

Приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы

УДК 621.317.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЕМКОСТНЫХ ДАТЧИКОВ ПО МГНОВЕННЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ*

В.С. Мелентьев, Е.А. Сусова, О.С. Склёз

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: vs_mel@mail.ru

При контроле параметров технологических процессов, предусматривающих непрерывный мониторинг свойств или состояний различных веществ, разбраковку продукции по геометрическим размерам, контроль перемещения или положения механизмов, широкое распространение получили емкостные датчики. В настоящее время высокую производительность обеспечивают методы и системы определения параметров емкостных датчиков по отдельным мгновенным значениям переходного процесса в измерительной цепи при подключении к ней напряжения постоянного тока. Использование таких методов обеспечивает сокращение времени измерения, которое не зависит от постоянной времени измерительной цепи, а определяется в основном длительностью образцовых интервалов времени, используемых при реализации методов. Одной из проблем, возникающих при реализации средств измерений, использующих подобные методы, является влияние неинформативных параметров измерительной цепи и их нестабильности на результат определения информативных параметров. Учет неинформативных элементов схемы замещения датчика позволяет выявить их влияние на информативные параметры. Целью работы является исследование влияния сопротивления соединительных проводников, подключающих емкостной датчик к измерительной цепи, на погрешность измерения емкости.

Ключевые слова: измерительная цепь, переходный процесс, мгновенные значения, погрешность.

Датчики положения и перемещения находят очень широкое применение, поскольку контроль данных характеристик является важным элементом правильно-

**Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-08-00252 А).*

Владимир Сергеевич Мелентьев (д.т.н., проф.), заведующий кафедрой «Информационно-измерительная техника».

Екатерина Александровна Сусова, аспирант.

Оксана Сергеевна Склёз, магистрант.

го функционирования большого числа разнообразных машин и механизмов [1].

В технологических процессах, где необходим непрерывный быстродействующий контроль свойств или состояний веществ [2], разбраковка продукции по свойствам или геометрическим размерам, все более широкое применение находят емкостные датчики (ЕД) положения и перемещения. В то же время многие физические величины измеряются с помощью их первичного преобразования в перемещения, которое они вызывают в образцах: это относится к измерению сил, давлений, ускорений, температур и т. д. [3, 4].

Использование мостовых схем для измерения емкости датчиков достаточно хорошо изучено [5]. В последнее время улучшение таких методов сводится в большей степени к совершенствованию способов автоматического уравнивания моста [4]. Однако реализация такого подхода к измерению емкости существенно увеличивает время измерения.

В последнее время все большее распространение находят методы определения параметров ЕД по отдельным мгновенным значениям (МЗ) переходного процесса (ПП) в измерительной цепи (ИЦ) при подключении к ней напряжения постоянного тока. В данных методах время измерения не зависит от постоянной времени ИЦ τ , а определяется в основном временем измерения мгновенных значений ПП и реализации алгоритма обработки измеренных значений, а также длительностью образцовых интервалов времени, используемых при реализации методов.

Еще одним фактором, оказывающим влияние на время измерения емкости, является то, как связаны между собой момент начала измерения МЗ переходного процесса и момент подключения напряжения к измерительной цепи.

В [6] авторами предложен метод измерения емкости датчика, который основан на использовании двух измерительных цепей: основной и вспомогательной. Метод обеспечивает возможность начала измерения в произвольный момент времени после начала измерительного процесса, что значительно расширяет возможности его применения.

Метод основан на том, что на первую последовательную активно-емкостную цепь, состоящую из неизвестных по значению элементов, средняя точка которой подключена ко второй последовательной ИЦ, состоящей из образцового резистора и емкостного датчика, подают напряжение постоянного тока; в произвольный момент времени одновременно измеряют первые МЗ переходных процессов на средних точках обеих цепей; через образцовый интервал времени с момента первого измерения одновременно измеряют вторые МЗ напряжений на средних точках обеих цепей и определяют неизвестную емкость второй ИЦ по полученным значениям.

Метод можно пояснить с помощью временных диаграмм (рис. 1).

Напряжение на средней точке первой ИЦ изменяется по закону

$$u_1(t) = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right], \quad (1)$$

где $\tau_1 = R_1 C_1$ – постоянная времени первой измерительной цепи.

Напряжение со средней точки первой измерительной цепи подается на вторую ИЦ. Напряжение на средней точке данной измерительной цепи равно

$$u_2(t) = u_1(t) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (2)$$

где $\tau_2 = R_0 C_X$ – постоянная времени второй ИЦ.

