Анализ спектров и идентификацию полос различных минералогических пород проводили на основе сравнения с литературными данными по ИК-поглощению, термоэмиссии, комбинационному рассеянию света [5–13]. Набор из пяти образцов с регистрационными номерами 364465, 365385, 384133, 386380 и 404485 был предоставлен РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

ИК-спектры изоморфных по внешнему виду минералов показали, что при сохранении определенных спектральных характеристик в них наблюдаются существенные различия (рис. 1). Эти различия проявляются в сдвиге максимумов полос, исчезновении или появлении дополнительных полос, перераспределении интенсивностей между отдельными полосами.

2

Как видно из рис. 1, в спектрах ИК-испускания всех образцов наблюдаются группы интенсивных до 29 спектральных линий, которые расположены в разных областях частот 580–320 см⁻¹, 1200–700 см⁻¹, 1900–1430 см⁻¹ и 2300–2000 см⁻¹. Наиболее интенсивные полосы расположены в интервалах между 1200–700 см⁻¹ и 1900–1430 см⁻¹. Характерным для них является присутствие наиболее сильной полосы возле 915 см⁻¹.

Используя метод сопоставления данных спектров со спектрами из литературных источников и справочных материалов различных минералов, а также пользуясь известными данными характеристических частот, нам удалось (частично) определить химические составляющие и потенциальные группы в составе исследуемых образцов. Прежде всего, отметим наличие характеристичных колебаний С=С групп при 1667 см⁻¹ и СООН и/или СНО групп, которые в той или иной степени проявляются в составе всех исследуемых образцов. Другой состав мы определяли по принципу максимального правдоподобия из того материала, который был доступен из открытых источников. Таким образом, были идентифицированы полосы каолинита, чистого α-кварца, карбоната, воды и катионов. Согласно ссылкам [1–9] каолиниты характеризуются частотами возле 2400 см ¹ и при 1114, 1098, 1034, 1011, 915, 793, 694, 543, 468,431 см⁻¹. Полоса каолинита при 1098 см⁻¹ относится к валентным антисимметричным Al-O колебаниям. Она проявляется в спектрах ИК-эмиссии при 1097, 1111 и 1110 см⁻¹ у образцов с соответствующими регистрационными номерами 364465, 365385 и 404485 и не наблюдается в образцах с номерами 386380 и 384133. Из деформационных ОН колебаний каолитов, расположенных при 1035, 970 и 915 см⁻¹, только одна проявляется в спектрах ИК-эмиссии, но с максимальной интенсивностью. При этом наблюдается ее второй обертон при 1814 см⁻¹. Такое отнесение было сделано нами при сопоставлении нормированных спектров ИКэмиссии, в которых более четко видно сохранение положения максимумов и соотношения интенсивностей полос 915 и 1814 см⁻¹.

В образцах с номерами 386380 и 365385 основная полоса 915 см⁻¹ испытывает сдвиг в высокочастотную область на 6 и 8 см⁻¹ соответственно. Эта полоса относится к деформационным колебаниям Al(OH) Al групп, которые свободны от водородных связей. Характерно, что эта полоса соответствует деформационной моде внутренней гидроксильной единицы и обнаруживается не только в каолините, но также и в других фазах бокситов. Низкочастотные полосы, выявляемые между 450–665 см⁻¹, относятся к деформационным колебаниям Si-O и Si-O-Al групп, которые проявляются в спектрах всех пяти исследованных образцов. Присутствие воды в глинистых минералах детектируют по присутствию полосы возле 1630 см⁻¹. Эта полоса, обусловленная деформационным H-O-H колебанием, в таком положении присутствует в спектрах только двух образцов с номерами 384133 и 365385. В образцах под номерами 364465 и 386380 подобное отнесение можно сделать для полосы возле 1600 см⁻¹, которая, как и полоса при 1630 см⁻¹, не проявляется в спектрах образца под номером 404485.

Колебания валентных ОН групп большинства минералов лежат в высокочастотной 3750–3400 см⁻¹ области спектра ИК-поглощения и не проявлялись в спектрах ИК-эмиссии, регистрированных в данных экспериментальных условиях. Деформационные колебания Ме-О-Н групп происходят в диапазоне 950–600 см⁻¹, валентные колебания Si-O и Al-O групп проявляются в области 1200–700, а деформационные колебания Si-O и Al-O групп доминируют в диапазоне 600–150 см⁻¹, моды в области 333–33 см⁻¹ относят к межслойным катионам.

