

ГБОУ ВПО МО «Международный университет природы,
общества и человека «Дубна»



Разработка и гидродинамическое моделирование
нефтяных и газовых месторождений

Лабораторные методы исследования горных пород

Дубна

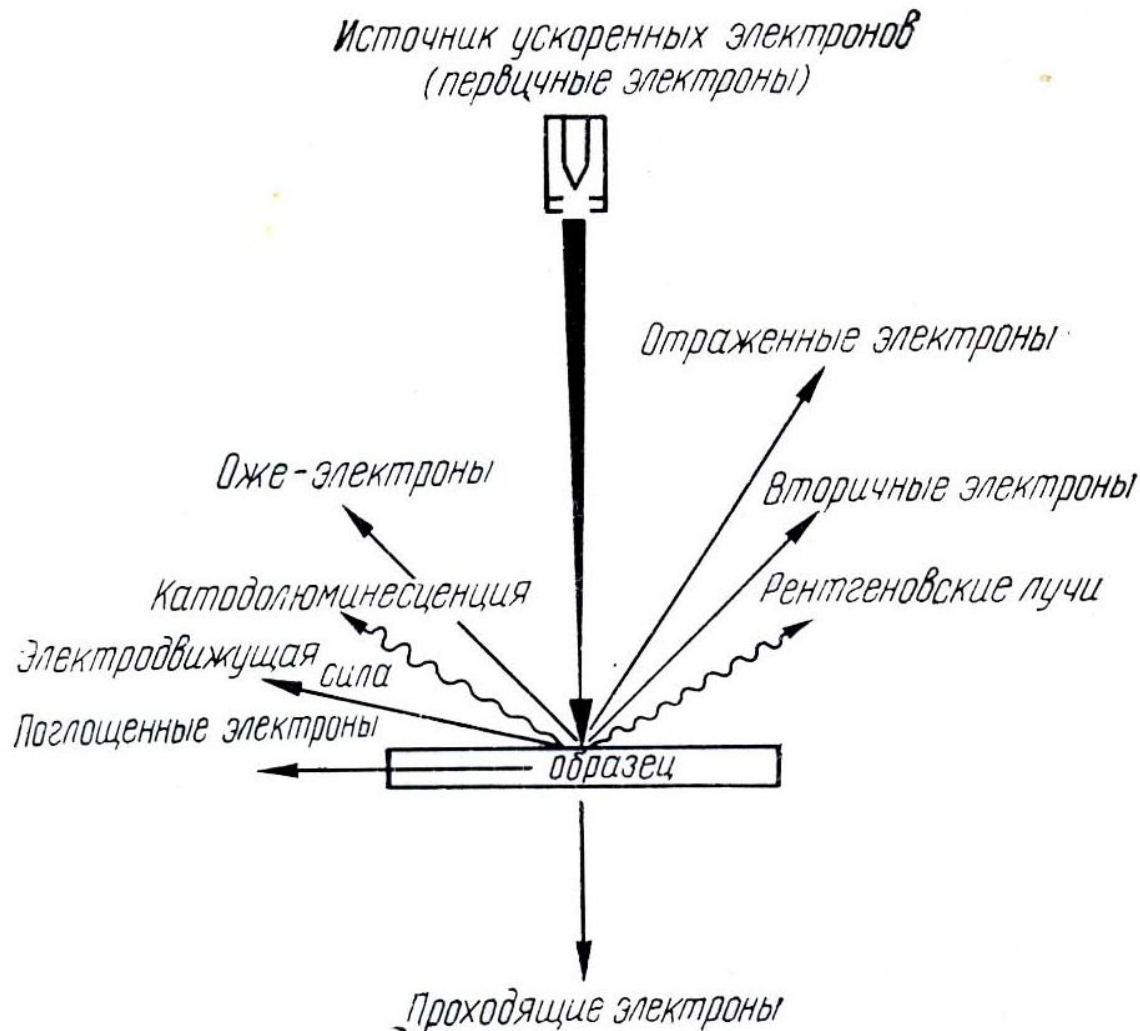
д.т.н. Якушина Ольга Александровна

Лабораторные методы исследования горных пород

Планирование исследований

- Постановка *задачи* исследования: *какой объект* (вид МС) и с какой *целью* исследуем
- Определение параметров, которые должны получить в результате исследования
- Выделение факторов, оказывающих существенное влияние на исследуемый объект
- Определяем необходимый *набор* лабораторных методов исследования; какой анализ проводим - качественный или количественный; необходимый класс точности работ и *последовательность* испытаний;
Получение экспериментальных данных (достоверность, погрешность), контроль за ходом эксперимента
- Обработка данных, получение характеристик, интерпретация результатов
- Оформление результатов исследований (в виде протокола испытаний, отчета об исследовании), выводы, прогноз свойств, качества геовещества

Физические методы исследования. Электронно-зондовые приборы



Основные сигналы, получаемые при взаимодействии
пучка электронов с веществом

Электронный парамагнитный резонанс



Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс

Магнитные свойства веществ

$$M = \chi \cdot H,$$

где H – внешнее магнитное поле, M – магнитный момент вещества (намагниченность), χ – магнитная восприимчивость.

Диамагнетики: $\chi < 0$ – намагниченность против поля;

парамагнетики: $\chi > 0$ ($\sim 10^{-5}$) -намагниченность по полю;

ферромагнетики: $\chi > 0$ ($\sim 10^2$) -намагниченность по полю

Методы изучения магнитных свойств

Метод магнитометрии используется для изучения диамагнетиков, парамагнетиков и ферромагнетиков.

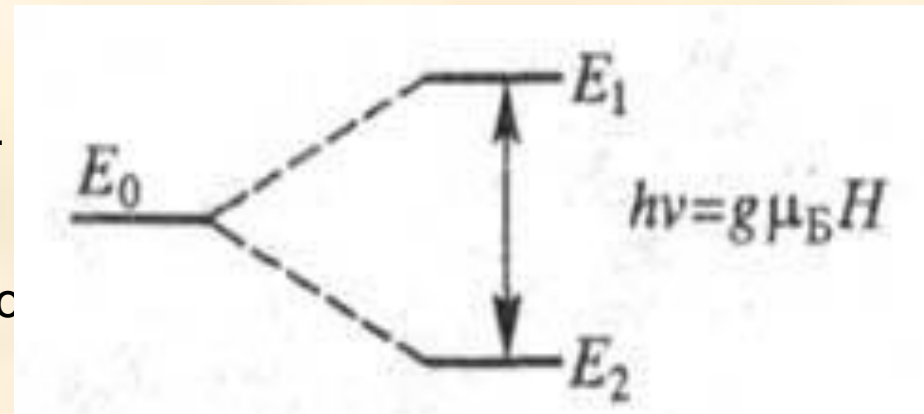
Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) предназначен для изучения диамагнетиков.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — спектроскопический метод изучения вещества, открытый *Завойским Евгением Константиновичем* в Казанском государственном университете. Метод занесен в Государственный реестр научных открытий СССР как научное открытие № 85 с приоритетом от 12 июля 1944 года

Электронный парамагнитный резонанс.

Физика явления

Магнитные моменты атомов **M** связаны с **неспаренными электронами** на внешних оболочках. Если такой электрон один, то атом характеризуется спином $S=1/2$. В отсутствие постоянного магнитного поля **H** магнитный момент неспаренного электрона может быть направлен произвольно. При наложении поля **H** для него возможны два положения – **вдоль** ($MS=-1/2$) **и против** ($MS=1/2$) магнитного поля. Воздействие поля СВЧ с частотой ν может приводить к переходу электрона с одного уровня на другой.



Электронный парамагнитный резонанс

Тонкая структура спектров ЭПР

Тонкая структура возникает в спектрах ЭПР парамагнитных центров, содержащих более одного неспаренного электрона ($S > 1/2$). В частности для центра с $S = 3/2$ при наложении поля H образуются $2S + 1 = 4$ подуровня ($MS = -3/2, -1/2, 1/2$ и $3/2$).

За счет неоднородности кристаллического поля интервалы между подуровнями спиновой системы оказываются разными. В результате этого поглощение электромагнитного излучения происходит при различных значениях поля H , что приводит к появлению в спектре ЭПР **трех** резонансных линий.

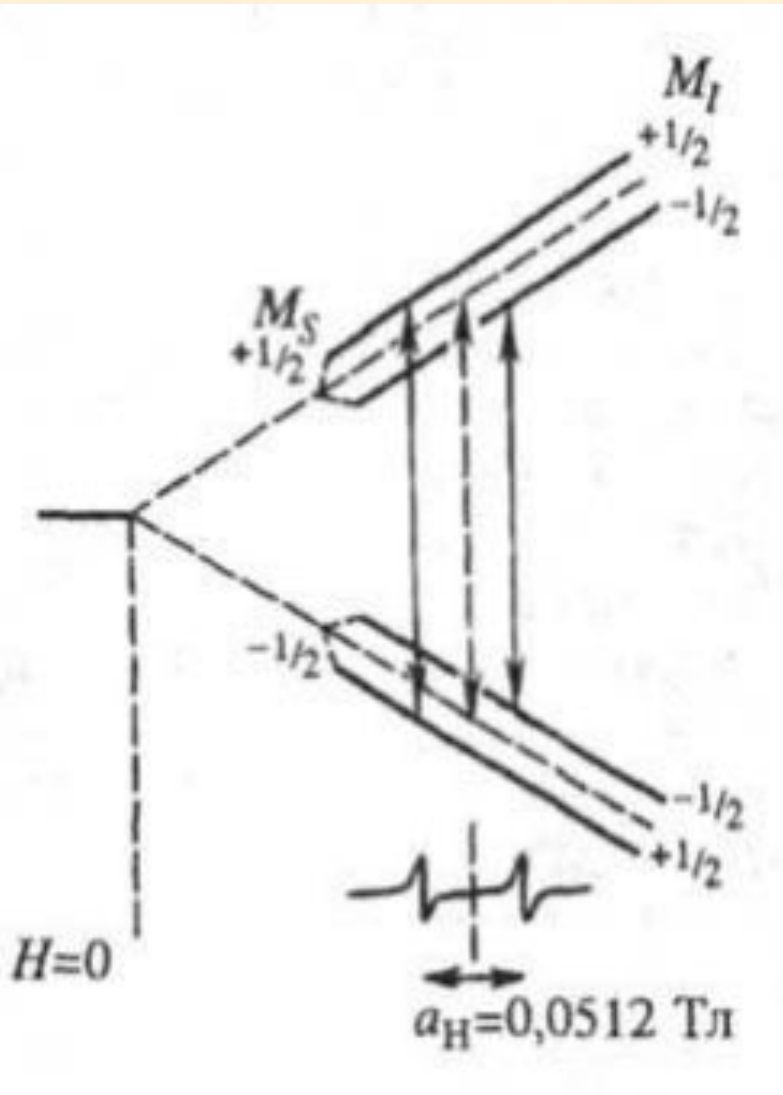
Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Сверхтонкая структура спектров ЭПР возникает в результате влияния внутрикристаллического магнитного поля.

В общем виде при наличии СТВ неспаренного электрона с ядром, обладающим спином I , линия поглощения ЭПР расщепляется на **$(2I + 1)$** компонент СТС равной интенсивности.

Электронный парамагнитный резонанс

Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) электрона с магнитным полем протона ($I=1/2$) в кристалле



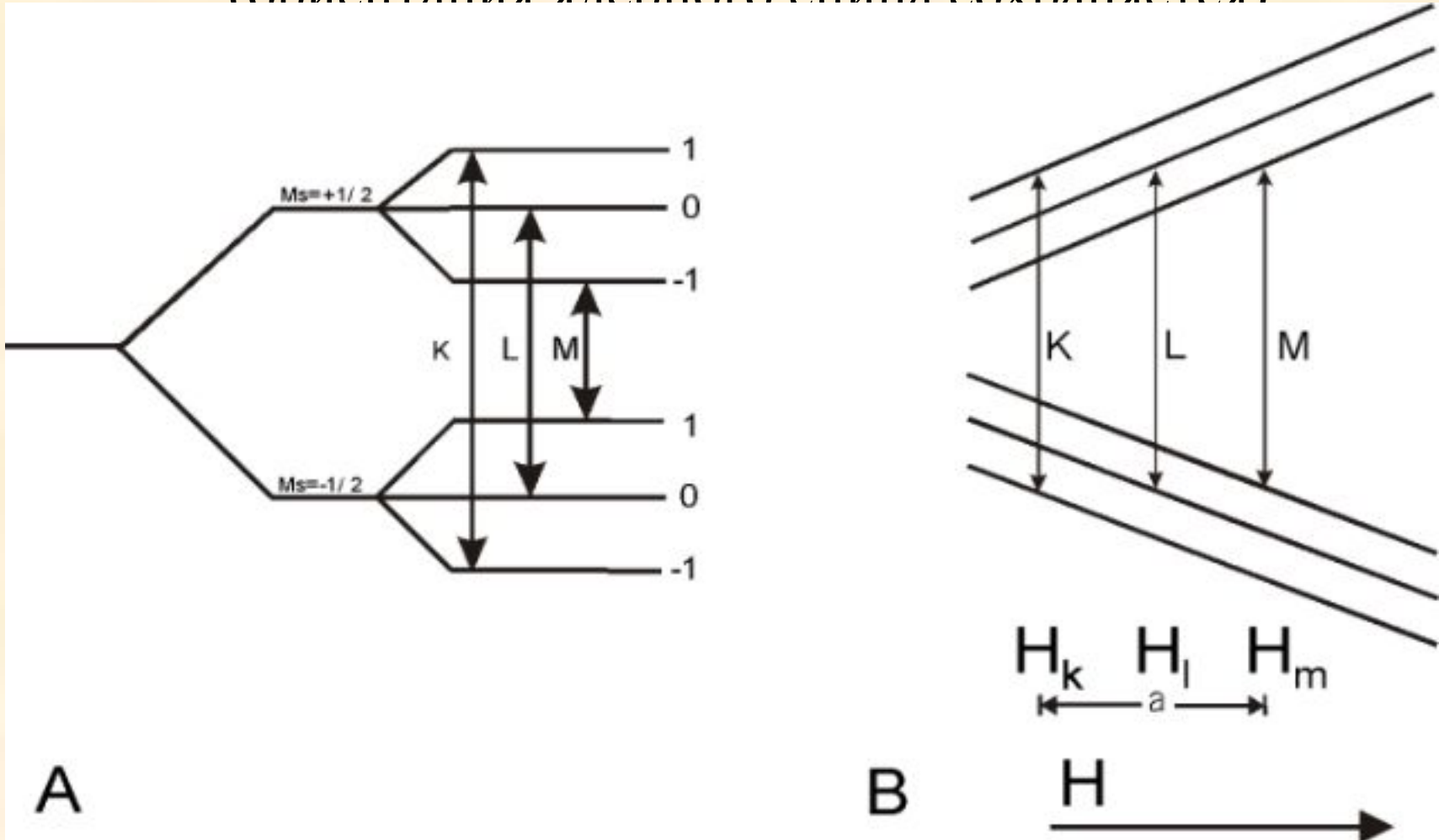
Вертикальная пунктирная стрелка показывает переход, к-рый наблюдался бы в отсутствие СТВ.

Сплошные вертикальные стрелки соответствуют двум переходам сверхтонкой структуры. В спектре ЭПР (ниже схемы) расстояние между линиями - константа СТВ с ядром протона.

M_S и **M_I** - соответственно проекции спинов **электрона** и **протона**, связанные с их магнитными моментами. Для протона спин $I=1/2$.