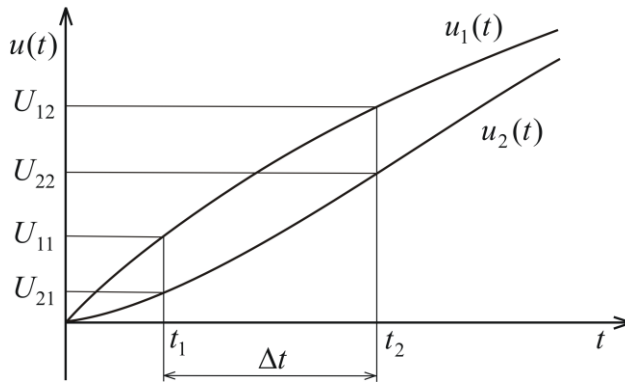


Рис. 1. Временные диаграммы, поясняющие метод

МЗ переходных процессов (1) и (2) в моменты времени t_1 и t_2 будут равны

$$U_{11} = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_1}\right) \right]; U_{21} = U_{11} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_2}\right) \right];$$

$$U_{12} = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1 + \Delta t}{\tau_1}\right) \right]; U_{22} = U_{12} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1 + \Delta t}{\tau_2}\right) \right].$$

Используя данные выражения, можно найти значение емкости:

$$C_X = - \frac{\Delta t}{R_0 \ln \left[\frac{(U_{22} - U_{12})U_{11}}{(U_{21} - U_{11})U_{12}} \right]}. \quad (3)$$

Схема информационно-измерительной системы (ИИС), с помощью которой можно реализовать метод, приведена на рис. 2.

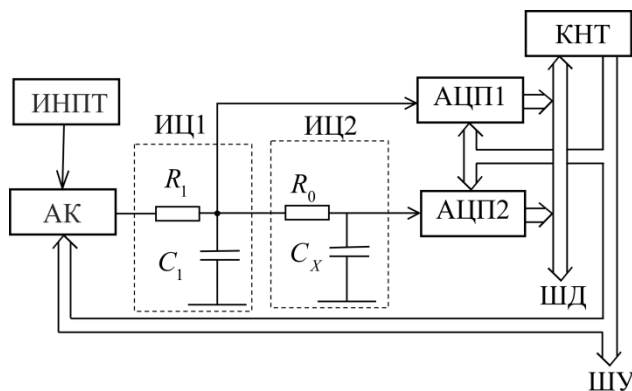


Рис. 2. ИИС, реализующая метод

В состав ИИС входят: источник опорного напряжения постоянного тока ИНПТ; аналоговый ключ АК; измерительные цепи ИЦ1 и ИЦ2; два аналого-цифровых преобразователя АЦП1 и АЦП2; контроллер КНТ с шинами управления ШУ и данных ШД.

Одной из проблем, которые возникают при построении средств измерений,

реализующих данный метод, является влияние неинформативных параметров ИЦ и их нестабильности на результат определения информативных параметров [7].

Учет неинформативных элементов схемы замещения ЕД позволяет выявить их влияние на информативные параметры. К таким элементам, в том числе, относится сопротивление соединительных проводников, подключающих емкостной датчик к ИЦ. Наличие данного сопротивления приводит к отклонению реального переходного процесса от используемой модели, что вызывает дополнительную погрешность определения емкости датчика.

С учетом сопротивлений соединительных проводников R_{Π} постоянная времени ИЦ примет вид

$$\tau_p = C_X (R_0 + R_{\Pi}).$$

Проведем оценку предельной погрешности определения емкости, обусловленной конечным значением сопротивления соединительных проводников, используя методику, предложенную в [8]. Методика заключается в определении погрешности измерения параметра как функции, аргументы которой заданы приближенно с погрешностью, соответствующей отклонению модели от реального процесса в ИЦ.