Для чистого α -кварца характерны следующие частоты: 1170, 1160, 1089, 799, 779, 695, 514, 464, 397 и 374 см⁻¹. Различные сочетания из четырех полос чистого α -кварца при 1170, 1160, 779 и 464 см⁻¹ можно наблюдать в представленных на рис. 1 спектрах образцов.

Слоистые силикаты имеют одну интенсивную полосу возле 1000 см⁻¹ и более слабые полосы при 1111 и 900 см⁻¹. В области 1650–1600 см⁻¹ находятся полосы деформационных колебаний ОН-групп молекулы воды. Полосы при 1111 и 1000 см⁻¹ можно найти в спектрах образцов 364465, 365385, 384133 и 404485, тогда как у образца с номером 386380 наблюдаются при 992 и 909 см⁻¹.

Спектральные линии 1450–1410 см⁻¹ включают в себя колебания групп CO₃. У четырех образцов, за исключением образца 404485, проявляются две полосы при 1442 и 1488 см⁻¹ с разным соотношением интенсивностей между ними. В образце 404485 в этой области наблюдается только одна полоса при 1485 см⁻¹.

2. Исследование образцов с помощью комбинационного рассеяния света.

В работе была проведена попытка получения спектров данных минералов методом комбинационного рассеяния света. Все образцы дали широкую спектральную линию люминесценции, по которой невозможно определить состав исследуемых пород, в отличие богатой картины спектральных линий, представленных выше в методе ИКЭС. Таким образом, ИКЭС является информативным методом определения состава пород.

Полученные в итоге ИК-спектры эмиссии пяти образцов по общему характеру близки между собой, и в то же время каждый из образцов обладает набором индивидуальных особенностей, заключающихся в появлении, сдвиге тех или иных полос в спектре и/или перераспределении их интенсивностей. Это может означать то, что данные образцы принадлежат к одной группе минералов, но представляют разные структурные типы. Особенностью исследованных пяти образцов минералов является наличие в их спектрах интенсивных полос в диапазонах 1200–700 см⁻¹ и 1500–1400 см⁻¹, обусловленных характеристичными колебаниями с Al-O и Si-O группами, а также с CO₃ группой соответственно. На основе сделанных отнесений можно заключить, что минералогический состав представлен кварцем, каолитом с примесями карбонатов и других минералов.

3. Описание макета ИКЭС. За основу взята поданная в2013 году заявка на патент РФ «Полезная модель для регистрации инфракрасного спектра эмиссии образца».

Предлагаемая полезная модель может быть использована для исследования структуры веществ в жидком и твердом состояниях по спектрам инфракрасной (ИК) эмиссии в среднем диапазоне длин волн.

Регистрировать ИК-эмиссию от испытуемых образцов начали в середине прошлого столетия, когда появилась высокочувствительная ИК-Фурье техника. Чтобы получить ИК-эмиссию от образцов, металлические поверхности нагревали до температур выше 100 °C. При этом регистрируемые спектры представляли собой суммарные спектры, имели широкие полосы с небольшими пиками полезных спектров ИК-эмиссии образца из-за излучения металлической подложки. Многие типы образцов не исследовались вследствие изменения их структуры или разложения при высокой температуре.

Наиболее близким решением по технической сущности и достигаемому эффекту, выбранным в качестве **прототипа**, является полезная модель для регистрации инфракрасного спектра эмиссии образца [3].

Недостатком прототипа является медленная регистрация спектров с использованием шагового двигателя для механического раскрытия ирисовой диафрагмы.

Техническим решением задачи является упрощение схемы полезной модели, уменьшение ее размеров и повышение быстродействия работы.

5

Решение задачи обеспечивается тем, что в данной полезной модели для регистрации ИК-спектра эмиссии образца используется ИК-матрица. Она установлена с возможностью продольного и поперечного перемещения относительно лучей, исходящих от второго плоского зеркала, и размещена за фокальной плоскостью этих лучей. При этом расстояние от фокальной плоскости до воспринимающей системы таково, что диаметр пучка ИК-эмиссии совпадает или близок к размеру входного окна регистрирующей матрицы.

Сущность изобретения поясняется рис. 2–5: на рис. 2 – принципиальная оптическая схема полезной модели; на рис. 3 – общий вид модели ИК-эмиссионного спектрометра; на рис. 4 – ИК-эмиссионный спектр полистирола в диапазоне 600–1600 см⁻¹; на рис. 5 – ИК-эмиссионный спектр полистирола в диапазоне 1500–1800 см⁻¹.