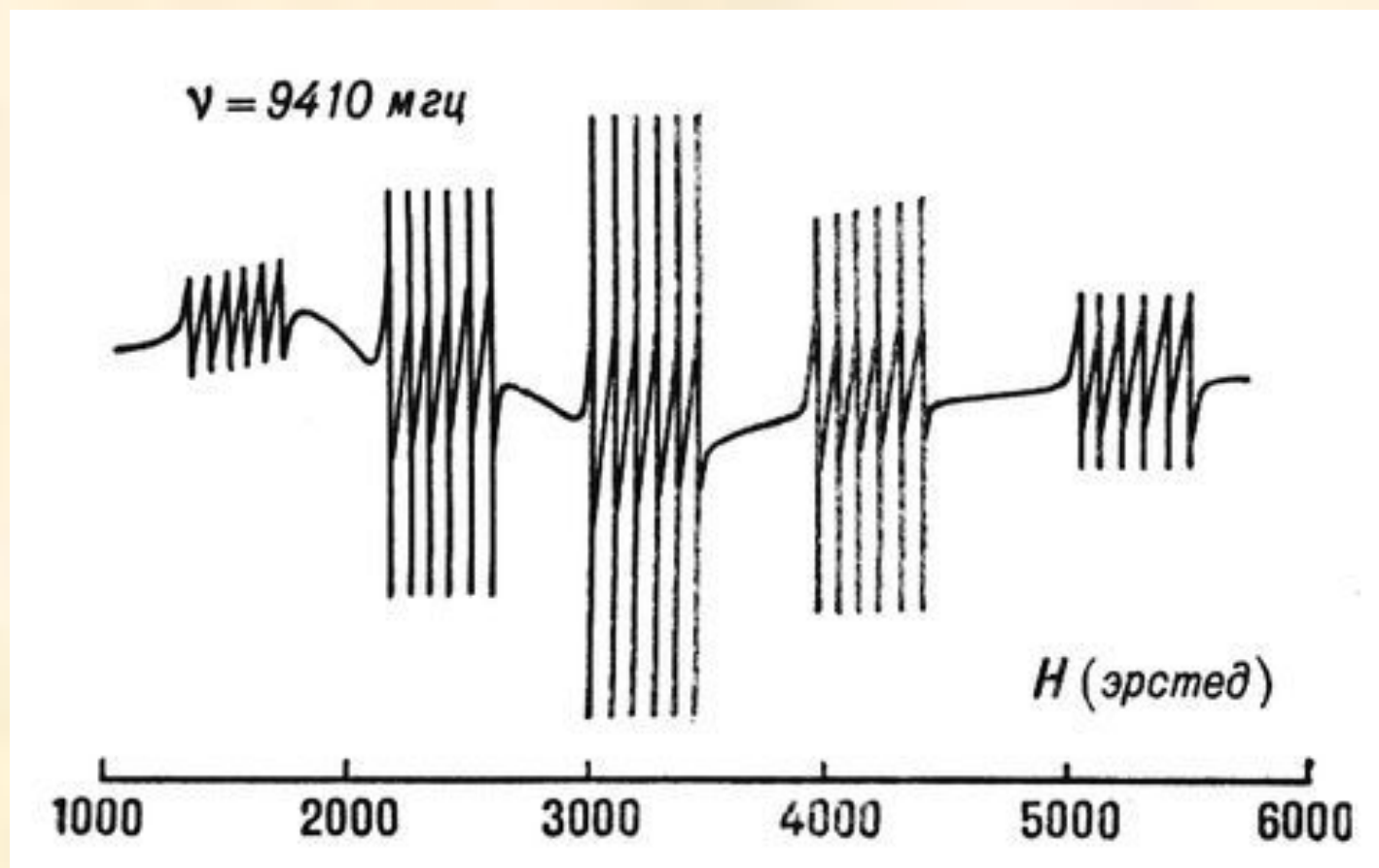
СТВ на ядре со спином

I=1 (квантовомеханические правила отбора: $\Delta M_s = \pm 1$ (ориентация спина электрона изменяется) и $\Delta M_I = 0$ (ориентация ядерного спина сохраняется))



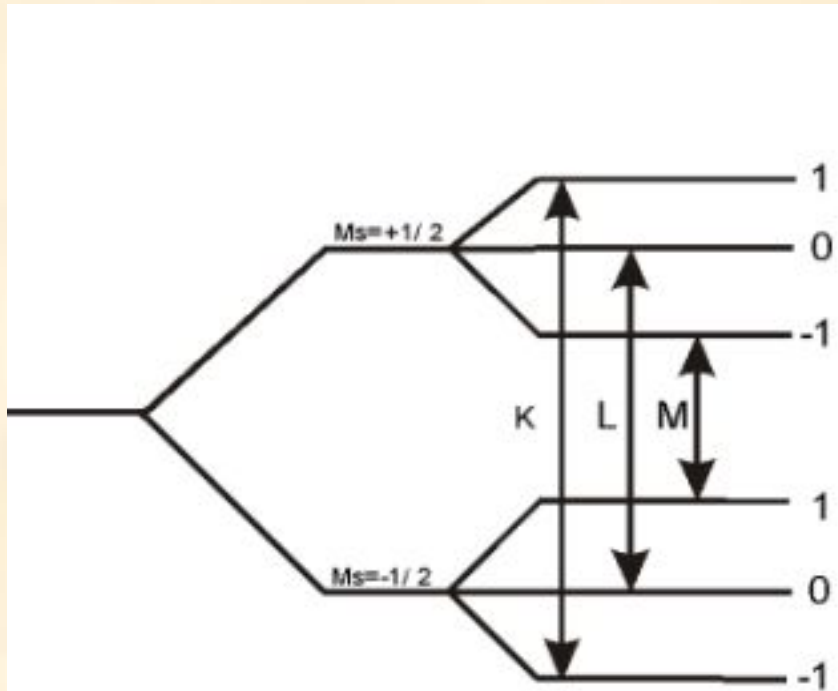
Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в метасиликате

(Для Mn^{2+} спин $S=5/2$ и $I=5/2$. Видны 5 групп линий тонкой структуры и 6 линий сверхтонкой структуры)

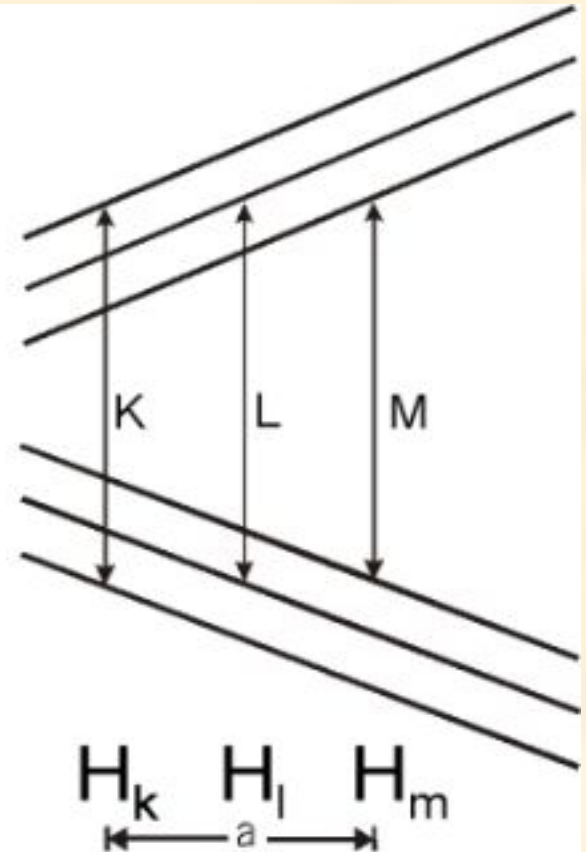


СТВ на ядре со спином

I=1 (квантовомеханические правила отбора: $\Delta M_S = \pm 1$ (ориентация спина электрона изменяется) и $\Delta M_I = 0$ (ориентация ядерного спина сохраняется))



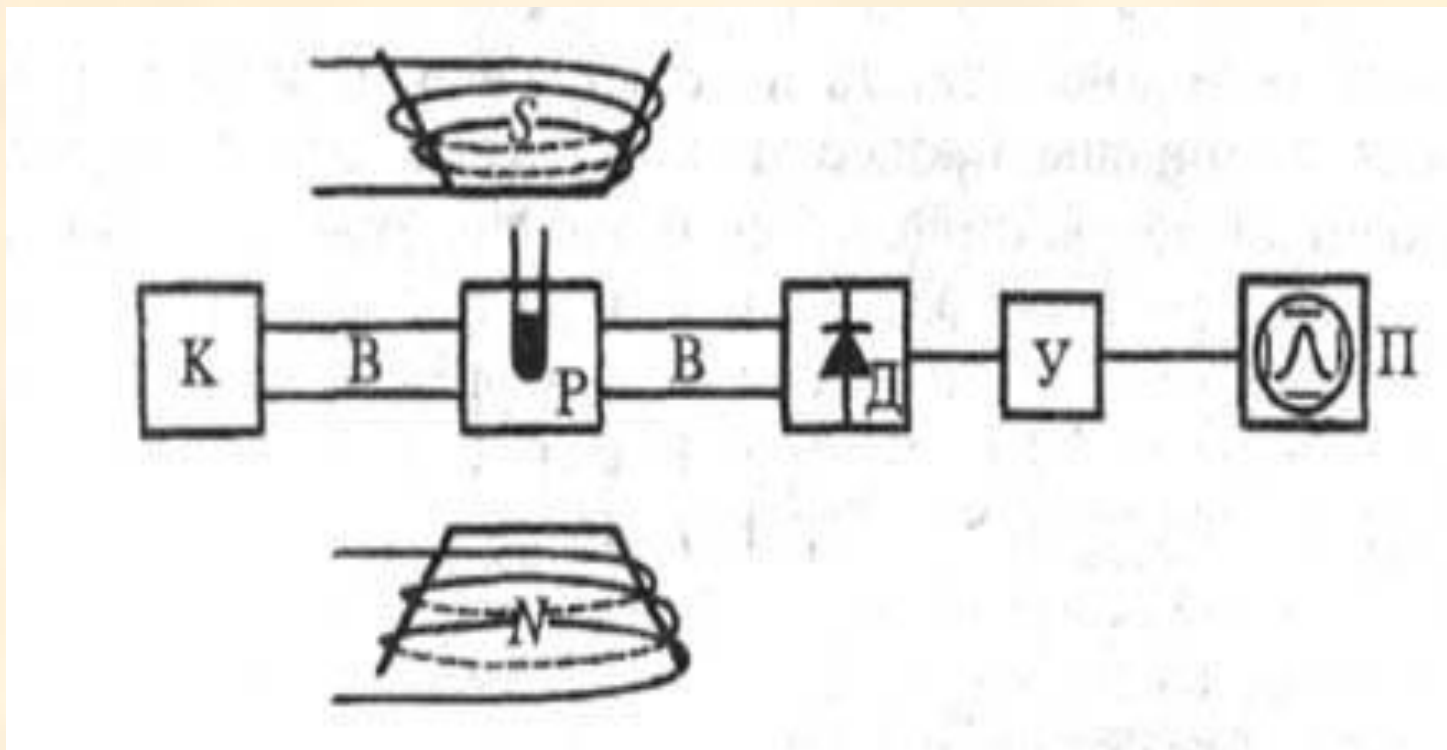
A



B

Электронный парамагнитный резонанс

Блок-схема спектрометра ЭПР



К - источник СВЧ излучения, В - волноводы, Р - объемный резонатор, Д - детектор СВЧ излучения, У - усилитель, NS - электромагнит, П - регистрирующее устройство.

Электронный парамагнитный резонанс

Неспаренными электронами обладают атомы, ионы, молекулы, радикалы, электронно-дырочные центры.

Примеры: атомы водорода в берилле, азота в алмазе; серо- и фосфорсодержащие радикалы, например, SO_4^- , SO_4^{3-} , PO_4^{2-} и др. в ангидрите, барите и целестине; E' - и $\text{Al}-\text{O}^-$ -центры в кварце.

Особенно большой интерес вызывает изучение методом ЭПР минералов, содержащих примеси парамагнитных ионов переходных элементов (группы железа, редких земель и др.). При комнатной температуре в минералах регистрируются: V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Eu^{2+} , Gd^{3+} . При низкой температуре (77K) могут наблюдаться парамагнитные ионы Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , редкоземельные ионы.

(Справочник: Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах // М.:Недра,1975.)

Электронный парамагнитный резонанс

Наиболее полную информацию можно получить при изучении спектров ЭПР в **монокристаллах** минералов; оптимальный размер кристаллов $\sim 3\text{--}5$ мм.

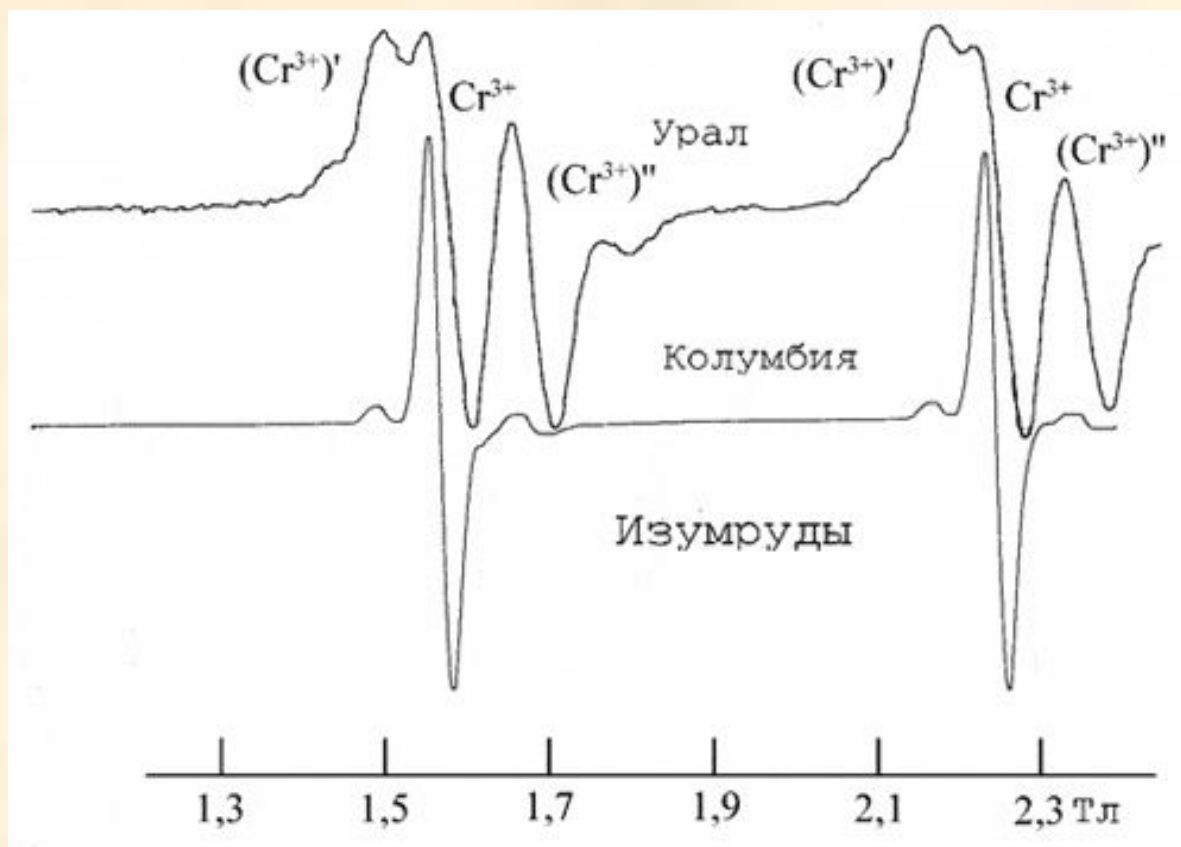
Анализ спектров ЭПР **поликристаллических образцов** дает меньший объем информации. Однако их использование позволяет исследовать наиболее важные геологические закономерности.

Изучение спектров ЭПР позволяет установить **валентное состояние** иона, определить тип занимаемой им **структурной позиции**, координацию и его **локальную симметрию**, получить информацию об **окружающих атомах**, проводить диагностику минералов.