Так как первая ИЦ может иметь в общем случае произвольные параметры, то считая, что предельные абсолютные погрешности аргументов соответствуют наибольшему отклонению параметров модели от реального ПП во второй измерительной цепи ΔU_{\max} , получим значение абсолютной погрешности измерения емкости в соответствии с (3):

$$\Delta C_X = \left[\left| \frac{\partial C_X}{\partial U_{21}} \right| + \left| \frac{\partial C_X}{\partial U_{22}} \right| \right] \Delta U_{\max}. \quad (4)$$

Предельная относительная погрешность определения C_X с учетом (3) и (4) примет вид

$$\delta_C = \frac{\tau_2}{\Delta t} \left\{ \frac{2 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_2}\right)}{\exp\left(-\frac{t_1}{\tau_2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_2}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_1}\right) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_1}\right) \right]} + \frac{2 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_2}\right)}{\exp\left(-\frac{t_1}{\tau_2}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_1}\right) \right]} \right\} \times \left[\exp\left[-\frac{\tau_p \ln\left(\frac{\tau_p}{\tau}\right)}{\tau_p - \tau} \right] - \exp\left[-\frac{\tau \ln\left(\frac{\tau_p}{\tau}\right)}{\tau_p - \tau} \right] \right]. \quad (5)$$

Анализ выражения (5) показывает, что погрешность зависит от следующих соотношений: между образцовым интервалом времени Δt и постоянной времени второй ИЦ τ_2 ; между сопротивлением соединительных проводников R_{Π} и сопротивлением R_0 ; между интервалом времени с момента подключения опорного напряжения к измерительной цепи и моментом начала измерения t_1 и постоянной времени второй ИЦ τ_2 ; между постоянными времени обеих цепей τ_1 и τ_2 . Графики зависимости погрешности δ_C от $\Delta t/\tau_2$ и τ_1/τ_2 при $t_1 = 0, 1\tau_2$, которые построены на

основе выражения (5), приведены на рис. 3 и 4 для $R_{II}/R_0 = 0,005$ и $R_{II}/R_0 = 0,001$ соответственно.

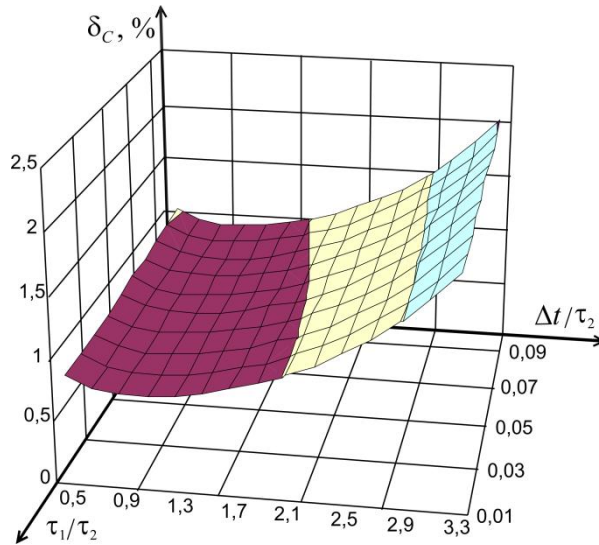


Рис. 3. Зависимость погрешности δ_C от $\Delta t/\tau_2$ и τ_1/τ_2 при $t_1 = 0,1\tau_2$ и $R_{II}/R_0 = 0,005$

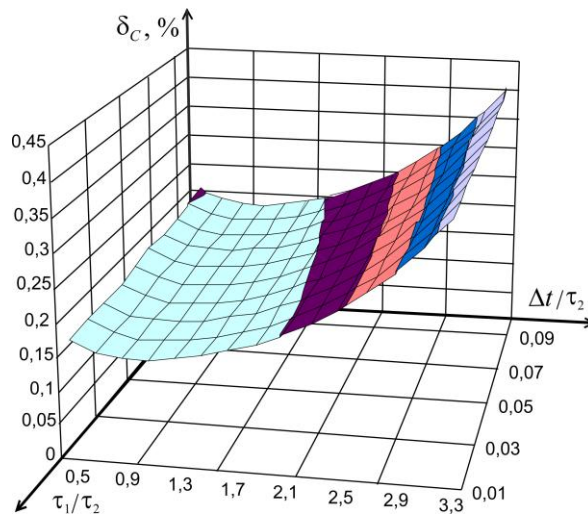


Рис. 4. Зависимость погрешности δ_C от $\Delta t/\tau_2$ и τ_1/τ_2 при $t_1 = 0,1\tau_2$ и $R_{II}/R_0 = 0,001$

Для оценки влияния соотношения между моментами начала измерительного процесса и подключения напряжения к ИЦ на рис. 5 приведен график зависимости погрешности δ_C от $\Delta t/\tau_2$ и τ_1/τ_2 при $t_1 = 0,5\tau_2$ для $R_{II}/R_0 = 0,005$.