Важным параметром любого спектрального прибора является его разрешающая способность. Для тестирования разрешающей способности и определения точных числовых значений спектрального разрешения полезной модели использовали подвижные оптико-механические конструкции. Изменение взаиморасположения ИК-матрицы по отношению к образцу вдоль ИК-луча позволяло заводить на ИК-матрицу полный ИК-пучок или направлять только часть исходящего от образца излучения. Это дает возможность варьировать спектральное разрешение.

Например, если на ИК-матрицу попадает большой спектральный интервал, то при заданном числе (1064) пикселей на матрице это приводит к разрешающей способности в 40 см⁻¹. Если же матрицу переместить (отодвинуть дальше от промежуточного фокуса) так, что спектральный промежуток уменьшится, то разрешающая способность увеличится (в текущем состоянии разработки улучшенное разрешение составляет 4 см⁻¹). Смещение ИК-матрицы перпендикулярно эмиссионному сигналу позволяет рассматривать другие участки спектра, с тем же спектральным разрешением (4 см⁻¹). На рис. 4 и 5 показаны примеры спектров одного образца в разных спектральных диапазонах и с разным спектральным разрешением. Для сравнения приведены спектры, полученные на ИК-Фурье спектрометре (нижние спектры).

Для изменения спектрального интервала потребовалось введение подвижных механических элементов для перемещения матрицы. Экспериментально было показано, что, варьируя расположение ИК-матрицы полезного макета, при одном и том же

ограниченном наборе пикселей матрицы можно получать различное спектральное разрешение.

Видно, что между спектральными характеристиками, полученными на традиционном приборе ИК-Фурье спектрометре, и на разработанном полезном макете наблюдается определенное сходство в количестве и положении пиков, а также в распределении интенсивности между пиками, что дает основание сделать вывод, что разработанный макет ИК-эмиссионного спектрометра пригоден для исследования образцов в инфракрасной области.

Тестовые измерения ИК-эмиссионных спектров в диапазонах 600–1600 и 1500– 2800 см⁻¹ с помощью полезной модели были выполнены на образце из полистирола (см. рис. 4 и 5), а также на жидких образцах бензола C_6H_6 и четыреххлористого углерода CCl₄. Исследованные вещества (полистирол, бензол и четыреххлористый углерод) являются широкоизвестными спектроскопическими объектами и использовались нами в качестве стандартов. Сравнительное отнесение полос показало хорошее совпадение.

Так как при использовании возбуждающего излучения с полихроматическим спектром в образце возбуждается большое количество мод колебаний, то реализуется возможность регистрировать не только ИК-эмиссионные переходы, но и колебания, активные в комбинационном рассеянии света. Матрица имеет возможность перемещаться как вдоль оси ИК-эмиссионного луча, и при этом меняется величина разрешения регистрируемых спектров, так и поперек луча, и тогда регистрируется необходимая часть спектра. Это дает возможность, в зависимости от поставленных задач, дополнительно быстро снимать спектр по частям, но с повышенным разрешением или целиком весь спектр с меньшим спектральным разрешением.

Была создана и испытана модель для регистрации спектров эмиссии. В качестве широкополосного источника видимого света использовали ксеноновую лампу мощностью 100 Вт, лучи от которой фокусировались системой короткофокусных линз диаметром 20 мм. Матрица с числом пикселей 32х31 устанавливалась на пути сходящихся лучей от второго плоского зеркала на расстоянии, при котором размер пучка ИК-эмиссии совпадал с размерами входного окна матрицы, – тем самым использовалось полностью все идущее на матрицу излучение от образца.

Для увеличения спектрального разрешения возможно использование матрицы с большим числом пикселей, следствием чего будет значительное удорожание полезной модели в целом.

Предлагаемая полезная модель, по сравнению с прототипом, обладает следующими преимуществами.

- Сокращение числа оптико-механических элементов дополнительно увеличивает светосилу оптической схемы полезной модели и обеспечивает высокое отношение сигнал/шум при проведении подобных исследований. Прототип ИК-эмиссионной полезной модели работает под управлением разработанного программного обеспечения с развитой системой администрирования и обеспечения безопасности электронных данных. Пакет обеспечивает сбор данных, их обработку, в том числе количественный анализ и спектральный поиск.

- Модель более компактна, поскольку используемый в регистрирующей системе прототипа пироприемник функционирует только в импульсном режиме, для того чтобы его температура могла снизиться до первоначальной. Для этого ранее применялся прерыватель с диафрагмой с программным управлением шага раскрытия диафрагмы, что усложняло модель, замедляло время обработки полезного сигнала; кроме того, размер прерывателя (около 300 мм в диаметре) увеличивал ее габариты. Размеры предлагаемой модели составляют 300х200х100 см.