Электронный парамагнитный резонанс

ЭПР-диагностика изумрудов

Спектры ЭПР трех различных парамагнитных центров Cr^{3+} , $(\text{Cr}^{3+})'$ и $(\text{Cr}^{3+})''$ в уральских и колумбийских изумрудах



Исследователи в области физики кварца и использования
его свойств в генетической минералогии:

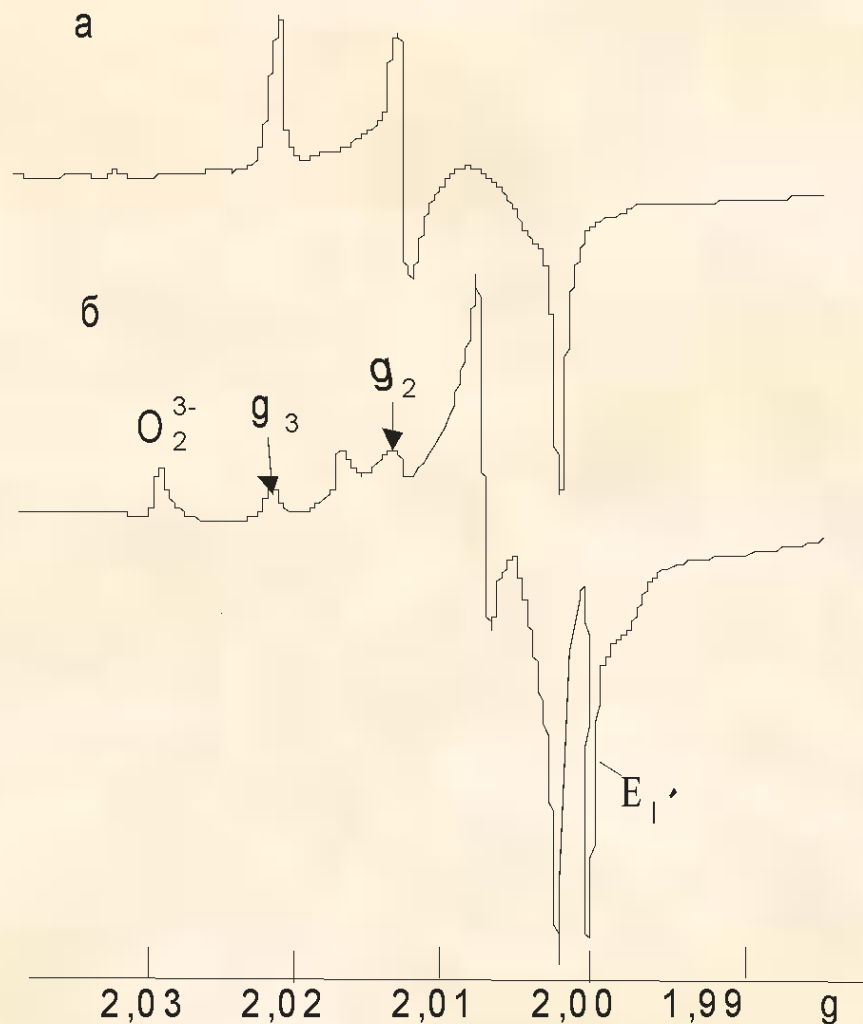
Марфунин А.С., Бершов Л.В., Самойлович М.И., Моисеев
Б.М., Цинобер Л.И., Юргенсон Г.А., Каменцев И.Е.,
Щербакова М.Я., Солнцев В.П., Машковцев Р.И., Коцуг Д.
Г., Сперанский А.В., Лютое В.П., Вотяков С.Л., Ставров О.
Д., Ставрова О.О., Орленев П.О., Павшуков В.В.,
Данилевич А.М., Доломанова Е.И., Румянцев В.П.,
Данилевская Л.А., Машмейер Д., Гриском Д.Л., Халибартон
Л.Е., Икейа М., Тойда С., Викс Р.А., Райт П.М., О'Брайен
М.С.М. и др.

Электронный парамагнитный резонанс

Классификация основных парамагнитных дефектов в природном кварце по природе их образования

- Генетический класс:
 Al-O^- ; $\text{Ti} - \text{Li}$; $\text{Ti} - \text{Na}$; $\text{Ti} - \text{H}$; $[\text{Ge}^{3+}(\text{C})/\text{Li}]$;
 $[\text{Ge}^{3+}(\text{A})/\text{Na}]$; $[\text{Ge}^{3+}(\text{H})]$; $\text{Ge}(\text{III})$; $\text{Al}_{\text{A+B}}$; O_2^{3-} ; центр 6; ***T-центр***
- Радиационный класс: E_1' ; E_2' ; E_4' ; O^- ; Д
- Класс дефектов разрушения: CH_3
- Класс диффузионных дефектов:
 E_5' -, E_6' - и K-центры

Спектр ЭПР поликристаллического кварца при высоких (а) и низких (б) содержаниях Т-центров при $T=300\text{K}$

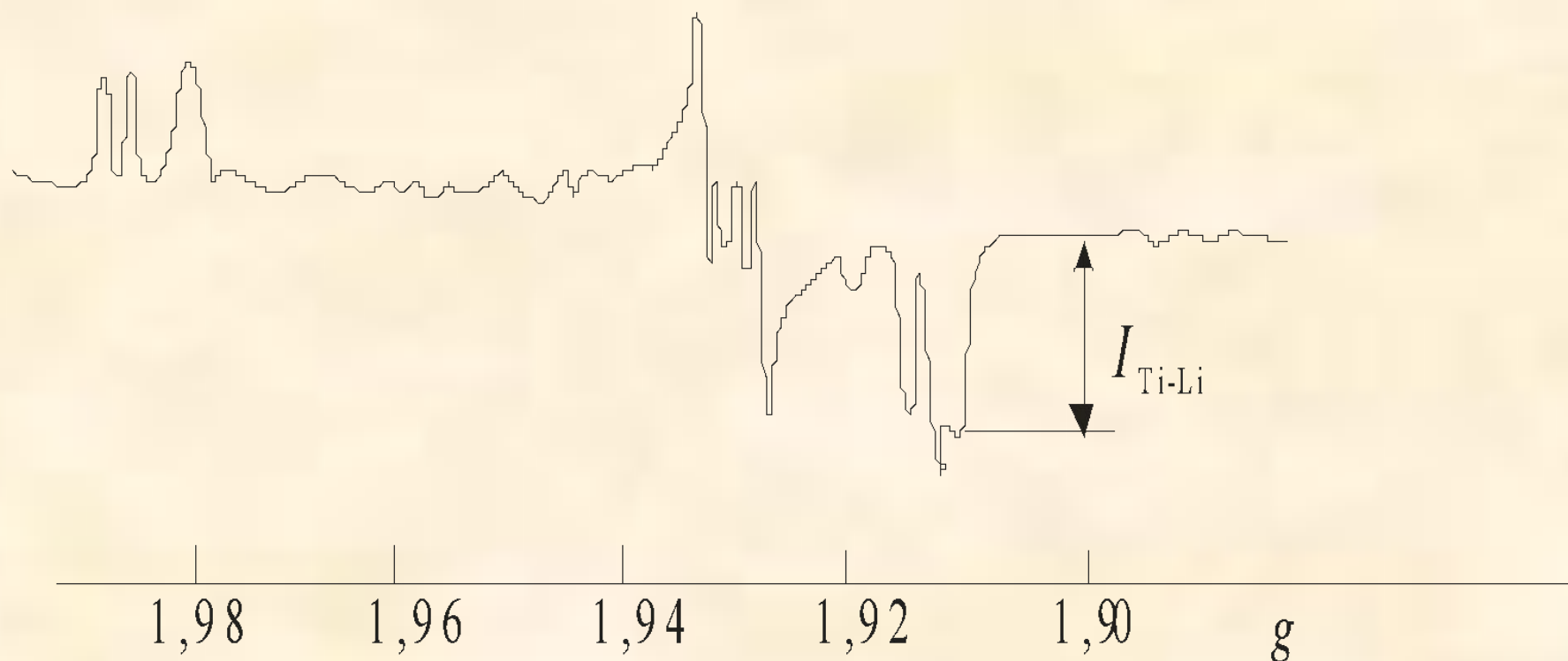


Т-центры – индикатор присутствия микрозон β -фазы в кварце

Физическое обоснование	Геологическая информация	Перспективы использования
1. Угловая зависимость спектра ЭПР отвечает симметрии β-кварца. 2. Дефекты возникают в кварце после прогрева при $T \geq 600^\circ\text{C}$. 3. Установлены аномально высокие содержания дефектов в кварцах с заметным содержанием β-фазы (выращенных на нейтронно-облученных затравках).	1. Т-центры обнаружены в сотовых кварцах Волыни и Кента. 2. Т-центры присутствуют, как правило, в высокотемпературных образцах кварца из месторождений полезных ископаемых.	Исследование стадийности, зональности месторождений.

Определение соотношения концентраций H^+ и Li^+ в кварце

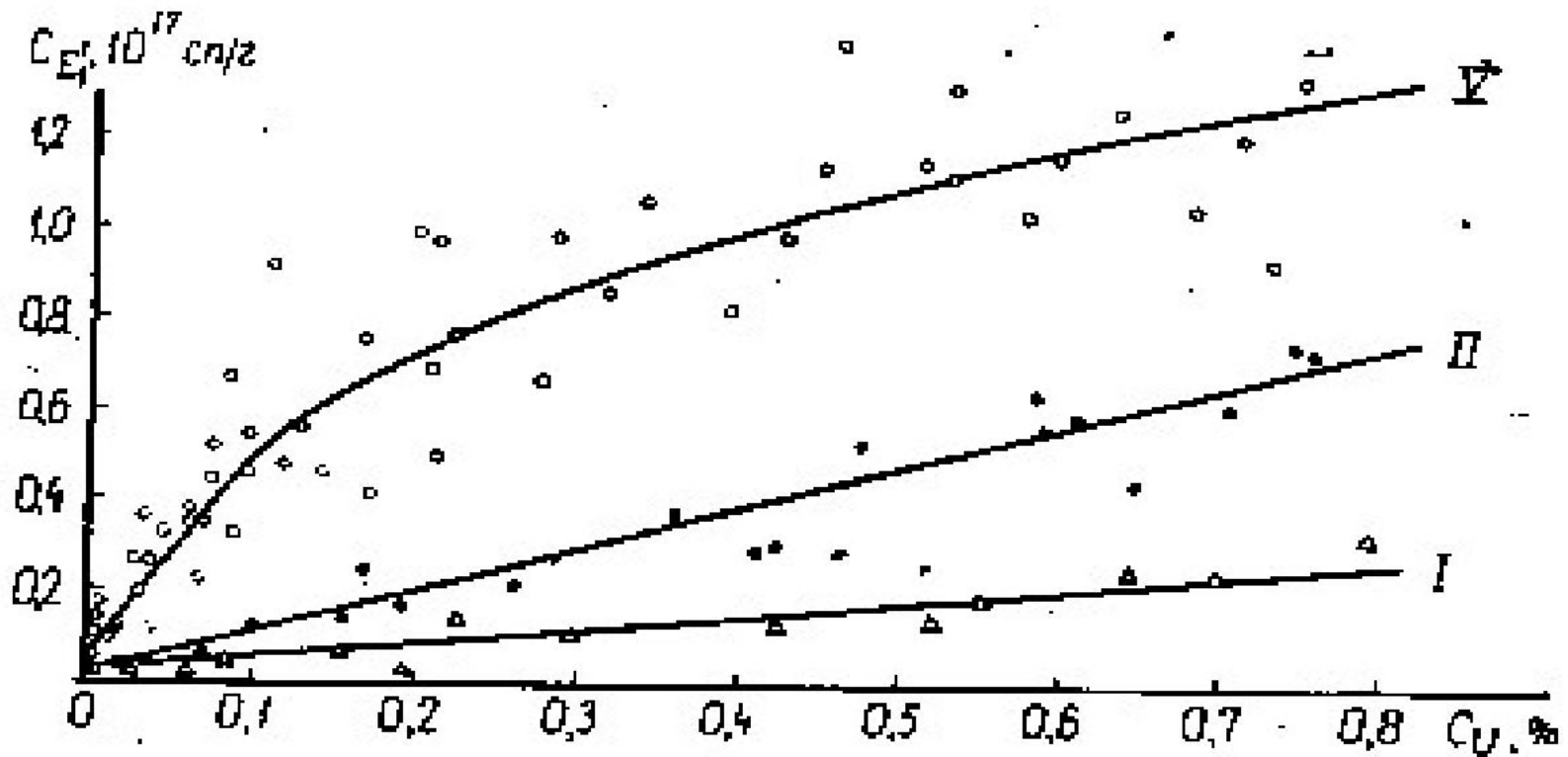
Спектр ЭПР Ti-Li- и Ti-H-центров
в поликристаллическом кварце



Протоны в кварце как индикатор закрытости геологических систем

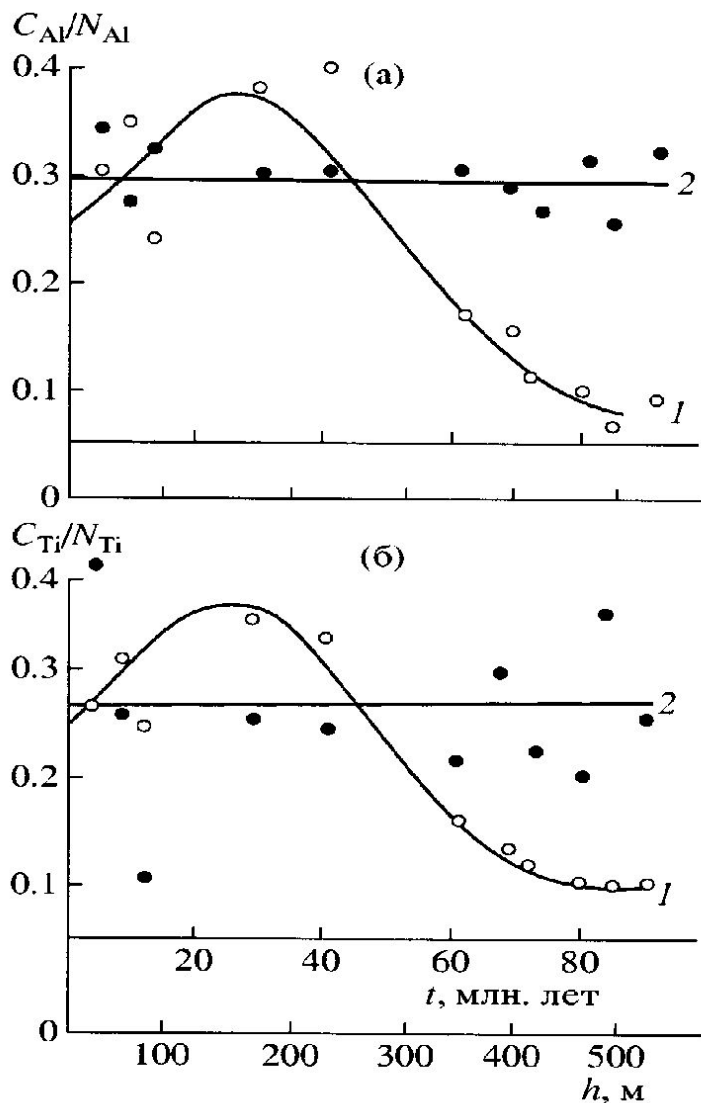
Физическое обоснование	Геологическая информация	Перспективы использования
1. Характер изменения содержания протонов в минералообразующих средах в условиях закрытой и открытой систем различен [Drummond S.E., Ohmoto H., 1985] 2. Экспериментально наблюдается падение концентрации протонов при лабораторном прогреве кварца.	Установлены повышенные концентрации протонов в кварцах из месторождений вольфрама эволюционной геолого-генетической модели.	Оценка принадлежности месторождения к конкретной геолого-генетической модели.

Палеодозиметрические зависимости для E_1 -центров в кварце



Возраст месторождений урана: I – 0,5-4 млн. лет (Сулучек); II – 4-6 млн. лет (Карамурунское); V – 80-100 млн. лет (Имское).