Анализ рис. 3–5 показывает, что значение погрешности существенно зависит от отношения образцового интервала времени Δt к постоянной времени ИЦ τ_2 . При уменьшении соотношения между сопротивлением соединительных провод-

ников R_{II} и сопротивлением R_0 погрешность уменьшается.

Погрешность практически не зависит от отношения постоянных времени обеих цепей в диапазоне изменения $0 < \frac{\tau_1}{\tau_2} \leq 0,1$, если выбрать сопротивления резисторов в первой и второй ИЦ одинаковыми. Это позволяет оставлять значения элементов первой измерительной цепи постоянными при достаточно широком диапазоне изменения емкости.

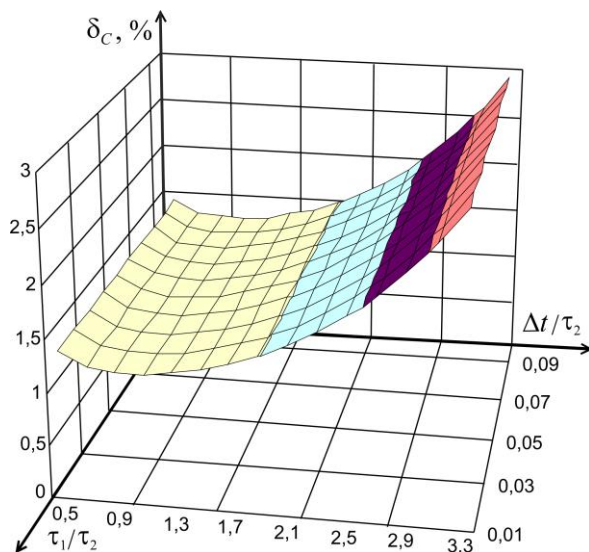


Рис. 5. Зависимость погрешности δ_C от $\Delta t/\tau_2$ и τ_1/τ_2 при $t_1 = 0,5\tau_2$ и $R_{II}/R_0 = 0,005$

Исследованный в статье метод измерения емкости датчика, основанный на использовании двух измерительных цепей, параметры одной из которых могут быть выбраны произвольным образом, обеспечивает возможность начала измерения в произвольный момент времени после начала переходного процесса в ИЦ, что значительно расширяет возможности его применения.

Полученные аналитические выражения для определения погрешности измерения емкости, а также приведенные графики погрешности позволяют производить оптимальный выбор параметров измерительного процесса и значения сопротивления образцового резистора в зависимости от требуемой точности и времени измерения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Хашемиан Х.* Датчики технологических процессов. Характеристики и методы повышения надежности. – М.: Бином, 2008. – 336 с.
2. *Батищев В.И., Мелентьев В.С.* Измерение параметров емкостных датчиков положения и перемещения. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 124 с.
3. *Azimloo H., Rezazadeh G., Shabani R.* Development of a capacitive angular velocity sensor for the alarm and trip applications // Measurement. – 2015. – V. 63. – P. 282–286.
4. *Nerino R., Cabiati F., Picotto G.B., Sacconi A.* A surface profile reconstruction method based on multisensor capacitive transducers // Measurement. – 1994. – V. 13, I. 1. – P. 77–84.
5. *Малиновский В.Н.* Цифровые измерительные мосты. – М.: Энергия, 1976.
6. *Мелентьев В.С., Батищев В.И.* Аппроксимационные методы и средства измерения параметров двухполюсных электрических цепей. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 200 с.

7. *Melent'ev V.S.* Methods for increasing the accuracy of measurements of the parameters of capacitive transducers // *Measurement Techniques*. – 2014. – V. 57, No. 7. – P. 800–804.
8. *Мелентьев В.С., Костенко Е.В., Латухова О.А.* Оценка погрешности метода измерения параметров двухполосных электрических цепей по мгновенным значениям из-за отклонения реального переходного процесса от модели // *Математическое моделирование и краевые задачи: Тр. VIII Всерос. науч. конф. с междунар. участием*. – Самара: СамГТУ, 2011. – Ч. 2. – С. 189–192.

Статья поступила в редакцию 3 октября 2016 г.

