

ОСАДОЧНАЯ ГЕОЛОГИЯ И НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ

УДК 549.057: 552.14

СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ ФАЗЫ ИЛЛИТ—СМЕКТИТ:
МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Г.А. Кринари, М.Г. Храмченков

Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий,
420008, Казань, Кремлевская ул., 4/5, Россия

Показано, что образование вторичных слюд по смектиту, включая переходные фазы иллит—смектит, могут реализовать в осадочных толщах три механизма, из них каждый соответствует конкретным различиям параметров внешней среды и сопровождается упорядочением структуры новообразованных фаз. Первые два реализует трансформация последовательности 2:1 слоев, третий — рост винтовых дислокаций, включающий образование упорядоченных смешанослойных фаз с фактором ближнего порядка $R = 1$ или $R = 2$. Предложены процедуры идентификации подобных фаз при их низкой концентрации или отсутствии ярко выраженных сверхпериодных отражений. Разработан математический формализм, позволяющий анализировать с единых позиций все рассмотренные процессы иллитизации смектитов в осадочных породах, даны примеры их реализации и возможного практического применения.

Рентгенография, структура, смешанослойные фазы иллит—смектит.

INTERSTRATIFIED ILLITE–SMECTITE PHASES: FORMATION MECHANISMS
AND PRACTICAL APPLICATIONS

G.A. Krinari, and M.G. Khramchenkov

Secondary micas after smectite, including mix illite–smectite phases, can form in sediments by three mechanisms, each being specific to particular environments. As the process develops, the newly formed phases undergo structure ordering. Two mechanisms involve transformation of 2:1 mixed-layer structures, and the third is the growth of screw dislocations, with formation of ordered mix phases having a Reichweite parameter of $R = 1$ or $R = 2$. We propose methods for identifying such phases when they are present in small amounts or when their XRD patterns lack well-pronounced superperiodic reflections, as well as mathematical formalism for illitization modeling. The theoretical issues are illustrated with field examples, and the illitization mechanisms are discussed in terms of their possible practical applications.

XRD analysis, structure, interstratified illite–smectite phases

ВВЕДЕНИЕ

Переход смектита в иллит (иллитизация) является глобальным явлением и реализуется в пределах всей стратисферы. Принималось, что в его основе лежит одноактный процесс, вызванный ростом PT -параметров при погружении осадка на глубину за счет механизма растворение—кристаллизация [Дриц, Сахаров, 1976; Środoń et al., 2000; Drits et al., 2007] или при сохранении мотива 2:1 слоев при трансформации в гидротермальных системах [Франк-Каменецкий и др., 1983]. Предполагалось образование переходных фаз иллит—смектит (I/S) с растущей долей иллита в последовательности: неупорядоченные смешанослойные фазы $R = 0$; упорядоченные смешанослойные фазы с $R = 1$, затем $R = 2$, где R — фактор ближнего порядка (нем. Reichweite). Но методом микроскопии ТЕМ наблюдали ламелли фаз I/S с разными R в одном объекте [Dong et al., 1997].

Далее было показано, что в осадочных толщах возможны иные механизмы иллитизации: переход смектита во вторичную слюду без промежуточных I/S фаз [Кринари, Храмченков, 2005; Солотчина, 2009], как и рост кристаллов слюды по дислокационному механизму [Кринари, Храмченков, 2008]. Кро-

ме того, толщина частиц слюды при единственном механизме процесса отвечала бы нормальному закону распределения, а эксперимент дает и логнормальный [Dudek et al., 2002].

Основной причиной всех названных несоответствий служит, на наш взгляд, принятие универсальности механизма иллитизации, установленного в системах с повышенными PT -параметрами, и прямое перенесение его на осадочные толщи. Возникла необходимость создания специальных дифрактометрических методик, направленных на изучение структур фаз иллит—сметит в дисперсном состоянии.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ФАЗ ИЛЛИТ—СМЕТИТ

Экспериментальным материалом служила фракция ≤ 2.5 мкм, выделенная из необводненных или исходно водоносных продуктивных пластов D_1 и D_0 пород Ромашкинского месторождения, промышленных объектов Западной Сибири, а также глин неогена и верхней перми Татарстана. Все спектры как базальной 00L, так и небазальной дифракции были получены от ориентированных препаратов. Рефлексы 00L регистрировались в воздушно-сухом состоянии препарата и после его насыщения этиленгликолем на линейной шкале абсцисс размерностью $1/\text{Å}$ с шагом $0.0008 1/\text{Å}$ в диапазоне $0.002—0.405 1/\text{Å}$. Это позволило исключить из рассмотрения объекты, содержащие примесь каолинита и смешанослойных фаз с высоким содержанием компоненты сметита, дающих при насыщении этиленгликолем самостоятельный рефлекс.

Проверка предположения о том, что до полной перекристаллизации вторичные слюды сохраняют турбостратическую структуру исходного сметита (политип 1Md), требует регистрации рефлексов общего положения, что может обеспечить метод сканирования обратного пространства текстур [Звягин, Кринари, 1989; Кринари, Храмченков, 2008]. Он позволяет вести раздельную регистрацию отражений от систем плоских сеток кристаллической решетки для частиц, образующих аксиальную текстуру и принадлежащих к определенным кристаллографическим зонам, которые локализованы в обратном пространстве на некоем расстоянии B_{hk} от оси текстуры. Наиболее информативными из них в данном случае являются зоны: 11L—02L и 13L—20L. Съемка осуществлялась на специальном автоматическом двухприводном дифрактометре при оптимальных значениях $B_{11} = 0.2225 1/\text{Å}$ и $B_{13} = 0.3720 1/\text{Å}$. Межплоскостные расстояния отражений определяются в этом случае соотношением: $d_{hkl} = 1 : (X^2 + B_{hk}^2)^{1/2}$, где X — текущая координата спектра по линейной шкале абсцисс.

При исследовании структур глинистой компоненты осадочных пород могут ставиться различные цели. Для количественного определения вероятностных параметров чередования слоев и межслоевых промежутков в каждой найденной смешанослойной фазе используют метод фитинга, основанный на теории цепей Маркова [Sakharov et al., 1999; Солотчина, 2009]. Но нас в данном случае интересует выявление самого факта наличия смешанослойных фаз, образование которых может быть связано с определенными этапами геологической истории. Они могут возникать в неравновесных системах в виде малых примесей.