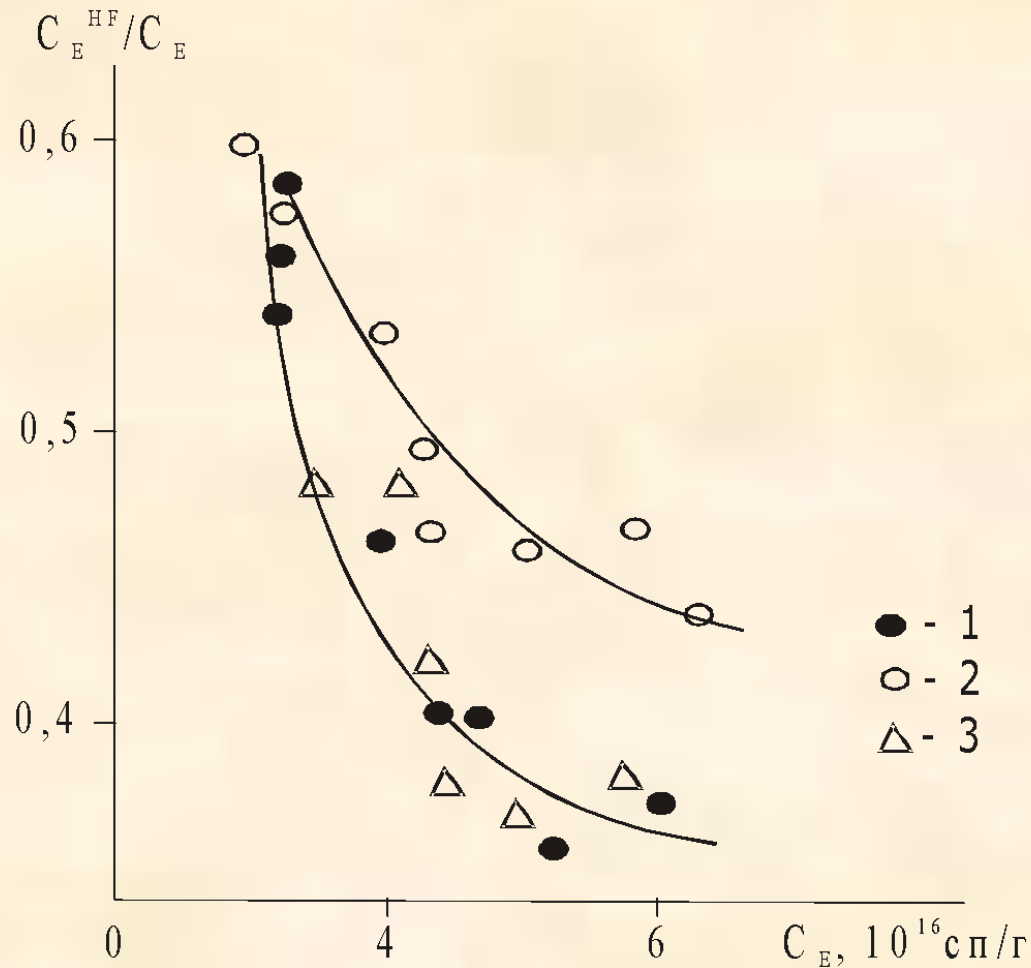
Сверхстабильное состояние парамагнитных дефектов



- Зависимость нормированных концентраций Al-O⁻(а) и Ti-центров (б) во внутренней части (1) и приповерхностной зоне (2) кварцевых зерен от времени t (глубины h) их залегания в осадочной породе.
- В приповерхностной зоне природное радиационное облучение не образует новых ПЦ, а воздействие температуры не приводит к распаду имеющих.

Разбраковка зон выщелачивания урана по времени образования (Кенимехское м-ние)

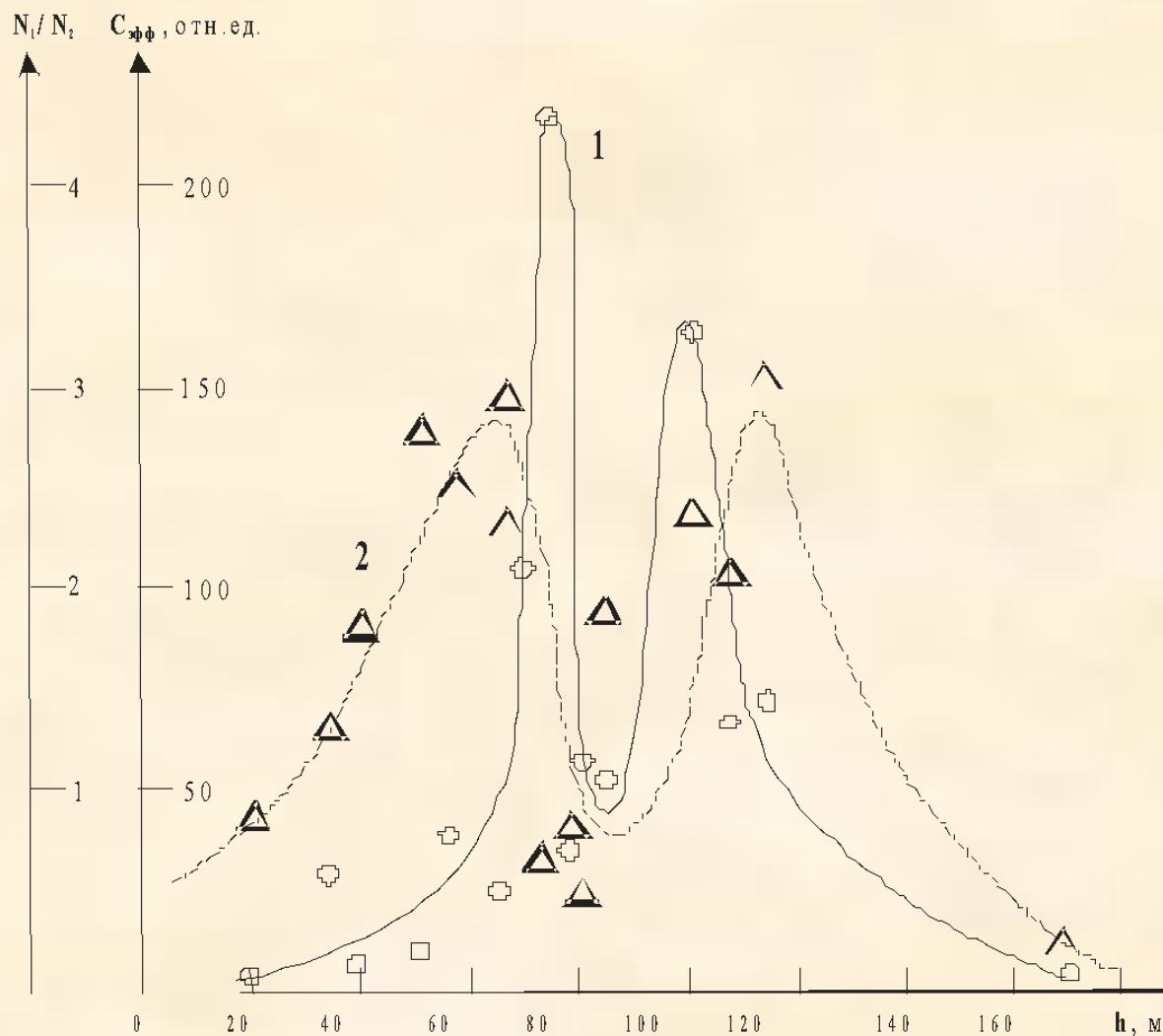
1- неизменные породы; 2 – древняя зона окисления; 3 – молодая зона окисления)



РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

- Соотношение содержаний минералов в сростках:
- $P_1/P_2 = (a_2/a_1)N_1/N_2$,
- где N количество дефектов в ассоциирующих минералах.
- $N_1 + (N_2)_{\text{эфф}} = a_1 It (P_1 + P_2) Q$, где $(N_2)_{\text{эфф}} = (a_1/a_2)N_2$
- Если $P_1 + P_2 \approx 1$, то:
- $C_{\text{эфф}} = [N_1 + (N_2)_{\text{эфф}}] / Q = a_1 It$
- Величина $C_{\text{эфф}}$ линейно зависит от **интенсивности радиационного облучения минералов и времени t** , прошедшего с момента метасоматических изменений в породе.

Зависимость отношения количеств радиационных дефектов в полевом шпате и кварце (N_1/N_2) (кривая 1) и значения их эффективной концентрации ($C_{эфф}$) (кривая 2) от глубины залегания пород месторождения Маломыр (скважина 30-Н)



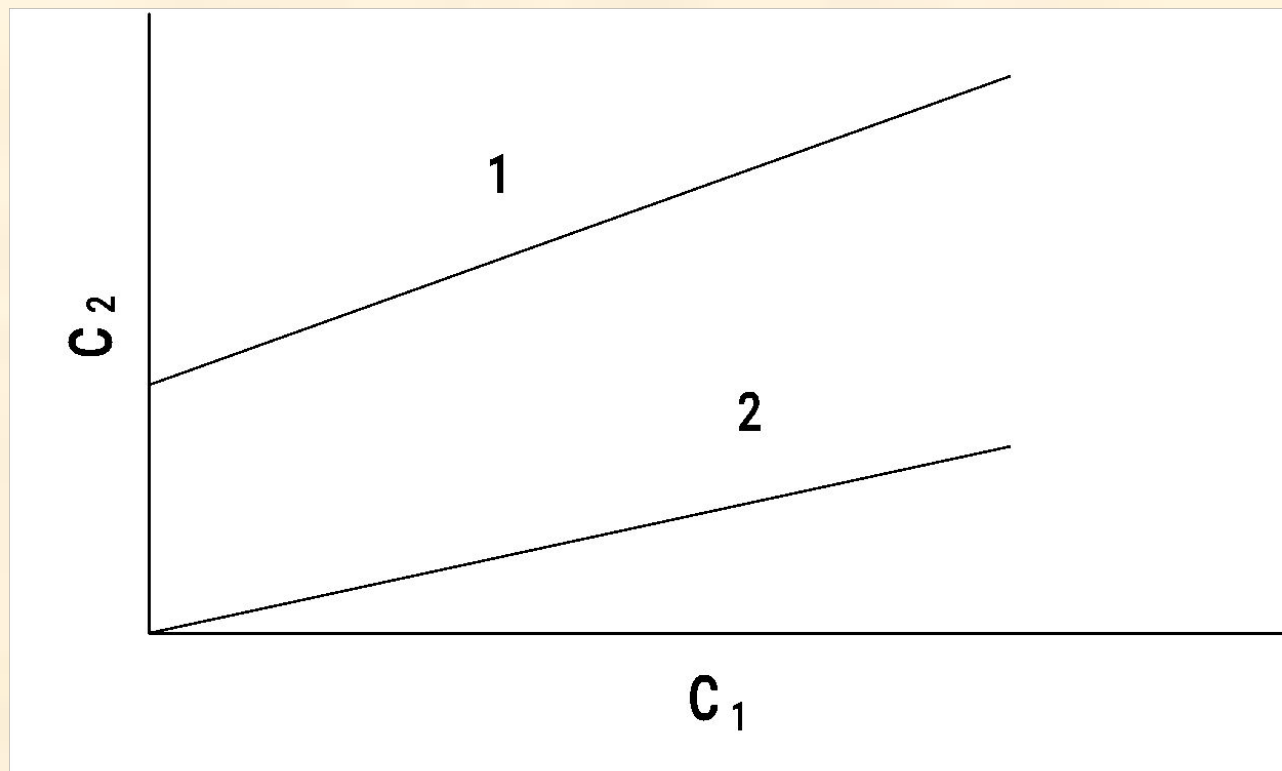
Механизмы изоморфизма в кварце

- **Захватный** реализуется при кристаллизации кварца и определяется составом, кислотностью-щелочностью и температурой минералообразующих растворов.
- **Диффузионный** реализуется при остывании породы и определяется температурой образования кварца, давления окружающей среды на минерал и времени остывания кварца.
- Примеси **Al** и **Ge** внедряются по обоим механизмам, примесь **Ti**, преимущественно, по диффузионному механизму.

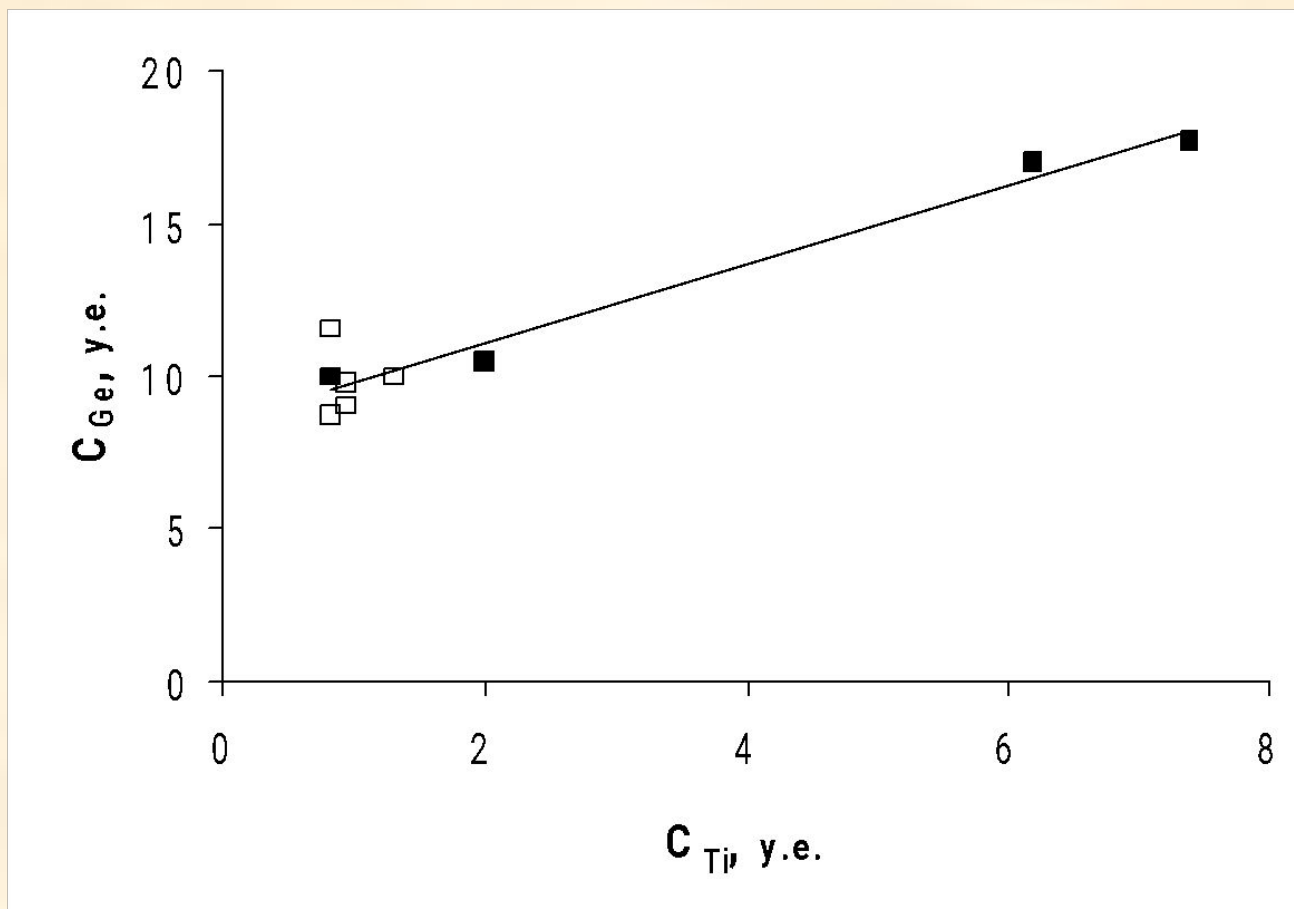
Структурно-динамическое состояние изоморфных примесей

1- изогена неравновесного состояния группы дефектов “примеси – кремниевые вакансии”