STUDY OF THE ERROR OF THE METHOD OF DETERMINATION OF PARAMETERS OF CAPACITOR SENSORS ON INSTANT VALUES OF TRANSIENT PROCESSES

V.S. Melent'ev, E.A. Susova, O.S. Sklez

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

In the control of parameters technological processes, which allow to do the continuous monitoring of the properties or conditions of various materials, grading products by the geometric dimensions, control of movement or position of the mechanisms, widespread capacitive sensors. Currently, high performance provide methods and systems of determining parameters of capacitive sensors for individual instantaneous values of the transition process in the measuring circuit when their connected to a DC voltage. The use of such methods provides a reduction in measurement time, which does not depend on the time constant of the measuring circuit, and is mainly determined by the duration of intervals used to implement the methods. One of the problems arising in the implementation of measurement tools using similar techniques, it is the effect of uninformative parameters of the measuring circuit and their instability on the result of the determination of informative parameters. Accounting uninformative elements of the equivalent circuit of the sensor allows to determine their influence on informative parameters. The aim of this work is to study the influence of resistance of connecting wires that connect the sensor to the measurement circuit, on capacity measurement error.

Keywords: *the measuring circuit, transient, instant values, an error.*

*Vladimir S. Melent'ev (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Ekaterina A. Susova, Postgraduate Student.
Oksana S. Sklez, Graduate Student.*

УДК 549.08; 622.276.5:550.064.45

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАРБОНАТНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

А.В. Песков, В.А. Ольховская, И.А. Степанова

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Приведены результаты количественной оценки содержаний карбонатных минералов в поликомпонентных образцах горных пород методом внутреннего стандарта-корунда. В процессе исследований апробирован рентгенографический количественный фазовый анализ и определены погрешности измерения содержаний отдельных компонентов, обусловленные режимом работы рентгеновской аппаратуры, условиями препарирования образцов, влиянием изоморфных примесей и особенностями интерпретации дифрактограмм. Отмечено влияние текстурных различий изучаемых минералов на величину погрешности при определении корундовых чисел. Экспериментально обоснован выбор аналитических линий исследуемого минерала и стандарта для повышения точности количественных определений.

***Ключевые слова:** рентгенографический фазовый анализ, минеральная фаза, метод внутреннего стандарта, корундовое число, изоморфная примесь, дифрактограмма, интегральная интенсивность, содержание карбонатного минерала.*

Введение

Количественный анализ вещества с оценкой карбонатности является актуальной задачей литологии и используется для уточнения минералогического состава нефтегазосодержащих пород [1], в которых карбонаты являются преобладающей фазой или цементирующим материалом. Он может также проводиться с целью изучения природы неорганических отложений, накапливающихся в оборудовании нефтяных скважин, и механических примесей в добываемой продукции. Определение карбонатности пород-коллекторов при петрофизических исследованиях можно проводить традиционным химическим методом или альтернативным экспрессным методом рентгенографического фазового анализа.

Теория эксперимента

В статье обсуждаются результаты количественного анализа эталонных образцов карбонатов разного генезиса и минералов карбонатной группы, присутствующих в образцах пород-коллекторов нефти и газа. В процессе исследований апробировался рентгенографический количественный фазовый анализ с использованием внутреннего стандарта-корунда и корундовых чисел по картотеке PDF. Для обработки результатов измерений использовалась система уравнений

Александр Владимирович Песков (к.г.-м.н.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Валерия Александровна Ольховская (к.т.н.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Ирина Александровна Степанова, ассистент кафедры «Высшая математика и прикладная информатика».

$$\begin{cases} \frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{X_1}{X_2}, \\ \frac{I_{N-1}}{I_N} = \frac{K_{N-1}}{K_N} \cdot \frac{X_{N-1}}{X_N}, \\ \sum_{i=1}^N X_i = 1, \end{cases} \quad (1)$$

где X – концентрации определяемых фаз;
 I – интенсивности аналитических пиков определяемых фаз;
 K – пересчетные коэффициенты;
 N – количество фаз.

Для определения содержания минералов по формулам (1) измеряют отношение интенсивностей аналитических линий каждой фазы и фазы, принятой за стандартную, а также определяют постоянные коэффициенты на двойных смесях. Если в качестве внутреннего стандарта используется корунд, то для определения количества анализируемого минерала ориентируются на карточки образцов минерала из картотеки PDF, где за корундовое число K принимается отношение интенсивности самого сильного пика минерала к пику корунда.