Задача решается методом разностных спектров [Кринари и др., 2014], когда фиксируемые в линейной шкале кривые дифракции от воздушно-сухого препарата и после его насыщения этиленгликолем нормируются по амплитуде рефлекса фазы без лабильных пакетов, и второй спектр вычитается из первого. Процедура может выполняться с помощью стандартных пакетов программ рентгенографического анализа, например «toras». Тогда сохраняется только вклад в дифракцию от смешанослойных фаз с лабильными пакетами. На экспериментальной кривой они проявляются как локальные максимумы d_{\max} и минимумы d_{\min} , их положение почти не зависит от структуры исходных фаз и аппаратной функции. По расчетным моделям найдены и представлены в виде графиков зависимости их параметров при одной ($1\text{H}_2\text{O}$) или двух ($2\text{H}_2\text{O}$) сетках воды между 2:1 слоями от содержания компоненты слюды pM . Значения d_{\min} , d_{\max} и высот Lz «нулевой линии» позволяют выбрать для найденных смешанослойных фаз теоретические модели с учетом наличия в лабильных пакетах $1\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2\text{O}$. Тогда у структур с $R \geq 1$ прямая, опущенная на ось абсцисс из точки, равной d_{\min} , на зависимости $d_{\min} = f(pM)$, должна пересечь кривую $Lz = f(pM)$ на высоте, близкой Lz на теоретическом спектре. Точка с координатами d_{\min} и d_{\max} у структур с $R = 0$ расположена между кривыми $Lz = f(pM)$ для $1\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{O}$ [Кринари и др., 2014]. Рисунок 1 иллюстрирует примеры реализации названных построений у образцов с $R = 1$ и $R = 2$; такие же зависимости фаз с $R = 0$ и $R = 3$ даны в работе [Кринари и др., 2014].

МЕХАНИЗМЫ ИЛЛИТИЗАЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЛИТОГЕНЕЗА

При любом механизме иллитизации сметита, включая и образование фаз иллит—сметит, избыток поверхностной энергии системы реализуется в условиях изменения состава межслоевых промежутков, уменьшения объема и роста давления, что позволяет использовать для описания процесса тождество Гиббса—Дюгема в виде [Дерягин и др., 1987]:

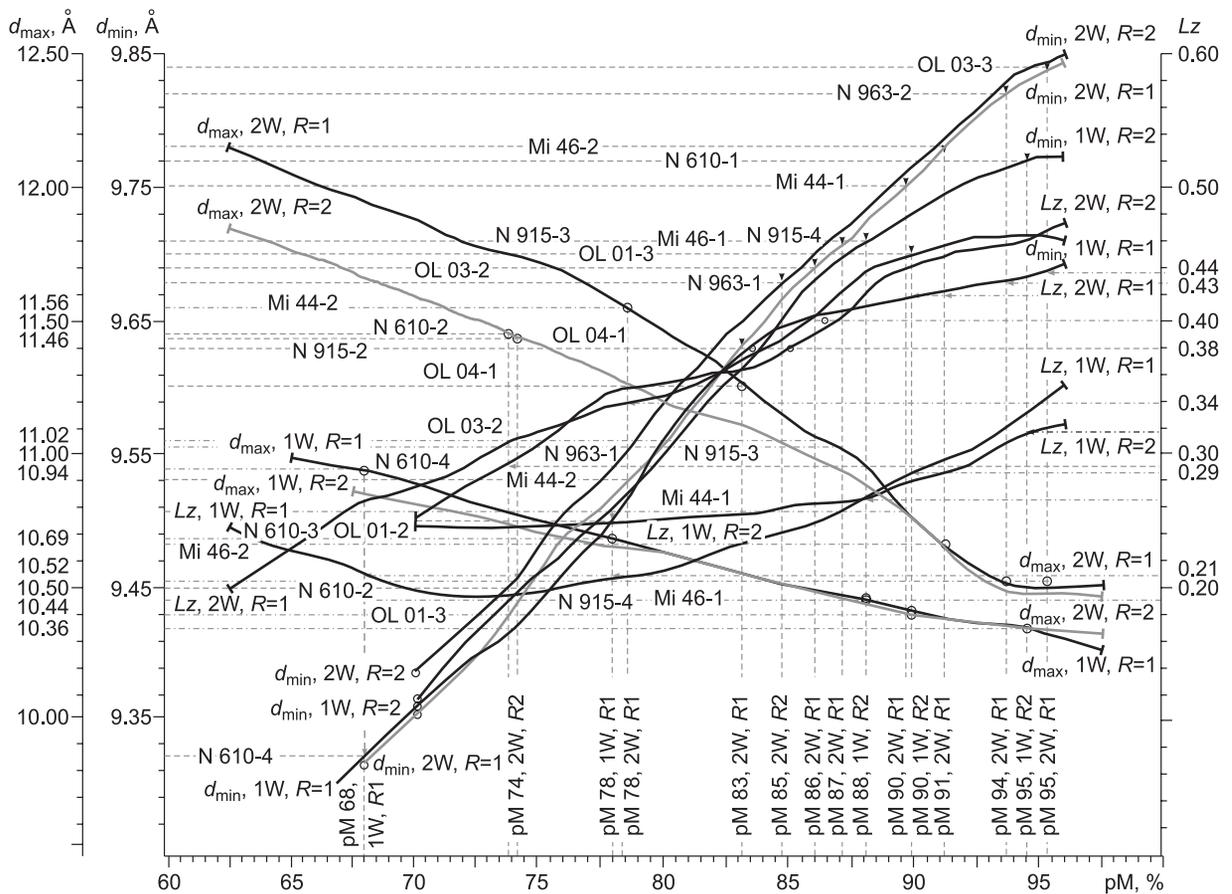


Рис. 1. Кривые изменений расчетных параметров смешанослойных структур с $R = 1$ и $R = 2$ при H_2O (1W) и $2\text{H}_2\text{O}$ (2W) в зависимости от содержания слюдяной компоненты (pM).

Пояснения см. в тексте. Обозначения образцов, упомянутых в тексте: OL 01 — Уренгойская площадь, скв. 6263, гл. 2776 м, пласт БУ9, нефтеносный алевролит; OL 03 — Уренгой, скв. 6279, гл. 2821 м, пласт БУ9, водоносный алевролит; Mi 46 — Когалымская площадь, пласт БС¹₁₁, скв. 1128, гл. 2862 м; алевролит нефтеносный; N 915 — Нивгальская площадь, скв. 2061, пласт БС8, гл. 2974 м, алевролит нефтеносный.

$$VdP = -A \cdot h \cdot d\Pi(h) + \sum_i n_i \cdot d\mu_i + A \cdot d\sigma. \quad (1)$$

Здесь μ_i — химический потенциал i -го компонента системы, n_i — число молей i -го компонента, V — средний объем частицы, претерпевающей трансформацию; A — поверхность частиц вторичной слюды, h — толщина лабильного промежутка в смешанослойных фазах, σ — плотность поверхностной энергии, P — давление, $\Pi(h)$ — величина расклинивающего давления в системе из 2:1 слоев.

После деления левой и правой частей уравнения (1) на V с учетом того, что $V/A = r$, где r — толщина частиц вторичной слюды, и последующего интегрирования можно записать полученное уравнение в виде:

$$P = -\xi \cdot \Pi(h) + RT \sum_i (C_i - C_i^{(0)}) + \frac{\alpha G b^2}{8\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{r}{\rho} \right)^2, \quad (2)$$

где $C_i^{(0)}$ и C_i — начальная и текущая концентрация i -го компонента, G — модуль сдвига, \mathbf{b} — вектор Бюргерса, ν — коэффициент Пуассона, α — поверхностная плотность дислокаций, ρ — величина, обратная объемной плотности дислокаций [Хирт, Лоте, 1972]. Параметр $\xi = (1/r) \cdot h$ отвечает за изменение вклада расклинивающего давления за счет частичной замены пакетов смектита на иллитовые в смешанослойных частицах.