2- изогена равновесного состояния

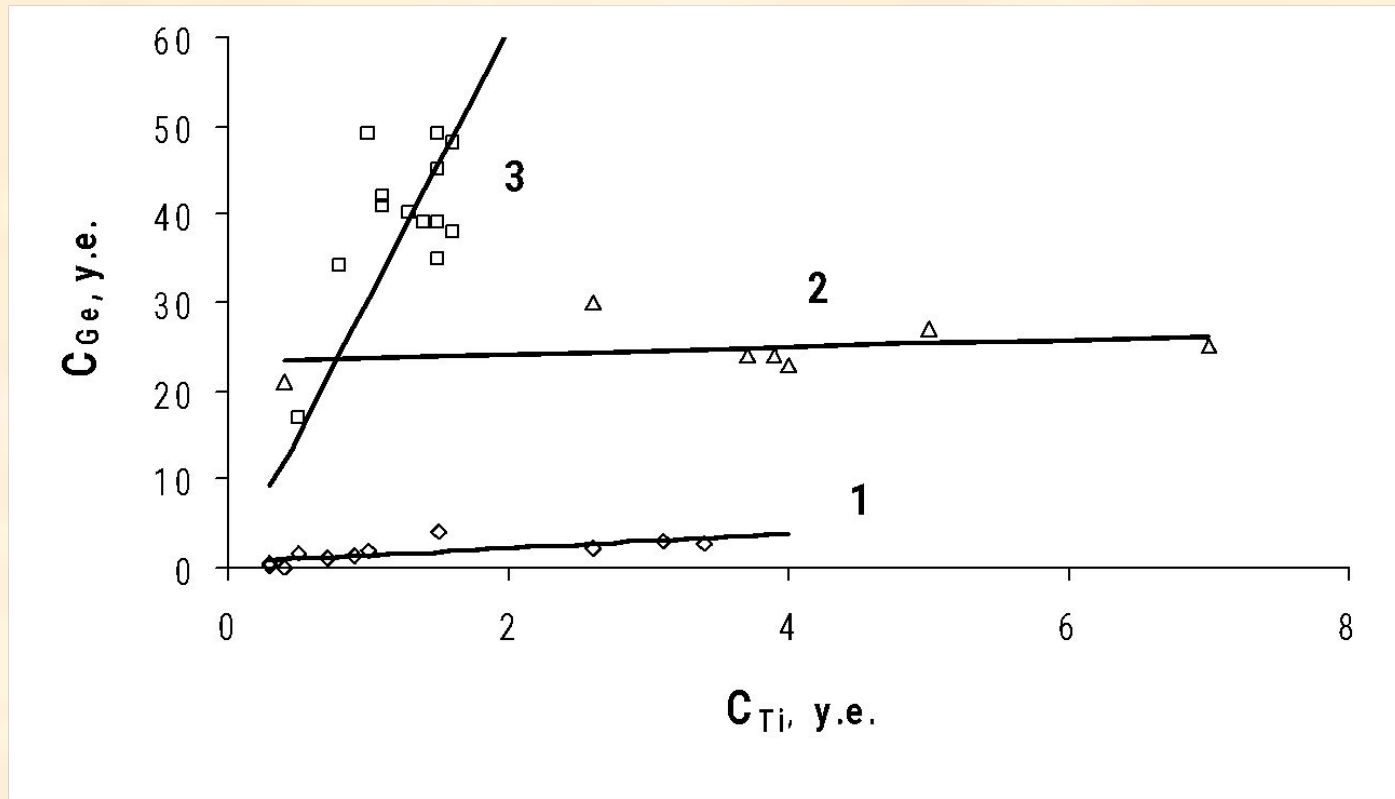


Редкометальные месторождения (Орловское месторождение)



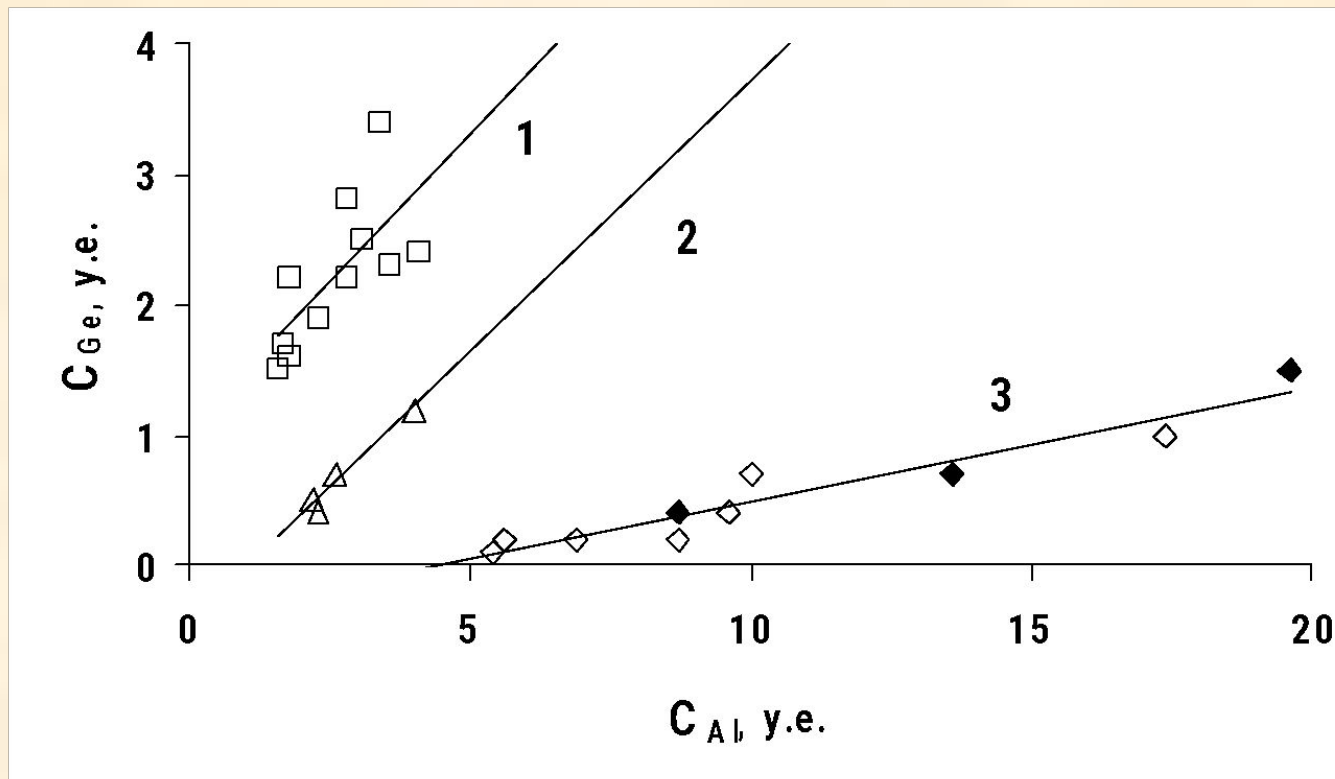
пустые маркеры – тонковкрапленный кварц;
залитые – гнездовый кварц.

Редкометальные месторождения (Алахинское месторождение)



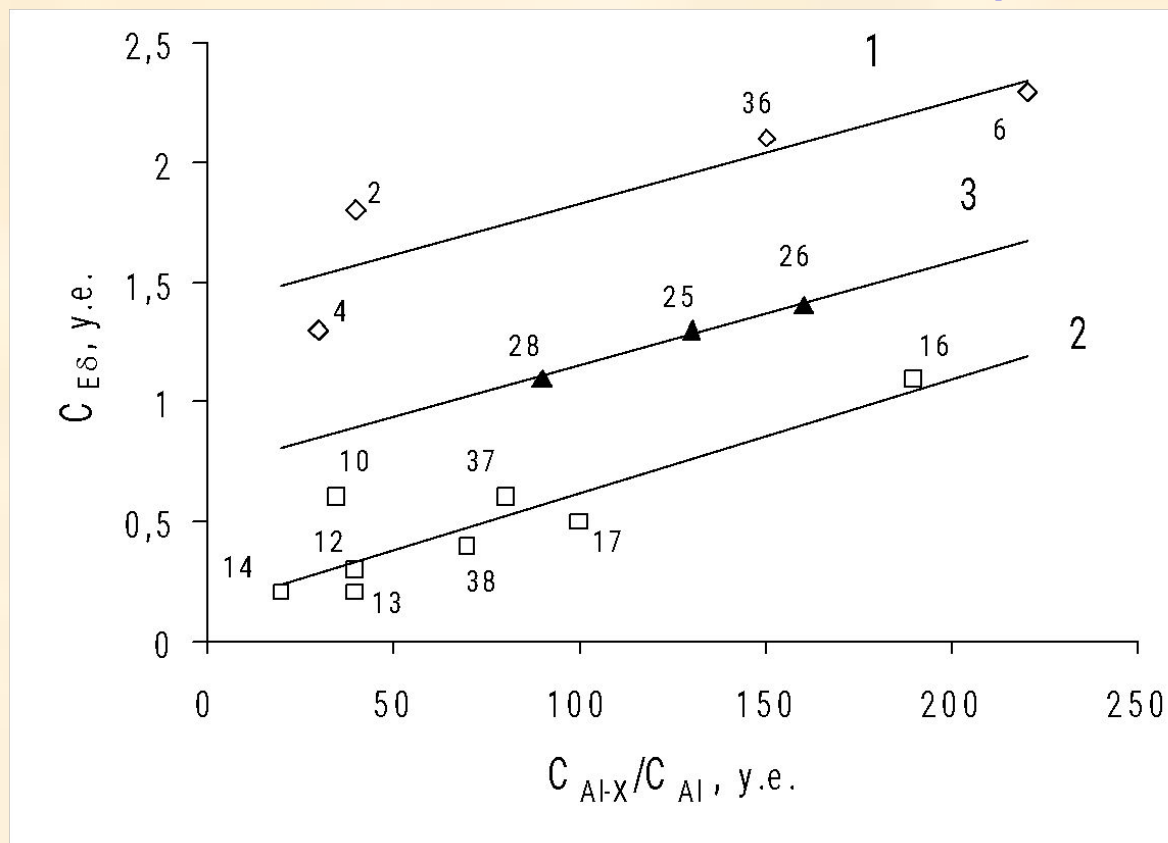
- 1 – вмещающие породы;
- 2 – сподуменовые граниты с убогой Ta-минерализацией;
- 3 – танталоносные сподуменовые альбитовые граниты.

Редкометальные месторождения Улуг-Танзекское месторождение и Тербенское рудопроявление



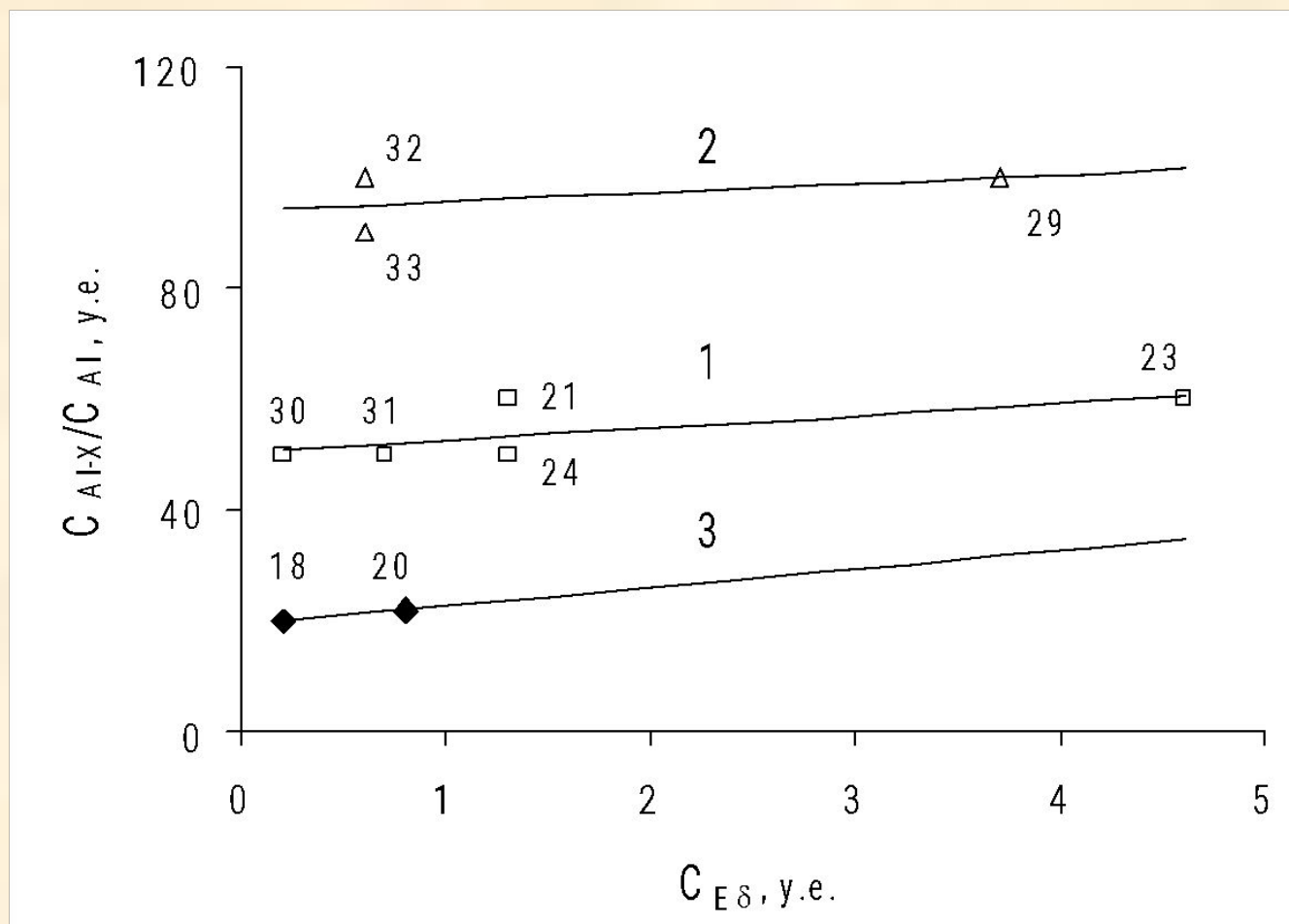
1 – ранние рибекитовые и рибекитполилитинитовые породы Улуг-Танзекского мест-ния; 2 – поздние мусковитовые породы Улуг-Танзекского мест-ния; 3 - породы Тербенского рудопроявления.

Изогены золоторудного кварца (месторождения: Карасу, Степняк, Жанна-Тюбе, Джеламбет, Зод, Бестюбе, Аксу, Новоднепровское, Кварцитовые горы и др.)