В случае, когда исследуемые образцы характеризуются полиминеральным составом, при проведении рентгеновского количественного анализа содержания отдельных компонентов методом внутреннего стандарта могут возникать вопросы (например, какова погрешность измеренных содержаний или насколько существенны кристаллохимические различия между изучаемыми минералами и теми, что использованы в качестве эталонов для получения корундовых чисел в картотеке PDF). Проведение рентгеновского анализа требует обоснования режимов работы рентгеновской установки и условий препарирования образцов [2]. Кроме того, линии исследуемого минерала и стандарта необходимо выбирать таким образом, чтобы они не перекрывались даже частично и были достаточно интенсивными для результативного анализа.

Известно, что интенсивность отраженных рентгеновских лучей зависит не только от определенных минеральных фаз, но и обусловлена влиянием изоморфных примесей, входящих в кристаллическую решетку минерала. Для кальцита с химической формулой CaCO_3 возможно вхождение до 20 % изоморфных примесей Mg, Fe, Mn, а для железистого доломита-анкерита – вхождение Fe. Не для всех разновидностей минералов в картотеке PDF имеются корундовые числа. У доломита и анкерита корундовые числа различаются.

Для сравнения результатов экспериментов рассчитывалась погрешность в определении $K = I_i/I_{\text{кор}}$ по интегральным интенсивностям четырех препаратов одного образца по стандартной формуле

$$\delta_x = \frac{\sigma_x}{\bar{x}}, \quad (2)$$

где δ_x – относительная погрешность;
 \bar{x} – среднее значение измерений;
 σ_x – среднее квадратичное отклонение.

Для выражения интегральной интенсивности i -й минеральной фазы с некоторой объемной концентрацией v_i использована зависимость [2]

$$I_i = k_1 k_2 k_{3i} A(\Theta, \mu) v_i dv, \quad (3)$$

где

$$k_1 = \frac{e^4}{C_4 m^2}; \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R}; \quad (5)$$

$$k_{3i} = \frac{1 + \cos^2 \Theta_i}{\cos \Theta_i \sin^2 \Theta_i} M_{hkl} |F_{hkl}|^2 N_i^2; \quad (6)$$

Θ_i – брэгговский угол;

F_{hkl} – структурная амплитуда отражения hkl ;

$|F_{hkl}|^2$ – структурный фактор;

N_i – число элементарных ячеек в единице объема;

m – число атомов в элементарной ячейке;

λ – длина волны;

R – радиус гониометра;

I_0 – интенсивность первичного пучка;

M_{hkl} – множитель повторяемости;

$A(\Theta, \mu)$ – множитель поглощения;

μ – линейный коэффициент поглощения;

dV – элементарный объем образца.

Структурная амплитуда отражения hkl при замещении атомов сорта А атомами сорта В:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^m |\chi f_A + (1 - \chi) f_B| e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} + \sum_{r=m+1}^n f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}, \quad (7)$$

где f_A – атомный множитель с атомами сорта А с координатами x_i, y_i, z_i ;

f_B – атомный множитель с атомами сорта В;

f_r – атомный множитель с атомами сорта r ;

m – число атомов А в элементарной ячейке;

χ – доля атомов сорта А, замещенных сортом В.

Результаты расчета интенсивности по данным уравнениям для карбонатного вещества показывают, что интенсивность отражений при полном замещении Mg на Fe изменяется в 5 раз. Однако рефлекс с индексами 113 слабо зависит от изоморфных замещений. Интенсивность пика пропорциональна $|F_{hkl}|^2$ [2].

Измерения и результаты количественного анализа

Рентгеноструктурный анализ выполнен на установке Thermo scientific ARL XtrA.

Для исследования образцы дробились и растирались в дистиллированной воде в агатовой ступке до получения густой суспензии. Полученную массу помещали в кювету. Для повышения надежности усредненных результатов применялся метод квадратования и квартования.

По данным [3] кальцит как компонент горных пород может быть представлен различными генетическими разностями с неодинаковым размером зерен: спаритом, микроспаритом и микритом. Нами были отобраны в числе прочих образцы карбонатных пород месторождения Солнечное, где в микритовой матрице выделяются зерна спарита размером до 1 мм, образовавшегося или в пустотах выщелачивания, или перекристаллизацией. В качестве эталонов использовались образцы химически полученного синтетического кальцита ЧДА, мела, исландского шпата, магнезиального кальцита.