Соотношение (2) позволяет оценить объемную плотность энергии, которая выделяется в ходе природной реализации каждого из механизмов. Максимальная величина энергетического вклада от работы сил расклинивающего давления составляет $\approx 2-3$ Дж/см³ [Чураев, 1990]. Очевидно, этого мало

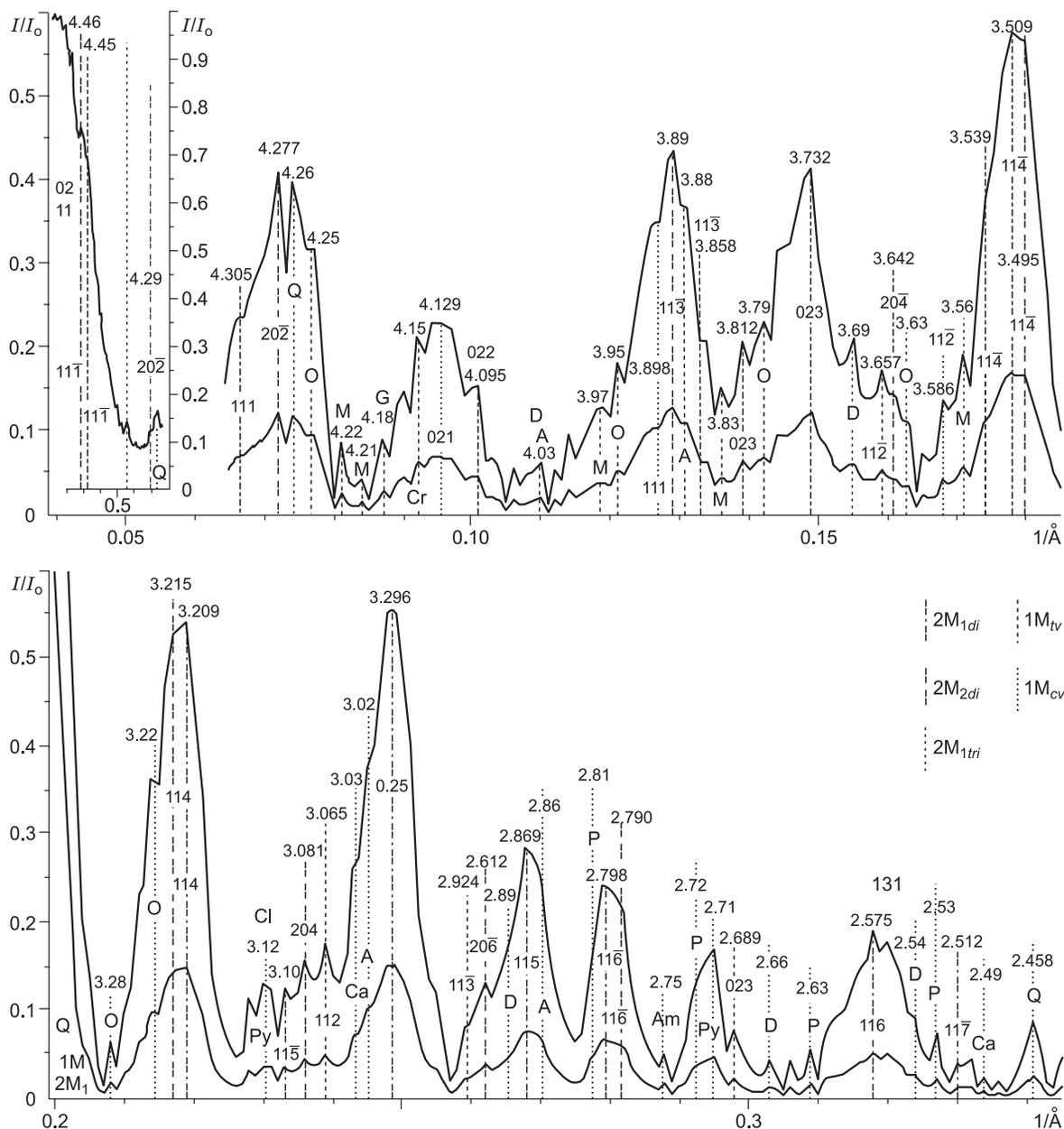


Рис. 2. Спектры сканирования зоны 11L—02L с пятикратным накоплением, р. Велуга, обр. О 80, переходная зона между T_1 и J_3 .

Линиями указаны экспериментальные значения рефлексов (\AA) и положения дифракционных максимумов для моделей политипов слюд $1M$, $2M_1$ и $2M_2$. М — микроклин, Q — кварц, D — доломит, P — апатит, G — гетит, Py — пирит, A — альбит, O — ортоклаз, Ca — кальцит, Am — амфибол, Cr — кристобалит.

На рисунке показаны два графика, представляющих собой наложение двух дифрактограмм, на которых выделены различные политипы $2M_{1di}$, $2M_{2di}$, $2M_{1tri}$, $1M_{tv}$, $1M_{cv}$. Верхний график соответствует части обратного спектра от 0.05 до 0.20, нижний — от 0.2 до 0.4. Врезка показывает поведение дифрактограмм ниже точки 0.05. Нижние индексы означают: *di* — диоктаэдрический, *tri* — триоктаэдрический, *tv* — трансвакансия, *cv* — цисвакансия. Подчеркивание сверху в соответствии с принятым в кристаллографии правилом обозначает минус перед соответствующей цифрой.

для реализации трансформационных процессов, но достаточно, чтобы обеспечить структурно зависящие развороты 2:1 слоев за счет изменения состава межслоевых промежутков смектита, при которых ориентация соседних сеток базальных кислородов будет отвечать тригональной антипризме. Оценка энергетического вклада процесса дает 8—15 Дж/см³ [Khranchenkov, 2008], что близко внутренней энергии иллитов (~12—25 Дж/см³) и обеспечивает возможность прямого перехода смектита в иллит без образования смешанослойных фаз, при снижении общей доли компонент смектита в системе [Кричари, Храменков, 2005]. Реализация этого механизма требует присутствия в растворе ионов K^{1+} , Al^{3+} , источ-

ником которых становятся продукты биохимического разложения КПШ в условиях окисления УВ в нефтеносных пластах [Кринари и др., 2005]. Зона реакции приурочена к области смены знака Eh в неконсолидированном осадке, где удаление воды из пакетов смектита будет физически неизбежным [Кринари, Храмченков, 2005].