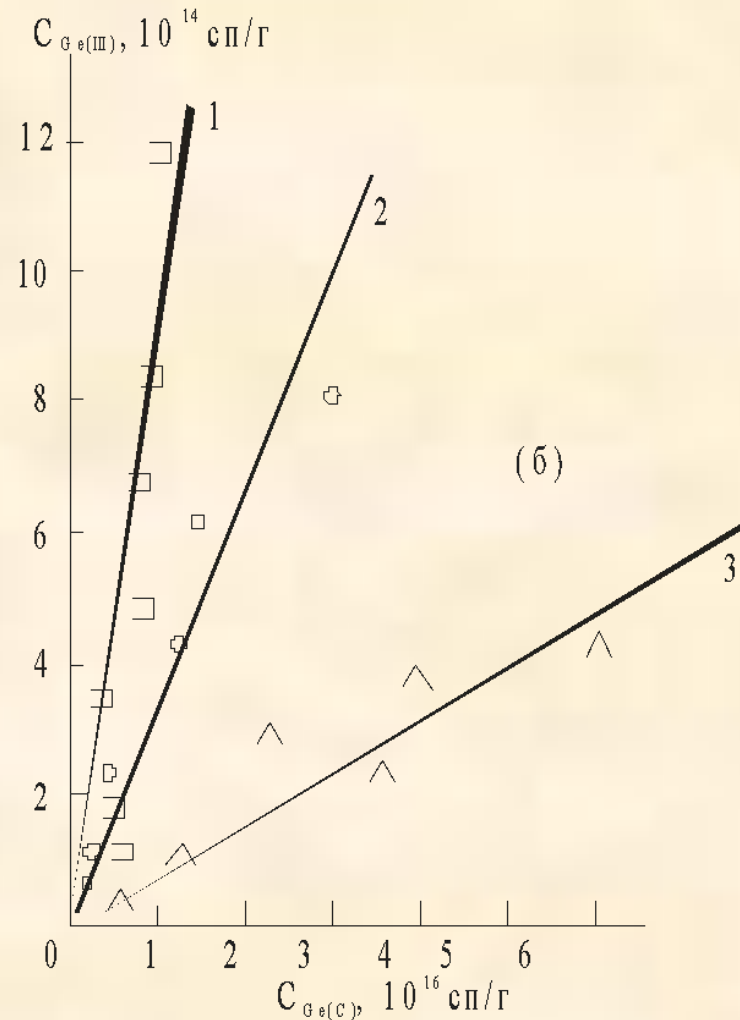
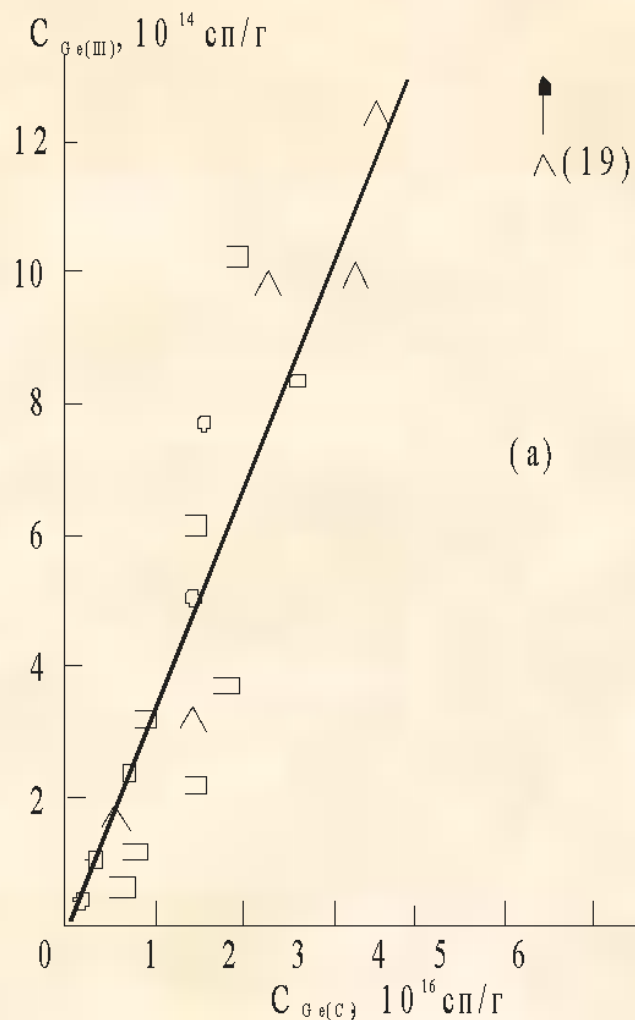


1 - гипабиссальная фация; 2 - мезоабиссальная фация.
Кривая 3 отвечает кварцам из месторождения Южное
Аксу абиссальной фации.

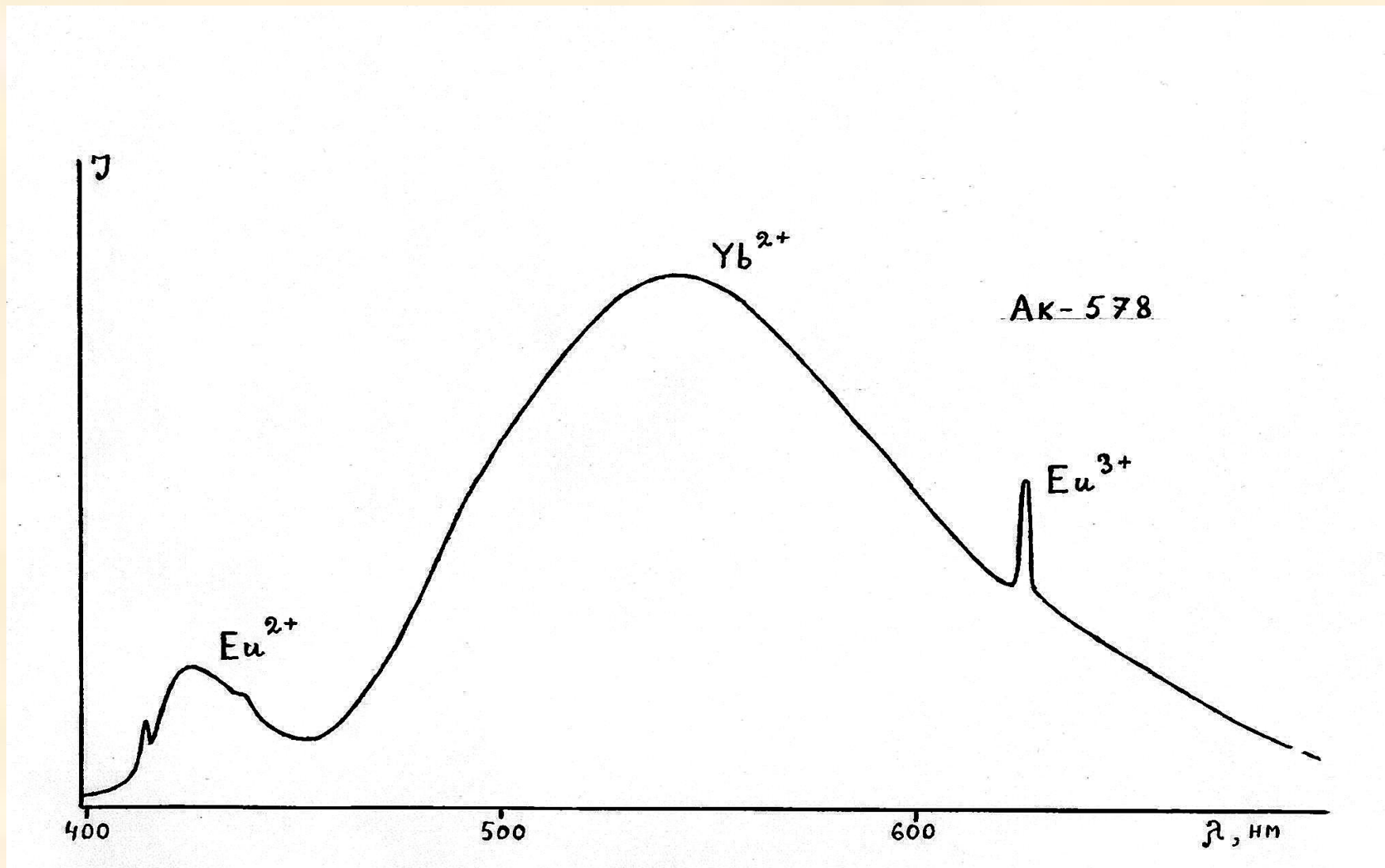
Изогены золоторудного кварца (Абиссальная фация)



Зависимость между концентрациями Ge(III)- и Ge(C)-центров в кварцах из разных рудных формаций, до (а) и после термической обработки (б).
 Типы формаций: 1 - грейзеновые и гидротермальные месторождения, 2 - редкометалльный пегматиты Восточных Саян (месторождение Вишняковское), 3 - редкометалльные пегматиты Калбы.

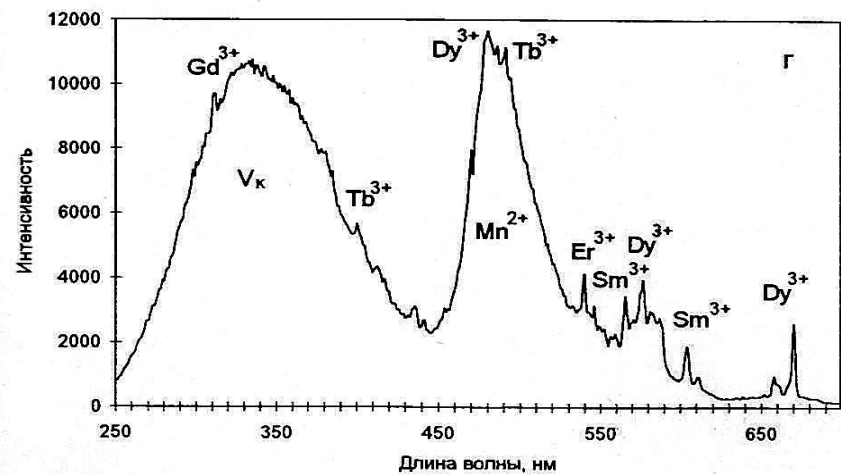
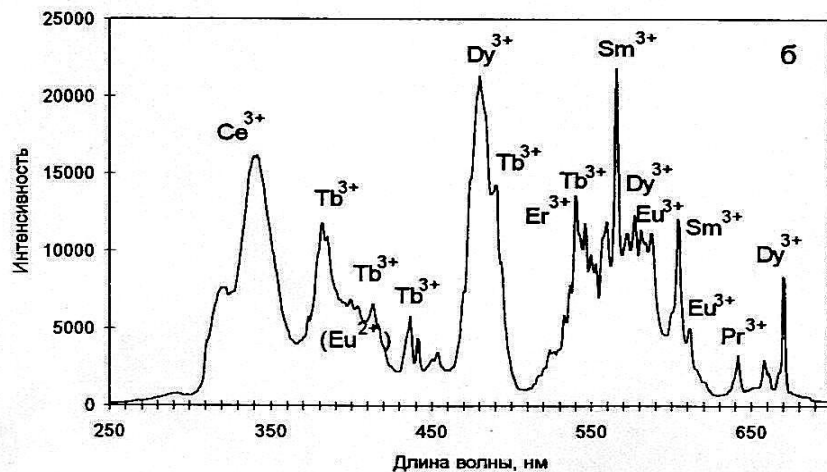
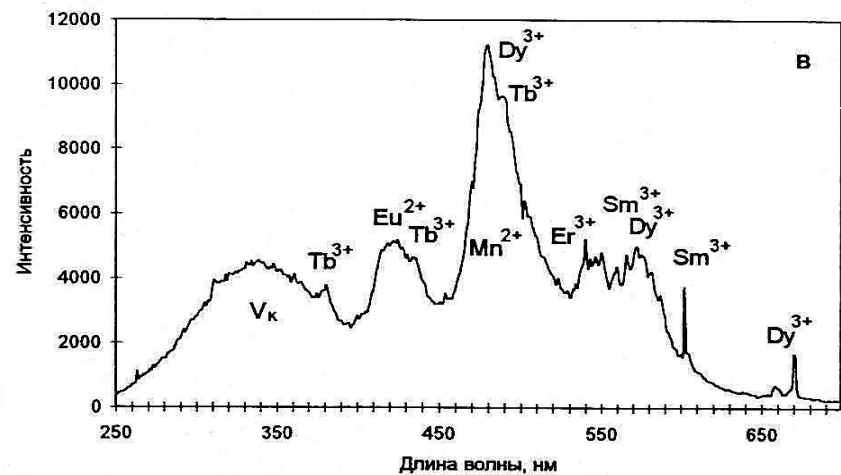
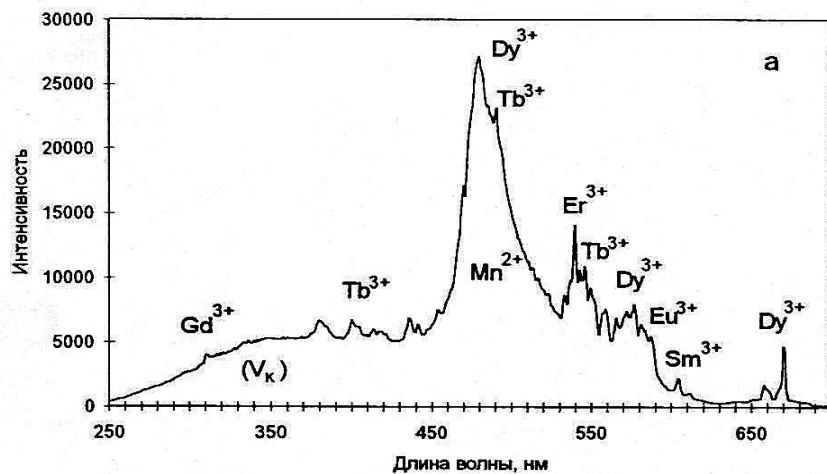


Люминесценция минералов



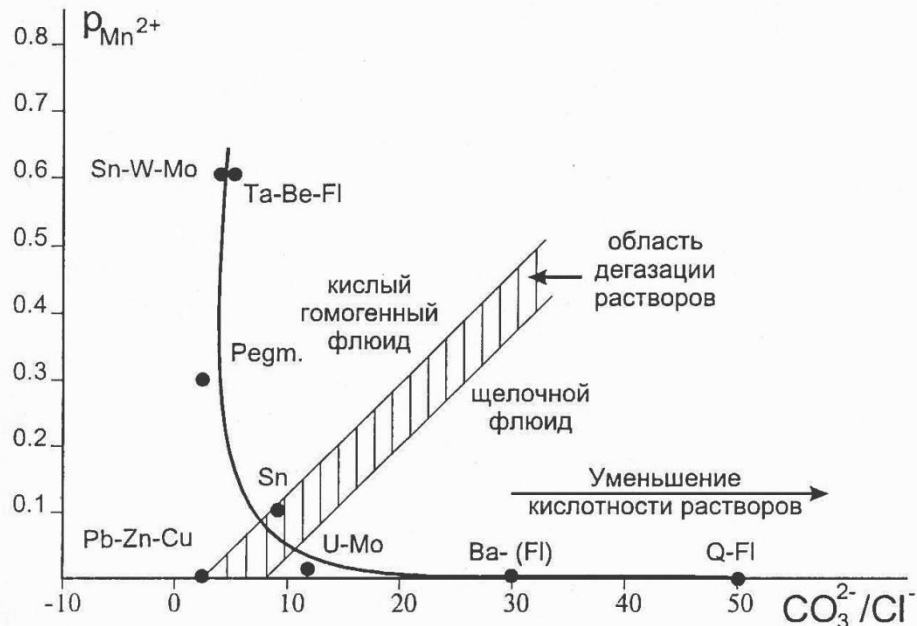
Спектр криофотолюминесценции флюорита (Акчатау)