На этих образцах определялись размеры блоков когерентного рассеяния (бкр) и величины микроискажений. Для исландского шпата размер бкр составил 320 нм, для мела 110 нм, для хомогенного кальцита 65 нм. По положению пика магнезиального кальцита с $D_{104} = 0.3027$ нм и данным из [4] кальцит включает изоморфной примеси до 3 % масс. На образцах доломитов Ковалевского месторождения и образце доломита месторождения Челябинской области определялось количество изоморфного железа согласно методике [4] по двум параметрам: m и n . Участки дифрактограмм исследованных образцов представлены на рис. 1 и 2.

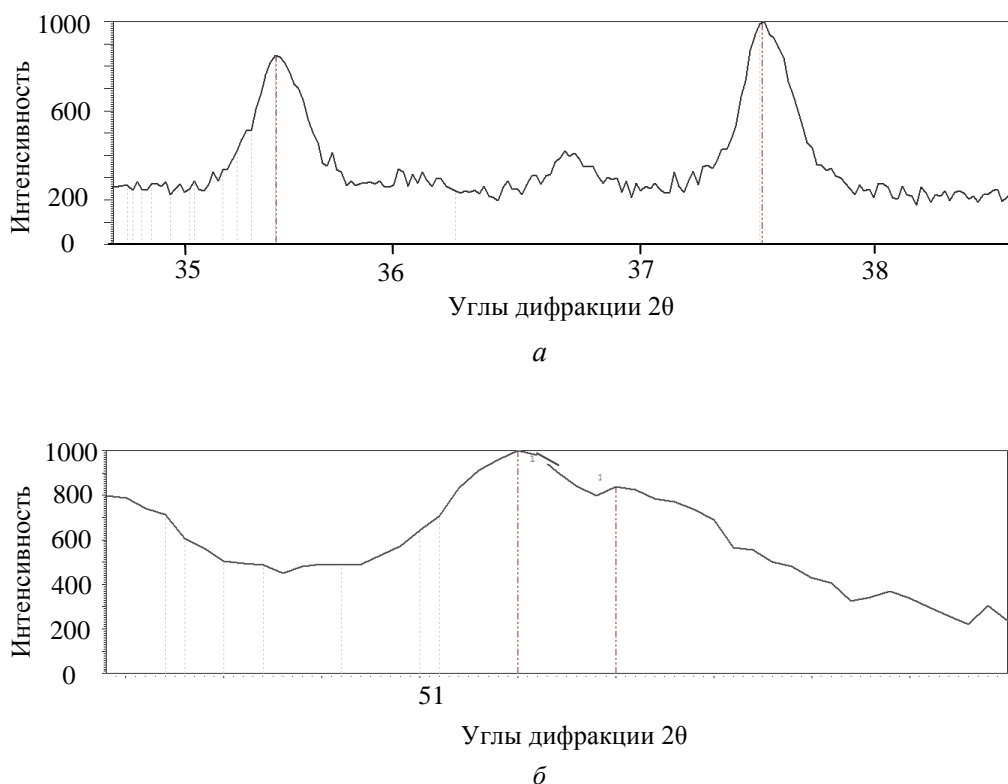


Рис. 1. Участки дифрактограмм (обр. № 5, Ковалевское месторождение):
 а – с $d_1 = 0.253$ нм и $d = 0.24$ нм; б – с $d = 0.1786$ нм