Упорядочение последовательности из 2:1 слоев в ходе прямой иллитизации задает только скорость смены знака Eh, но не *PT*-параметры системы. Поэтому спектры зоны 11L—02L могут фиксировать отражения любых политипов слюд, в том числе и 2M₂, который обычно приурочен к высокобарическим обстановкам. Но главный вклад в спектр дает полоса двумерной дифракции 11—02 (рис. 2).

С погружением осадка роль биохимического фактора снижается и главной причиной упорядочения структур вторичных слюд становится рост температур. Сначала в породе исчезает наименее устойчивый политип 2M₂, но система почти отвечает смеси политипов 2M₁ и 1M, положение и соотношение их амплитуд близки к расчетным. Следовательно, на этом этапе не происходит существенных изменений структуры самих 2:1 слоев в их последовательностях (рис. 3, а).

С плавным нарастанием *PT*-параметров и концентрации раствора структура совокупности 2:1 слоев, включая 2M₁ и 1M политипы слюд, должна стремиться к снижению энтропии твердой фазы за счет роста ее 3D упорядоченности, что непосредственно не связано с полной энергией системы, так как ее объем может сохраняться постоянным. По теореме решеточных сумм Белова, совместимость исходно различных структур достигается, если возникают общие для них узлы обратной решетки [Дриц, Сахаров, 1976]. Для слюд возможны совпадения некоторых плоских сеток политипов 1M и 2M₁ [Velde, Meunier, 2008], что достигается перераспределением цис- и трансвакансий, меняющих межслоевой сдвиг за счет изменения угла β [Zviagina et al., 2007]. Трансформацию смектита в иллит с частичной заменой состава слоя сопровождает сокращение размеров ячейки. При этом транссетки 13L политипа 2M₁ могут совпасть с сетками 13(L-2) цисструктуры 1M_{ci}, что отвечает повороту 2M₁ ячейки на 60° к 1M. Тогда некоторые транссетки 13L политипа 2M₁ и 13(L-2) политипа 1M_{tr} могут создать 3D смешанослойность. На спектрах зоны 13L—20L это приводит к усилению и смещению 2M₁ рефлексов 13L, оказывая слабое влияния на максимумы 13L [Кринари, Храмченков, 2008], как видно из рис. 3, б. С увеличением глубины, или у менее проницаемых пород, соседние максимумы 1M и 2M₁ политипов сливаются в общую полосу (см. рис. 3, в).

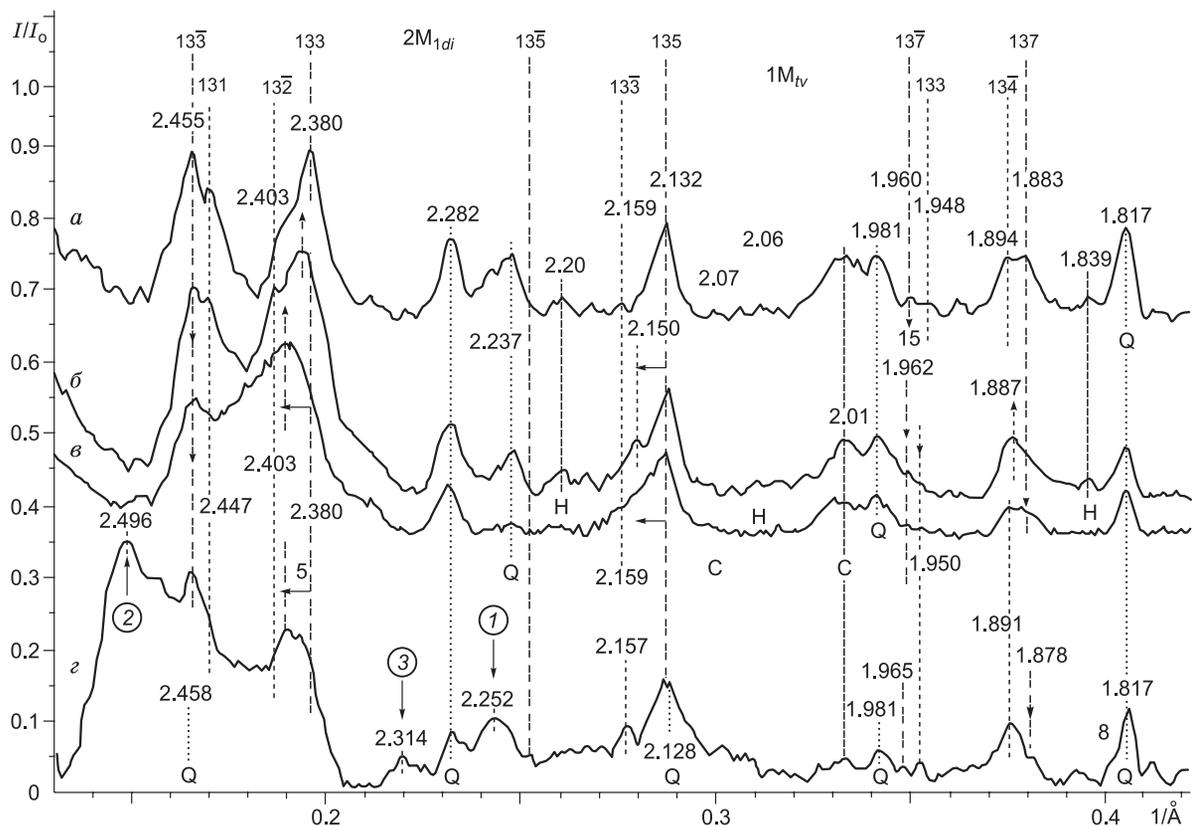


Рис. 3. Спектр сканирования зоны 13L—20L образцов:

а — Lb 10, Кама, P₂kz₃; б — Lm 23, устье Камы, P₂tat₁; в — Mu 15, Холмовская площадь, скв. 31015, гл. 1806 м, пласт Д₀; з — Mi 46 (см. рис. 1). Пояснения см. в тексте.

С ростом давления, когда источник энергии за счет разворота слоев иссякает, основным механизмом иллитизации становится дислокационный рост, при котором 1M и 2M₁ полилиты не могут создавать общую структуру и проявляются в виде самостоятельных отражений, при этом снижается вклад эффектов от сохранившихся 3D смешанослойных фаз, что подтверждает рис. 3, з.