- Модель имеет более простую оптическую схему, дешевле в изготовлении, приведенные выше габариты делают ее компактной и удобной.

- Расширение спектральных границ, т.е. регистрация большего количества спектральных линий в диапазоне от 400 до 3000 см⁻¹ и возможность регистрировать обертона и составные частоты; возможность наблюдать не только ИК-переходы, но и молекулярные переходы в комбинационном рассеянии света.

- Использование матрицы позволило увеличить в 100 раз быстродействие прибора.

Все перечисленные выше факторы значительно расширяют возможности данного класса приборов и в автоматическом режиме позволяют получать обзорные спектры в области 400–3000 см⁻¹ с разрешением 4–6 см⁻¹ или детально регистрировать любую часть спектра, но с лучшим разрешением (около 2 см⁻¹), а также делают модель более устойчивой, что обеспечивает удобство в пользовании. Таким образом, поставленная задача успешно достигнута.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терпугов Е.Л., Терпугова С.Е., Савранский В.В., Дегтярева О.В. Исследование первичных событий в фотоцикле бактериородопсина методом эмиссионной ИК-Фурье спектроскопии // Материалы 5-го Съезда биофизиков России. Н. Новгород, 2012. Т. 1. С. 290.

2. *Terpugova S.E., Degtyareva O.V., Savransky V.V., Terpugov E.L.* Light-induced mid-infrared emission of liquid carbon tetrachloride and benzene // Сб. тез. 3-го междунар. симп. «Molecullar photonics», посвященного А.Н. Теренину. СПб., 2012. С. 133.

3. *Lin L.T., Archibald D.D., Honigs D.E.* Preliminary studies of laser-induced thermal emission spectroscopy of condensed phases // Appl. Spectrosc. 1988. Vol. 42, № 3. P. 477–483.

4. Прототип. Патент РФ № 2345332 от 27 января 2009 г. Устройство для регистрации инфракрасного спектра эмиссии образца. Авторы: Терпугов Е.Л., Дегтярева О.В., Хорохорин А.И., Савранский В.В., Митрохин И.А., Ахметов В.А. Заявка № 2007112801.

5. Infrared spectra of minerals / ed. V.C. Farmer. London: Mineral. Soc., 1974. 538 p.

6. *Frost R.L., Jahansson U.J.* Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins – a drift spectroscopic study // Clays Clay Miner. 1998. Vol. 46, issue 4. P. 466–477.

7. *Frost R.L.* The structure of the kaolinite minerals – a FT-Raman study // Clays Clay Miner. 1997. Vol. 32, issue 1. P. 65–77.

8. *Frost R.L., Kloprogge J.T., Russell S.C., Szetu J.L.* Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: Gibbsite // Appl. Spectrosc. 1999. Vol. 53, issue 4. P. 423–434.

9. *Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* An introduction to the rock-forming minerals. 2nd ed. Essex; N. Y.: Longman Scientific & Technical; Wiley, 1992. 696 p.

10. *Frost R.L., Ruan H., Kloprogge J.T.* Comparison of the raman spectra of bayerite, boehmite, diaspore and gibbsite // J. Raman Spectrosc. 2001. Vol. 32, issue 9. P. 745–750.

11. Schroeder P.A. Infrared spectroscopy in clay science // Teaching clay science. Aurora (CO), 2002. P. 181–202. (Clay Minerals Society Workshop ser.; vol. 13).

12. *Van der Marel, Beutelspacher H.* Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam: Elsevier, 1976. P. 194.

13. *Taylor R.M.* Non-silicate oxides and hydroxides // Chemistry of clays and clay minerals / Mineralogical Society. London, 1987. P. 129–202.

приложение



Рис. 1. Спектры ИК-эмиссии образцов минералов с регистрационными номерами 364465, 365385, 384133, 386380 и 404485, записанные на ИК-Фурье спектрофотометре ФС-02 со спектральным разрешением 4 см⁻¹ в области 2400–300 см⁻¹



Рис. 2. Принципиальная оптическая схема полезной модели



Рис. .3. Общий вид модели ИК-эмиссионного спектрометра



Рис. 4. ИК-эмиссионный спектр полистирола в диапазоне 600–1600 см⁻¹



Рис. 5. Спектр полистирола в спектральном диапазоне 1500–2800 см⁻¹