Люминесценция минералов

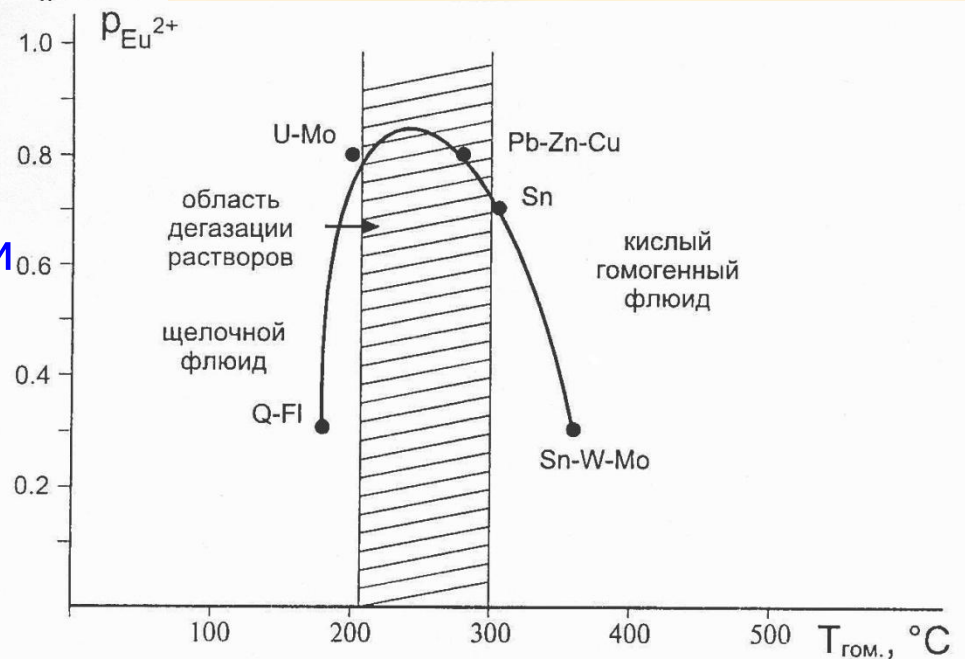


Примеры спектров рентгенолюминесценции флюорита из месторождений разных типов

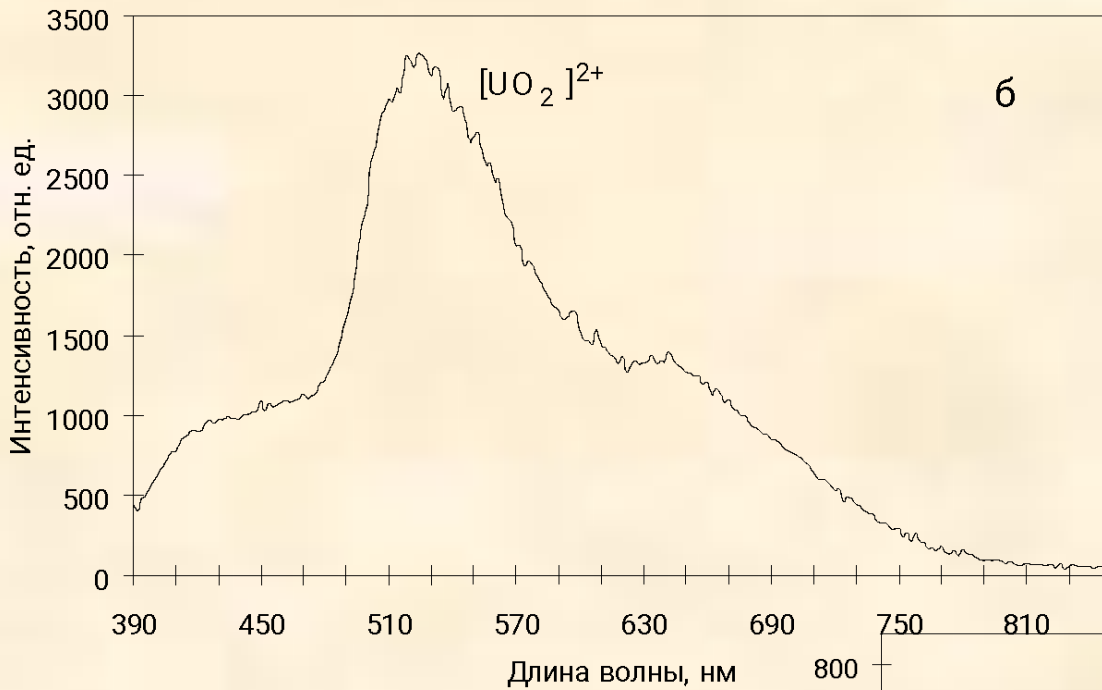
Люминесценция минералов



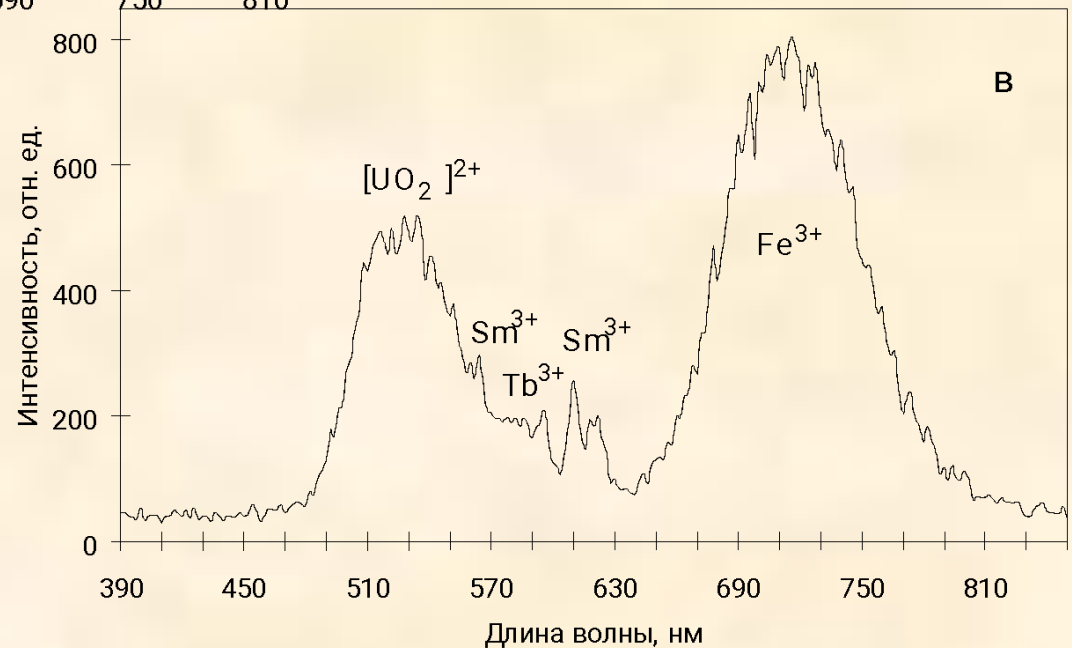
Диаграммы поведения примесных элементов — люминогенов в зависимости от физико-химических условий образования флюорита



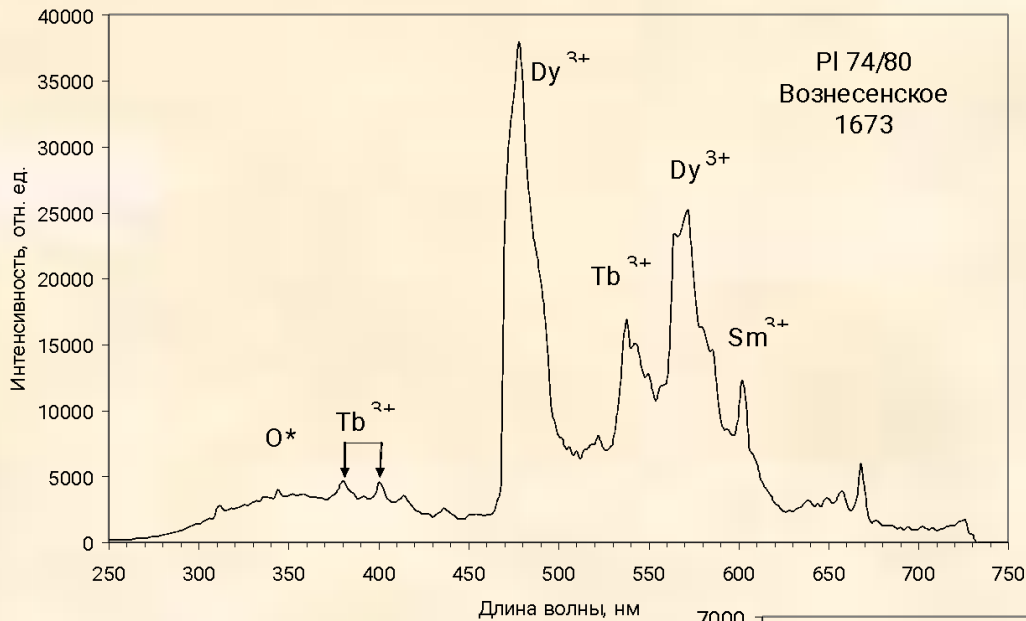
Люминесценция минералов



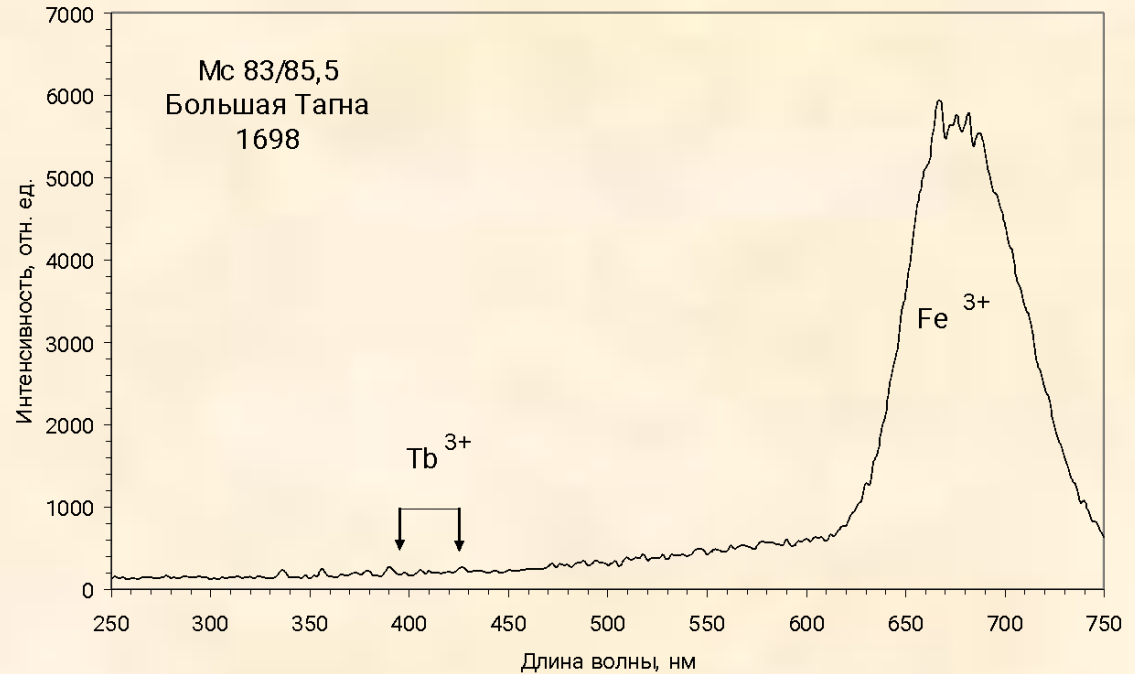
Примеры спектров
лазеролюминесценции
альбита из
ураноносных
альбититов



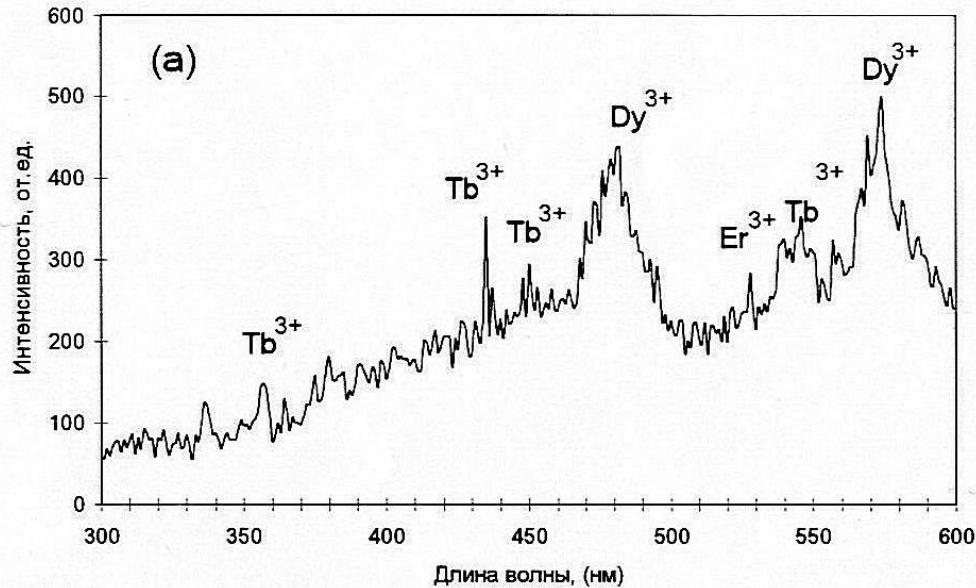
Люминесценция минералов



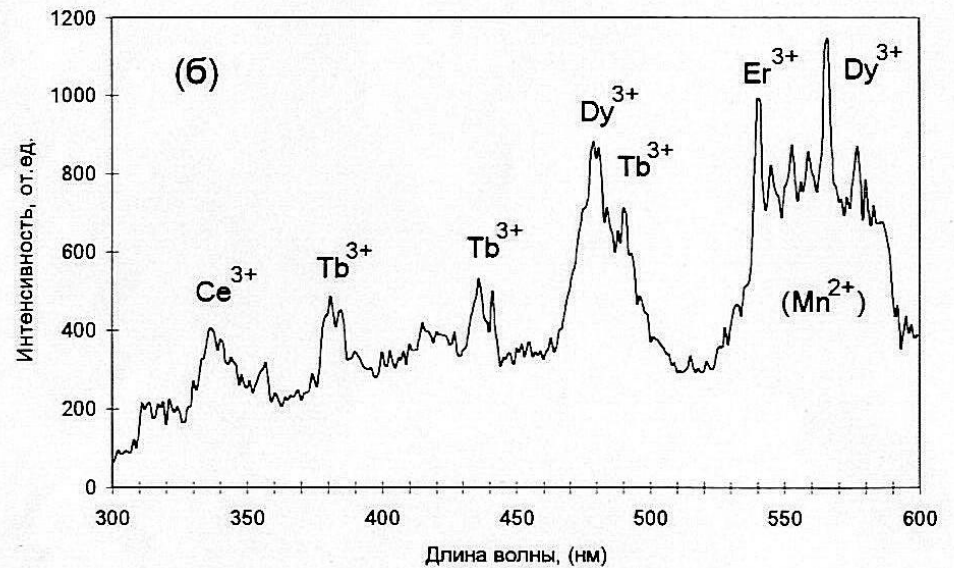
Примеры спектров
рентгенолюминесценции
полевых шпатов
разного
происхождения



Люминесценция минералов

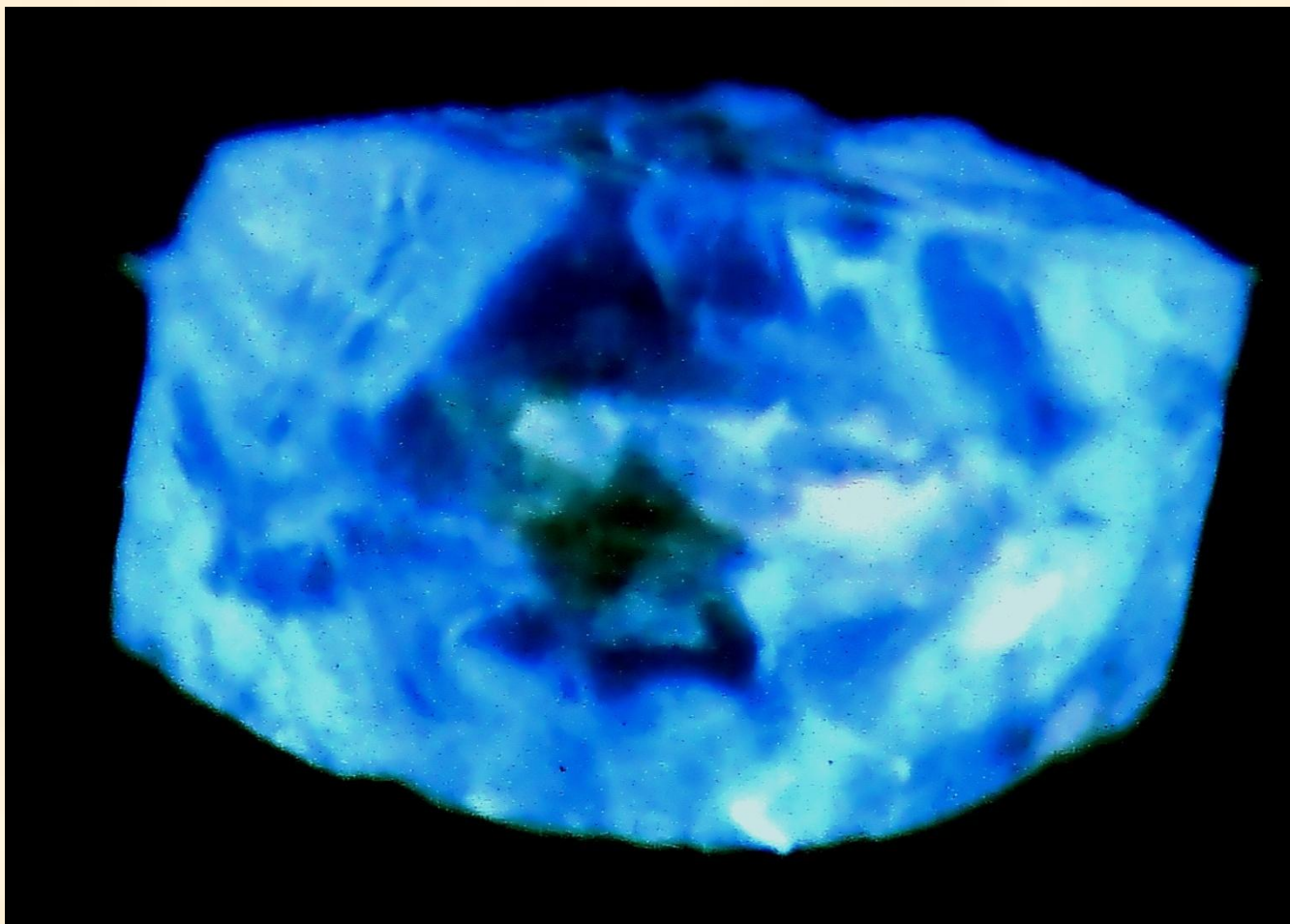


Детальные спектры
рентгенолюминесценции
плагиоклазов из
щелочных гранитов.