Появление спиралей из 2:1 слоев слюды требует кроме энергетических затрат определенного количества в системе ионов K¹⁺, Al³⁺. При неизбежном наступлении дефицита одного из них образование непрерывного 2:1 винтового слоя может продолжаться за счет сохранения между витками лабильных одиночных межслоевых промежутков. Возникнут однородные в плоскости a₀b₀ смешанослойные структуры с R = 1 или R = 2, у которых дислокационные спирали всегда имеют 3D упорядоченность. Ее сохранят и смешанослойные фазы с R = 1 или R = 2, если лабильные межслоевые промежутки гомогенизированы присутствием либо одной (толщина пакета 12.6 Å), либо двух (14.6 Å) сеток H₂O. При соотношении компонент, близких вполне упорядоченной структуре, они должны проявиться рефлексами 3D дифракции. На спектре зоны 13L—20L обр. Мi 46 (см. рис. 3, з) видны рефлексы от 1M и 2M₁ полилитов, т. е. дислокации снижают эффект 3D смешанослойности в каждом из блоков. Кроме них, появляются еще три дифракционных максимума, которым не соответствуют никакие отражения от названных слюд. Если спирали винтовых дислокаций только растянуты по оси c* за счет наличия между 2:1 слоями сеток из 1H₂O либо 2H₂O при относительном сохранении взаимной азимутальной ориентации 2:1 слоев, то возникнут структуры, задаваемые тем или иным полилитом слюд. Аналогичный эффект наблюдался при насыщении упорядоченного каолинита диметилсульфоксидом, где 3D структуру в большей степени задает условие непрерывности спирали, а не взаимодействие слоев с органическими молекулами [Галимова и др., 1990]. Используя известный, уже применявшийся ранее формализм [Кричари, Храмченков, 2008], можно показать, что максимум 1 с d = 2.252 Å (см. рис. 3) представляет дифракцию от плоских сеток 135 полилиты 2M₁, когда за каждым вторым слоем (R = 1) локализована сетка из 2H₂O. Узел 135 обратной решетки смещен вдоль оси текстуры (c*) с 0.05006 до 0.04065 1/Å, что отвечает изменению величины d₀₀₁ с 19.98 до 24.60 Å. Те же построения для максимума 2 с d = 2.497 Å дают отражение 133 полилиты 2M₁, где сетки 1H₂O разделяют сдвоенные слои слюды (R = 2). Тогда значения d₀₀₁ возрастают до 32.72 Å. Возможно, в тот же максимум дает вклад и структура с 2H₂O при R = 2. Максимум 3, скорее всего, создает 3D структура вермикулита диоктаэдрического с d₀₀₁ = 12.6 Å, для которого винтовая спираль из 2:1 слоев аналогична формирующей полилит 1M, а его отражение 133 является самым интенсивным в данной части спектра. Такие фазы, возможно, тоже обладающие трехмерной упорядоченностью, были описаны ранее [Sakharov et al., 1999].

Объем частиц, участвующих в трехмерной дифракции при съемке образца «на просвет» будет намного больше, чем при регистрации базальных отражений. Поэтому возможности метода сканирования обратного пространства текстур для выявления упорядоченных фаз с R = 1 и R = 2 выше, чем при регистрации 00L рефлексов, которые для обр. Мi 46 никаких сверхпериодных рефлексов не выявили. Прежде

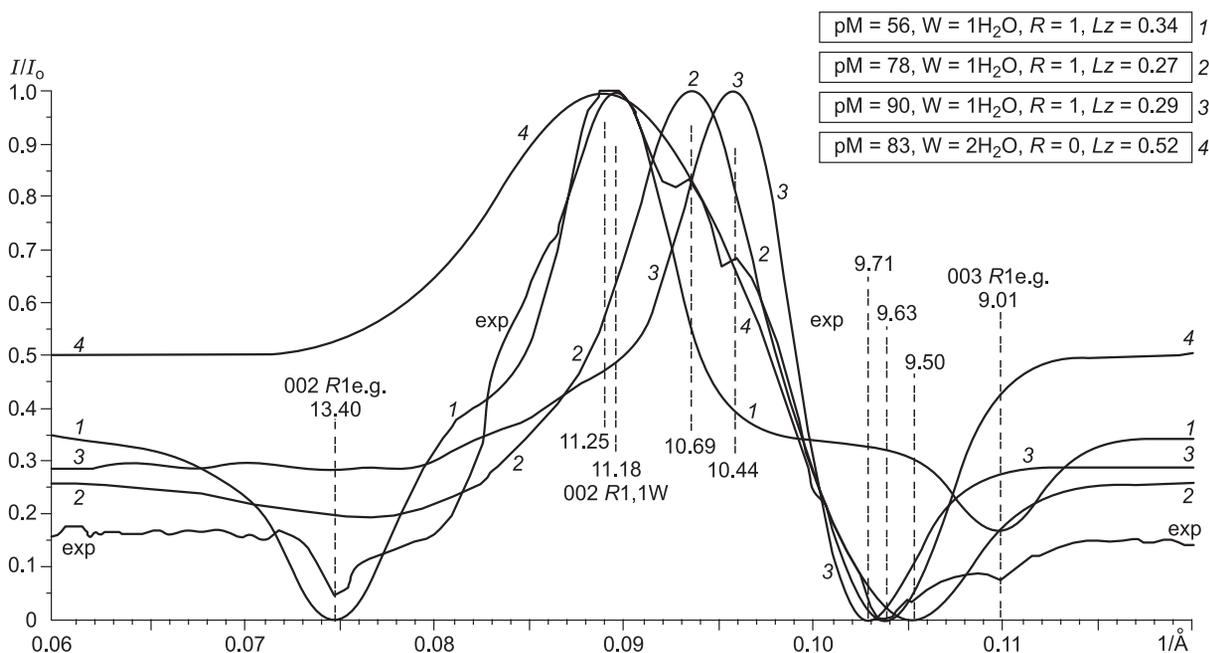


Рис. 4. Разностный спектр образца с ректоритом OL 01 (см. рис. 1).

е.д. — этиленгликоль, exp — экспериментальный спектр.

всего потому, что базальная дифракция от слюды и хлорита, сводящаяся к нулю в ходе вычитания, на порядки выше интенсивности сверхпериодных отражений, которые только и представляют здесь интерес.

Если на разностном спектре от вполне упорядоченных структур с $R = 1$ или $R = 2$ отражений иных минералов нет, он должен содержать локальные максимумы от воздушно-сухого образца и локальные минимумы от образца, насыщенного этиленгликолем, соответствующие сверхпериодным отражениям. В работе [Рахматулина, Кринари, 2013] приводился пример 00L дифракции от образца с фазой Наректорита, демонстрирующей серию сверхпериодных отражений при концентрации слюдяной компоненты $pM = 0.56$ (обр. OL 01). Рис. 4 показывает локальные минимумы от насыщенного этиленгликолем ректорита (002, 003) и локальный максимум 002 от его воздушно-сухого состояния. Кроме того, спектр содержит локальные экстремумы от фаз с $R = 1$ и содержанием pM много больше 50 % ($pM = 0.78; 0.90$) а также фазы с $R = 0$ и $pM = 0.83$. У близкого образца (OL 03), водоносного алевролита, отражений ректорита нет, а разностный спектр фиксирует фазы с $R = 1$ при $pM = 0.86$ и $pM = 0.95$, что подтверждает возможность совместного существования структурно близких фаз с различными значениями pM . Аналогично на разностном спектре обр. Mi 46 присутствуют почти предельно упорядоченные смешанослойные структуры, включая выявленные сканированием его зоны 13L—20L (см. рис. 3, з). Видны локальные экстремумы сверхпериодных отражений разных порядков фаз с $R = 1$ и $R = 2$, содержащих либо сетки $1H_2O$, либо сетки из $2H_2O$ в лабильных межслоевых промежутках. Кроме того, присутствуют фазы $R = 1$ и $R = 2$ со значениями pM много больше, чем для вполне упорядоченных структур (рис. 5). Предлагаемый механизм не создает ограничений на соотношение компонент для фаз с $R = 1$ и $R = 2$. Фиксация K^{1+} лабильными промежутками возможна и после образования спирали, повышая тем величину pM и общее число фаз с различными pM . Действительно, в изученных образцах не выявлено фаз с $R = 1$ и $pM < 0.5$ или $R = 2$ при $pM < 0.66$. Скорее всего, это обстоятельство и затрудняет, кроме низкой концентрации в объекте, диагностику фаз с $R = 1$ и $R = 2$ по картинам базальной дифракции [Šrodoň, 1980], так как амплитуда отражений от сверхпериодов с увеличением pM быстро снижается и смещается их положение.

Реализация дислокационного механизма роста [Хирт, Лоте, 1972], который может снимать механические напряжения, идет путем частичного растворения с одновременной кристаллизацией, причем в процесс вовлекаются любые слои и их последовательности. Представим зависимость плотности поверхностной энергии в (1) от размера частиц в виде:

$$d\sigma = (d\sigma / dr) dr. \quad (3)$$

Для члена $A \cdot (d\sigma / dr)$ его выражение через плотность энергии дислокаций имеет вид:

$$A \cdot \frac{d\sigma}{dr} = \frac{A\alpha Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{\rho}. \quad (4)$$

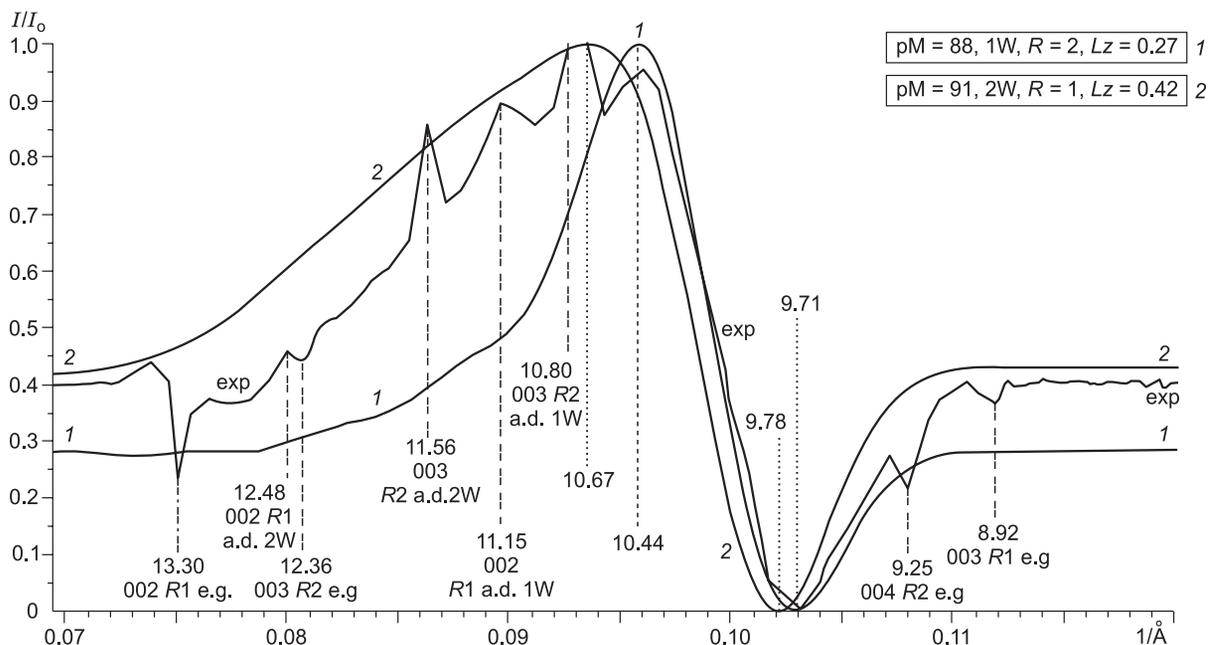


Рис. 5. Разностный спектр обр. Mi 46 (см. рис. 1, 3).

a.d. — воздушно-сухой.

Подставляя значения $G = 1.5 \cdot 10^9$ Па, $\nu = 0.2$, находим величину энергетического вклада за счет дислокационного механизма. В зависимости от величины вектора Бюргерса она оценивается как 10—16 Дж/см³. Обращает на себя внимание довольно близкое совпадение энергетических вкладов второго и третьего механизмов. Следовательно, в системе, где идут трансформационные процессы, возможно совместное существование структур, созданных обоими механизмами утилизации избыточной энергии системы в целом.

Для порядка чередования слоев I:S:I:S смешанослойной фазы с характерной общей толщиной пакета 2.5 нм энергия, подсчитанная по формуле (2), составит 10 Дж/см³, а для последовательности I:I:S:I:I:S с общей толщиной пакета 3.5 нм она равна 16 Дж/см³. Путем расчетов по уравнению (2) можно оценить и толщину пакета r_c для упорядоченной смешанослойной фазы с $R = 1$ или $R = 2$, отвечающую точке минимума энергии всей системы в единице объема. Они находятся из соотношений:

$$r_c = \sqrt{7A} / (4\sqrt{3\pi\beta}), \quad \beta = A / (12\pi h^2) + \alpha. \quad (5)$$

Здесь α — удельная энергия системы, приобретаемая при формировании частиц слюды за счет замены межслоевых катионов на калий, A — постоянная Гамакера, h — толщина сетки межслоевой воды.

Если наличие дислокаций можно не учитывать, расчет, выполненный в соответствии с [Дерягин и др., 1987], приводит для r_c к значению 2.2 нм. Когда энергетический вклад дислокаций учитывается, аналогичный анализ дает два значения для r_c — 2.2 нм и 3.2 нм, отвечающие структурам фаз с $R = 1$ и $R = 2$, соответственно. Приведенные различия у этих параметров существенны, но не критичны для совместного существования обоих структур в одном объекте, что видно на рис. 5. Разностные спектры часто включают дифракцию от фаз с $R = 0$, создающую основу кривой, а на нее наложены локальные экстремумы фаз с $R \geq 1$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Ранее предлагалось использовать состав смешанослойных фаз иллит—сметит как геотермометр [Huang et al., 1993]. Но в осадочных породах могут реализоваться несколько разных по природе механизмов иллитизации. Поэтому зависимости концентрации компоненты сметита (pS) от температуры (или глубины) не могут быть одинаковыми для различных объектов и должны последовательно менять свою форму с погружением породы. Иллюстрацией служат кривые зависимостей $pS = f(T)$ для двух районов Северного моря (рис. 6), заимствованные из работы [Środoń, Eberl, 1984]. На них можно выделить три разных по форме участка. При ведущем вкладе прямой низкотемпературной иллитизации происходит только смещение кривых $pS = f(T)$ по оси абсцисс на величину, задаваемую главным образом активностью биоценоза, а не температурой. Затем виден плавный переход к относительно прямолинейным участкам, отвечающим процессу трансформации фаз сметит—иллит через рост доли компонента слюды. При увеличении глубины, с началом роста винтовых дислокаций, наблюдается новый плавный перегиб кривой $pS = f(T)$, которая меняет свой угол наклона.