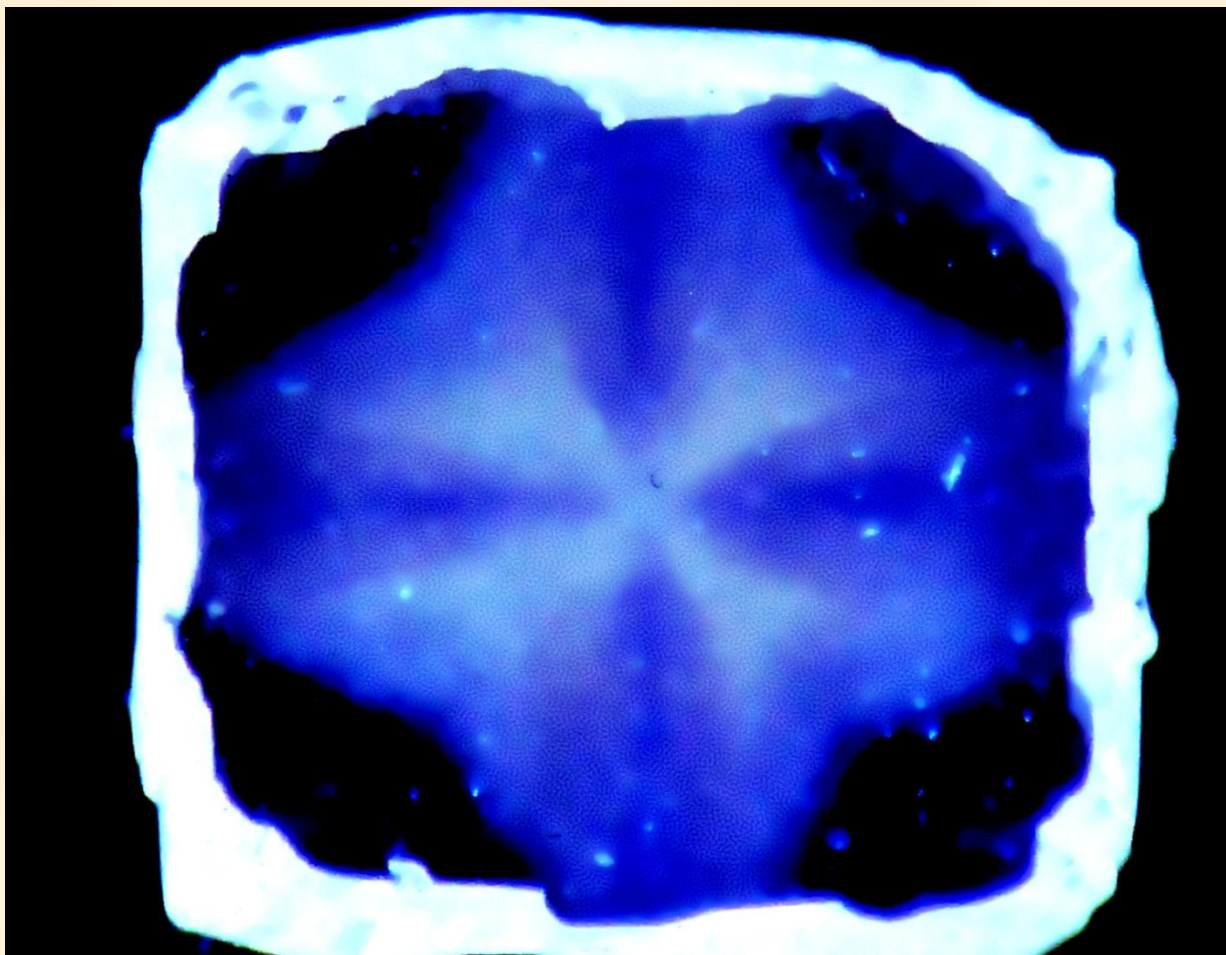


Люминесценция на примере кристаллов алмаза

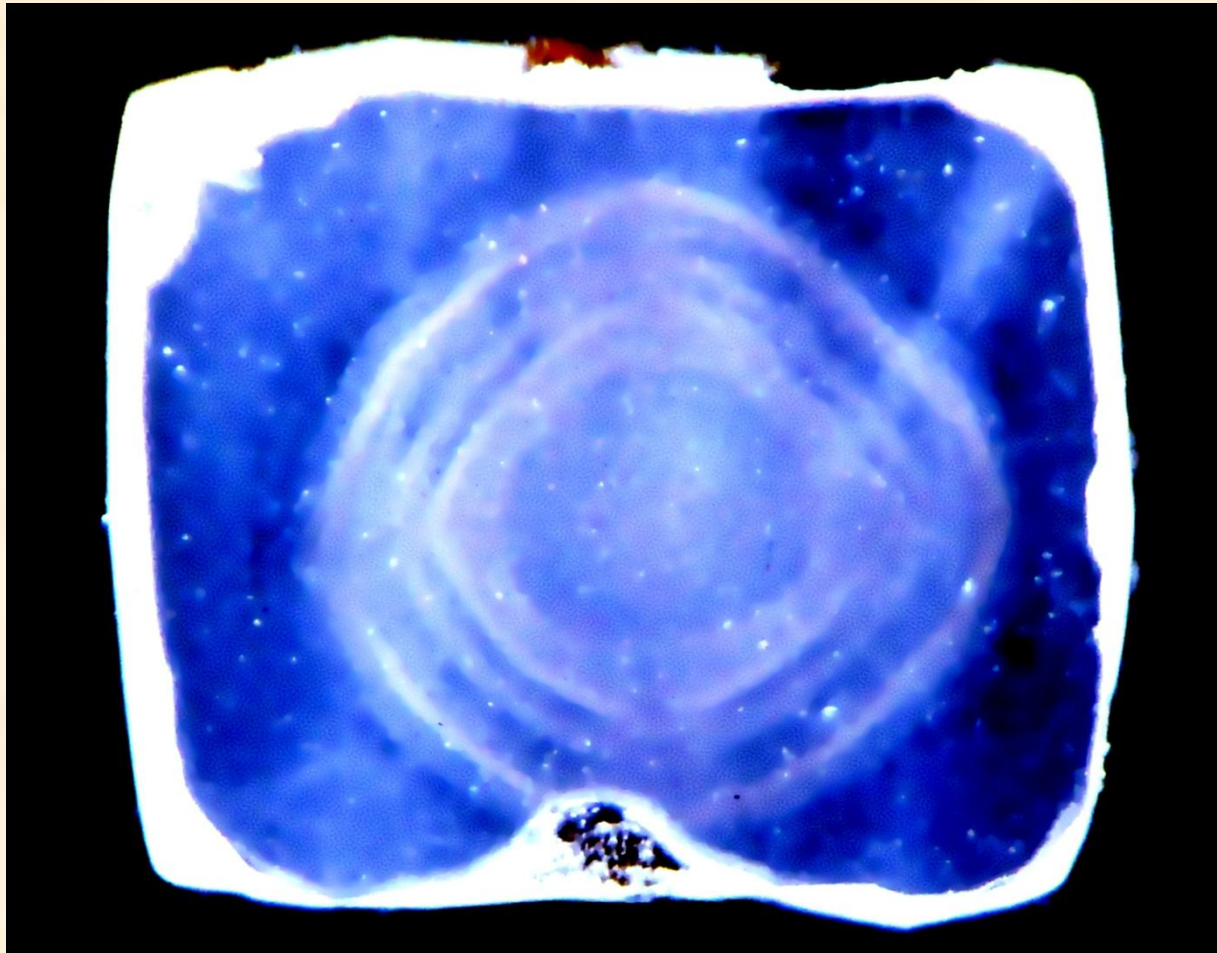
Фотолюминесценция алмаза



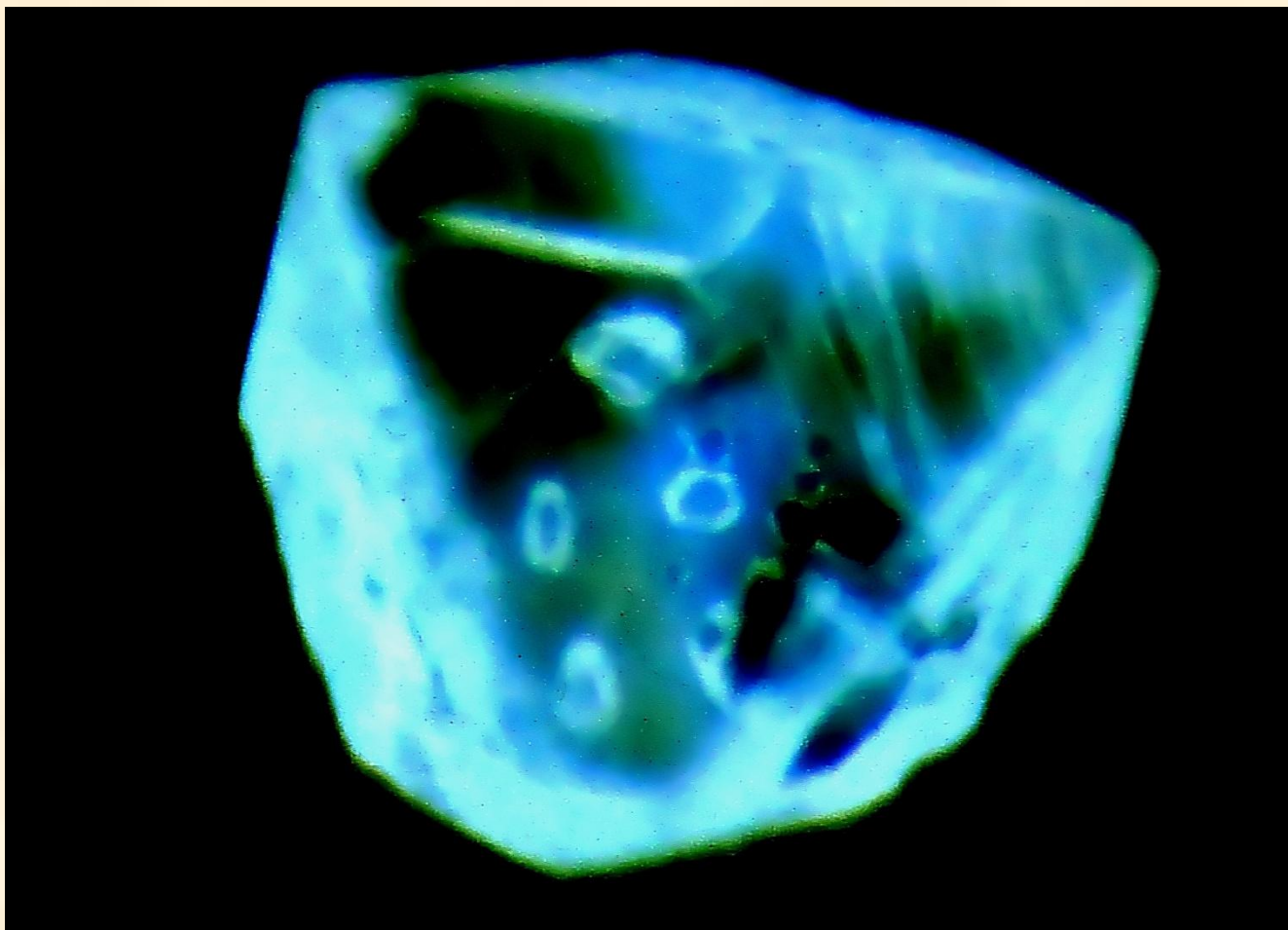
Фотолюминесценция пластинки алмаза (трубка Удачная, Якутия)



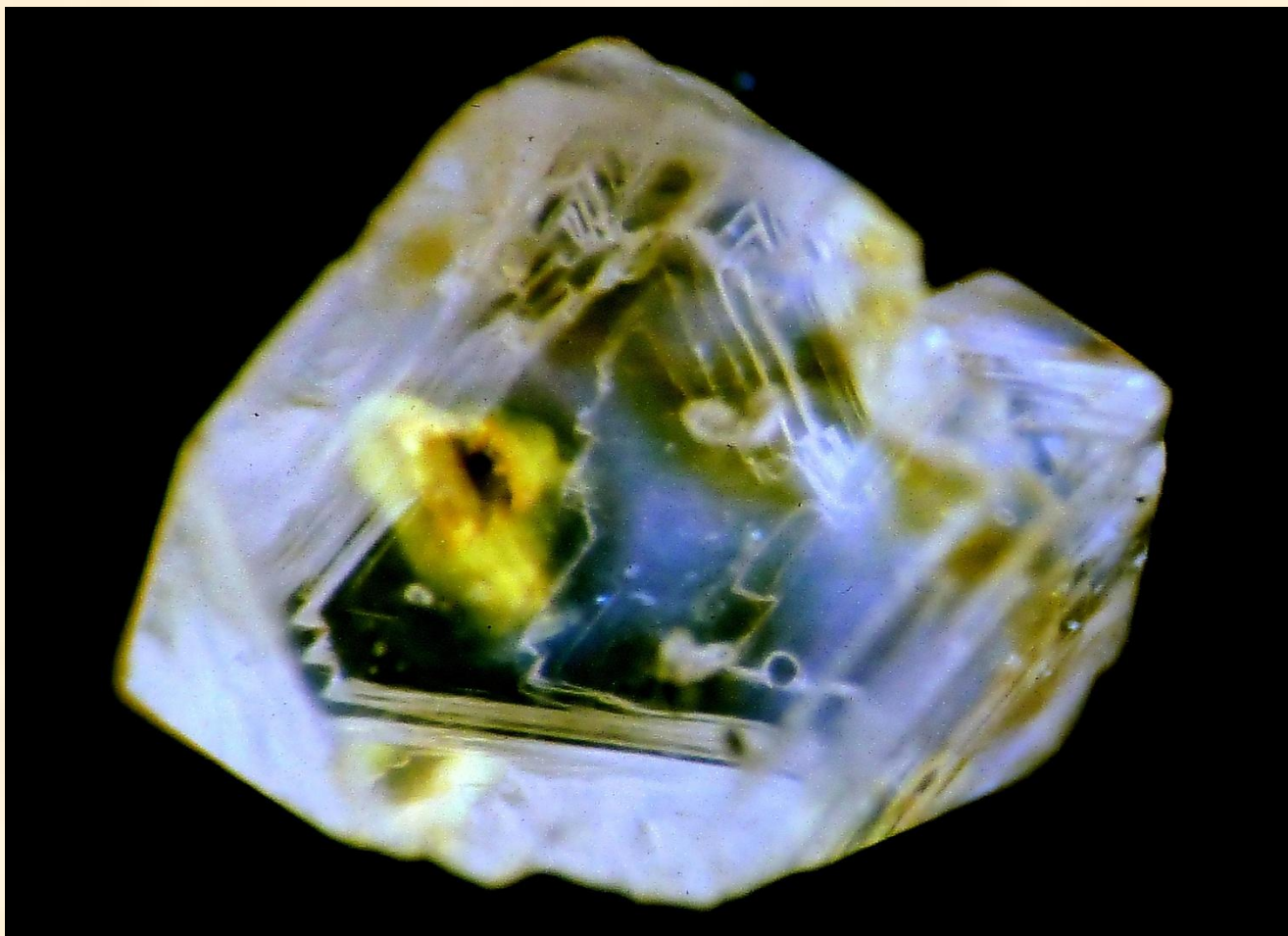
Фотолюминесценция пластинки алмаза (трубка Удачная, Якутия)



Лазерная люминесценция алмаза с газовыми включениями



Фотолюминесценция алмаза, разноцветная



Лазерная люминесценция алмаза, разноцветная