Структуру смешанослойной фазы иллит—сметит можно использовать как геотермометр, если истинная температура некоего участка разреза известна из другого источника. В практическом плане более ценным может быть выявление зон дополнительного разогрева пород за счет биохимического окисления нефти или локального внедрения вод из глубоких горизонтов, что иногда имеет место в нефтеносных толщах. Разброс локальных значений pS с глубиной при детальном изучении разреза [Lanson et al., 2009] может быть связан с вариациями вклада в расклинивающее давление за счет изменения горного давления на частицы глин, влияющего на способность слоев к развороту, т. е. с изменением пористости.

Структура упорядоченных смешанослойных иллит—сметитов должна зависеть от температуры. Как общая тенденция, вместе с увеличением общего числа фаз с $R = 1$ наблюдается появление структур с $R = 2$ с ростом глубины для одной скважины. Присутствие не более

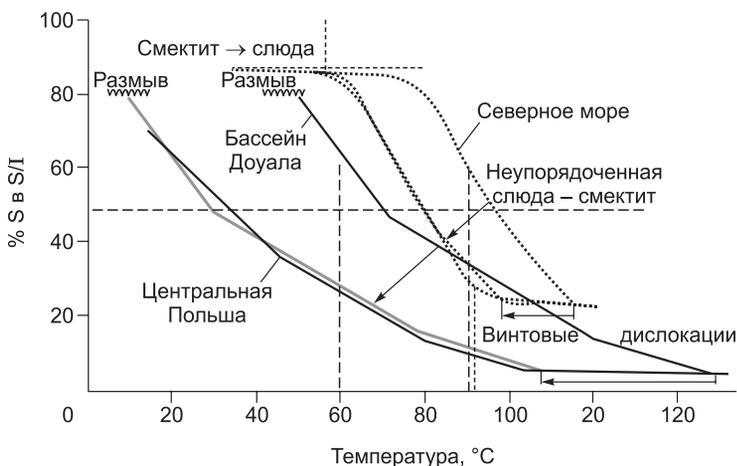


Рис. 6. Фрагмент рисунка из работы [Środoń, Eberl, 1984].

Пунктирными линиями указаны зоны с преобладанием одного из трех механизмов иллитизации.

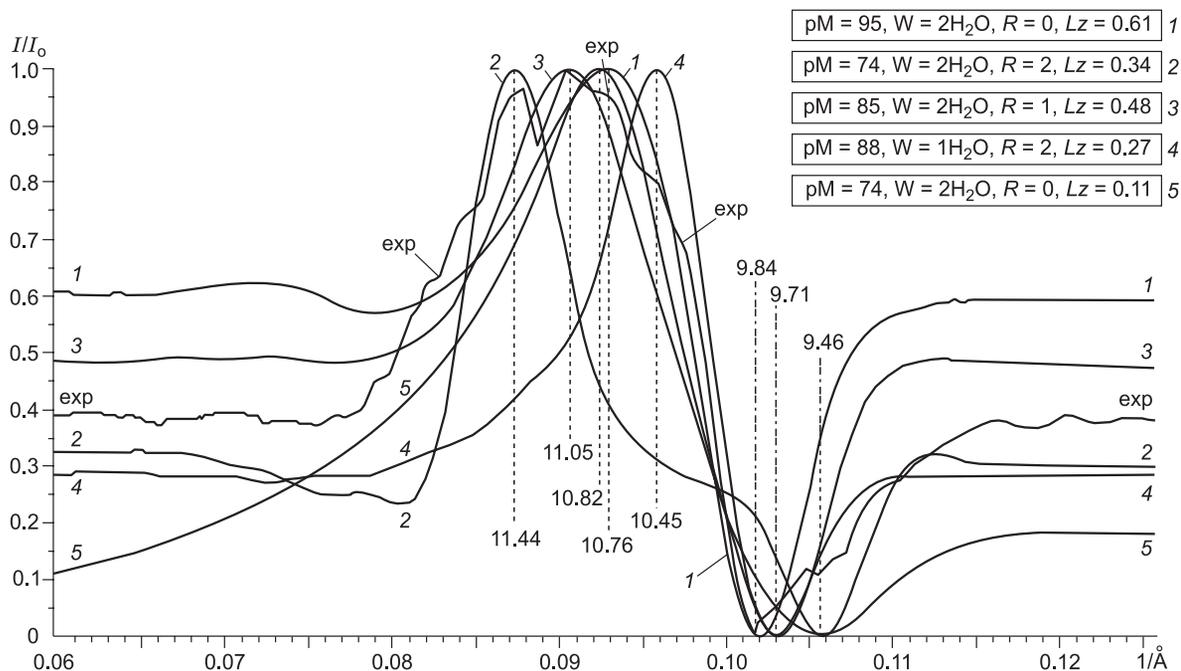


Рис. 7. Разностный спектр образца N 915 (см. рис. 1).

двух фаз только с $R = 1$ фиксировалось обычно в разведочных скважинах либо в исходно водоносных пластах, где не могло происходить двухфазной фильтрации. Напротив, совместное наличие структур с $R = 1$ и с $R = 2$ наблюдалось в продуктивных пластах или сериях пластов, вовлеченных в разработку, что позволяет предположить участие в образовании явлений перколяции [Hunt, Ewing, 2009]. Если в ходе двухфазной фильтрации вода и нефть перемещаются по не связанным между собой локальным каналам, то параметры среды для них могут оказаться различными. При подтверждении факта на большем числе объектов его можно применить для оценки участия в разработке серии одновременно вскрытых нефтеносных пластов. На рис. 7 приведены разностные спектры обр. N 915. Видны две фазы с $R = 2$ и одна с $R = 1$ при различном количестве сеток H_2O и значений pM . Кроме них здесь отмечаются более широкие экстремумы от фаз с $R = 0$ при $pM = 74$ и $pM = 95$ %. Последняя, наверное, отвечает завершению процесса трансформации смектита в иллит, представляя собой почти мономинеральную слюду (а не иллит) при наличии редких лабильных межслоевых промежутков по границам блоков.

На основе предложенных механизмов иллитизации последние два из них могут быть достаточно просто реализованы для применения в промышленных технологиях. Известны способы получения композиционных материалов на основе слюд, диспергированных механическим путем. Их удельная поверхность на порядок ниже, чем у продукта, в основном представленного наночастицами смешанослойных фаз с $R = 1$ или с $R = 2$. Можно подобрать мономер, не только взаимодействующий с поверхностью наночастиц, но и проникающий между 2:1 слоями в лабильные промежутки. Механические свойства этого композита после полимеризации должны в значительной степени задавать спирали из силикатных слоев, разрыв которых потребует намного больше усилий, чем отрыв цепей из органических молекул от поверхности минерала.

Наряду с прямой трансформацией смектита в иллит, искусственной или природной, результатом которой будет формирование вторичных слюд с блочной структурой, может иметь место и обратный процесс, химический либо биохимический по своей природе, сопровождающийся появлением больших механических напряжений. В природных объектах с низкой открытой пористостью такой процесс вызывает смятие промысловой арматуры и появление вторичных трещин [Криhari, 2014].

В терригенных коллекторах это явление ведет к разрыву частиц вторичных слюд на совокупность одиночных наночастиц с высоким зарядом поверхности. Реализация явлений, происходящих при закачке в коллектор нефти опресненных вод, резко снижает его фильтрационную способность в результате образования обратного электроосмотического потока [Криhari, Храменков, 2011]. Показано, что при концентрации наночастиц 0.1 % объема скелета породы, практически не снижающей пористости коллектора, их содержания $N \approx 7 \cdot 10^{18}/m^3$, с базальной поверхностью $S = 44 \cdot 10^{22} \text{ nm}^2$ и не скомпенсированным зарядом $Q = 2.8 \cdot 10^5 \text{ Кл}/m^3$ уменьшение концентрации пластового раствора до 90 г/л, т. е. плотности

1.09 г/л., нацело блокирует фильтрацию, что, действительно, всегда происходит на промысловых объектах Ромашкино [Кринари, Храмченков, 2011]. При этом зона реакции опережает фронт заводнения на ≈ 10 м [Кринари и др., 2013].

Известен целый ряд реагентов для ликвидации прорыва нагнетаемых вод по локальному участку продуктивного пласта [Муслимов, 2003]. Но каждый из них, необратимо меняя пористость коллектора, не позволяет привести его в исходное состояние. В присутствии наночастиц слюды, фиксируемой неоднородностями поровых каналов, фильтрацию задает в значительной мере соленость пластовых вод, которую можно регулировать. Электроосмотические экраны, создаваемые потоком опресненных вод, сжимают его по вертикали, потом расщепляют на ряд отдельных рукавов с возможным сохранением целиков. Эти экраны смещаются за счет применения технологий управления потоками [Муслимов, 2003], возможности которых существенно возрастают, если на отдельных участках пласта может быть восстановлена исходная фильтрация. Блокировать прорыв нагнетаемых вод путем создания электроосмотических экранов можно в любых терригенных коллекторах, независимо от наличия в их минеральном составе вторичных слюд.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-11-10015).

ЛИТЕРАТУРА

Галимова С.Е., Кринари Г.А., Морозов В.П. Кинетическая модель процесса интеркаляции и реальная структура межслоевого пространства каолинитовых кристаллов // Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 1990, с. 30—51.

Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М., Наука, 1987, 398 с.

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М., Наука, 1976, 256 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 295).

Звягин Б.Б., Кринари Г.А. Геометрические особенности и принципы регистрации дифракционных картин текстурированных объектов // Кристаллография, 1989, т. 34, № 2, с. 288—291.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Низкотемпературная иллитизация смектита как биокосный процесс // ДАН, 2005, т. 403, № 5, с. 664—669.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Трехмерная структура вторичных слюд осадочных пород: особенности и механизмы формирования // ДАН, 2008, т. 423, № 4, с. 524

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Обратная трансформация вторичный слюд осадочных пород: механизмы и приложения // ДАН, 2011, т. 436, № 5, с. 674—679.

Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г. Биогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения // Зап. РМО, 2005, № 1, с. 18—32.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г., Рахматулина Ю.Ш. Механизмы обратной трансформации вторичных слюд по изменениям структуры фаз иллит—смектит // ДАН, 2013, т. 452, № 4, с. 431—437.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г., Рахматулина Ю.Ш. Изменения структур смешанослойных фаз иллит—смектит в процессах обводнения терригенных коллекторов нефти // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (7), с. 1153—1167.

Муслимов Р.Х. Современные методы управления разработкой нефтяных месторождений с применением заводнения. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 2003, 596 с.

Рахматулина Ю.Ш., Кринари Г.А. Роль механизмов образования вторичных слюд на характер структурных фаз иллит—смектит при обводнении коллекторов // Георесурсы, 2013, № 3 (53), с. 27—30.

Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 234 с.

Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных *PT*-параметрах. Л., Наука, 1983, 151 с.

Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М., Атомиздат, 1972, 599 с.

Чураев Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М., Химия, 1990, 272 с.

Dong H., Peacor D., Freed R. Phase relations among smectite, R1 illite-smectite, and illite // Amer. Miner., 1997, v. 82, p. 379—391.

Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A., Jakobsen H.J., Fallick A.E., Salyn A.L., Dainyak L.G., Zviagina B.B., Barfod D.N., Formation and transformation of mixed-layer minerals by Tertiary intrusives in Cretaceous mudstones, West Greenland // Clays Clay Miner., 2007, v. 55, p. 260—283.

Dudek T., Środoń J., Eberl D.D., Elsass F., Uhlik P. Thickness distribution of illite crystals in shales. XRD, HRTEM measurements // Clays Clay Miner., 2002, v. 50, p. 85—91.

Huang W., Longo J., Peyeur D. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer // Clays Clay Miner., 1993, v. 41, p. 162—177.

Hunt A., Ewing R. Percolation theory for flow in porous media. Lect. Notes Phys. 771. Berlin-Heidelberg, Springer, 2009, 320 p.

Khramchenkov M.G. Fan-shaped model of clay swelling process // Thermo-hydromechanical and chemical coupling in geomaterials and applications. France, Polytech-Lille, 2008, p. 297—304.

Lanson B., Sakharov B.A., Claret F., Drits V.A. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: a reappraisal of *X*-ray diffraction results using the multi-specimen method // Amer. J. Sci., 2009, v. 309, p. 476—516.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen *X*-ray profile fitting // Clays Clay Miner., 1999, v. 47, № 5, p. 555—566.

Šrodoň J. Precise identification of illite/smectite interstratifications by *X*-ray powder diffraction // Clays Clay Minerals, 1980, v. 28, p. 401—411.

Šrodoň J., Eberl D. Illite // Micas / Ed. S.W. Bailey. Rev. Miner. Mineralogical Society of America, 1984, v. 13, p. 495—544.

Šrodoň J., Eberl D., Drits V.A. Evolution of fundamental particle-size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism // Clays Clay Miner., 2000, v. 48, № 4, p. 446—458.

Velde B., Meunier A. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 2008, 405 p.

Zviagina B.B., Sakharov B.A., Drits V.A. *X*-ray diffraction criteria for the identification of trans- and cis-vacant varieties of dioctahedral micas // Clays Clay Miner., 2007, v. 55, № 5, p. 467—480.

*Рекомендована к печати 2 ноября 2017 г.
Н.В. Сенниковым*

*Поступила в редакцию
23 июня 2017 г.*