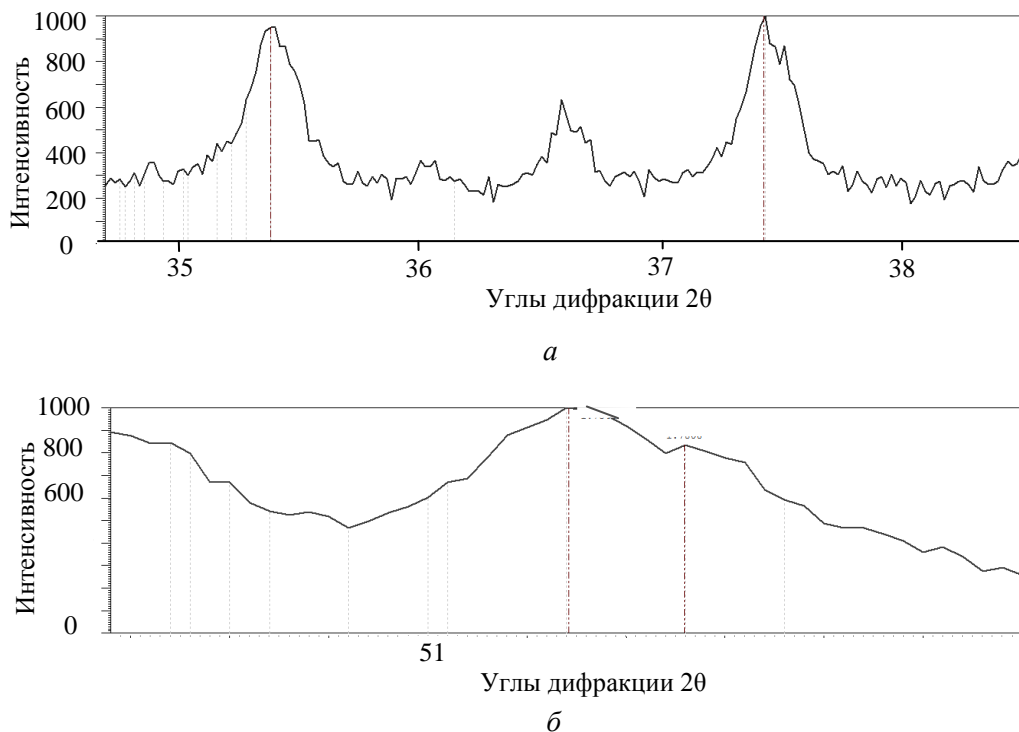


Рис. 2. Участки дифрактограмм
(образец доломита, месторождение Челябинской области):
а – с $d = 0.1786$ нм; б – с $d_1 = 0.254$ нм и $d = 0.24$ нм

По соотношению пиков доломита в образце № 5 и образце челябинского доломита с индексами 015 и 110, равному $m = 0.8$, доломит согласно [4, 5] содержит 3 % FeO. Соотношение рефлексов 009 и 116 и полученный на этой основе коэффициент $n = 0.6$ также показывают содержание в минерале 3 % FeO массовых.

Оценка содержаний минералов методом внутреннего стандарта с использованием корундовых чисел проводилась по самым сильным линиям минерала и эталона корунда с расчетом погрешности результата. В ходе исследований выполнено определение интегральной интенсивности ряда пиков кальцита и доломита, корунда; в качестве пересчетных коэффициентов для каждого минерала выбиралась пара не наложенных и не перекрывающихся частями пиков исследуемого минерала и корунда, характеризующихся при съемке оптимальной погрешностью. Образцы снимались при скорости до 0.4 гр/мин с вращением в собственной плоскости 4 раза, определялись соотношения интегральных интенсивностей минерала и эталона $K = I_M/I_s$, при содержании эталона 50 и 25 %. Регистрировались пики корунда с $d = 0.348; 0.238; 0.2085; 0.174$ нм, пики кальцита – 0.303 и 0.191 нм, пики доломита – 0.289; 0.2405; 0.219; 0.1.78 нм, пик кварца – 0.334 нм и аналитические линии сидерита и магнезита.

Далее по полученным интенсивностям и корундовым числам были определены содержания минералов.

Значения корундовых чисел для карбонатных минералов, а также коэффициентов, полученных при пересчете значений, приведены в табл. 1. Здесь нужно

отметить, что выбор пиков, соответствующих корундовым числам для кальцита 0.303 и 0.285, мало приемлем, поскольку, как показано на рис. 3, рядом с линией корунда с $d = 0.2085$ нм находится линия кальцита с $d = 0.2096$ нм.

Для сравнения на рис. 4 показан симметричный пик 104 кальцита.

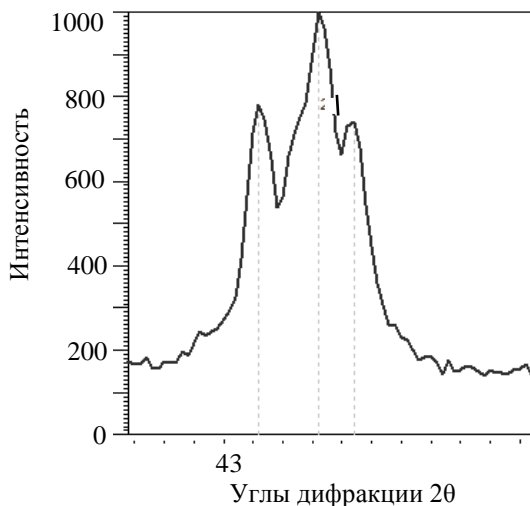


Рис. 3. Смесь «корунд – кальцит», скорость детектора 0.5 °/мин (пики 202 кальцита и корунда перекрываются «хвостами»)

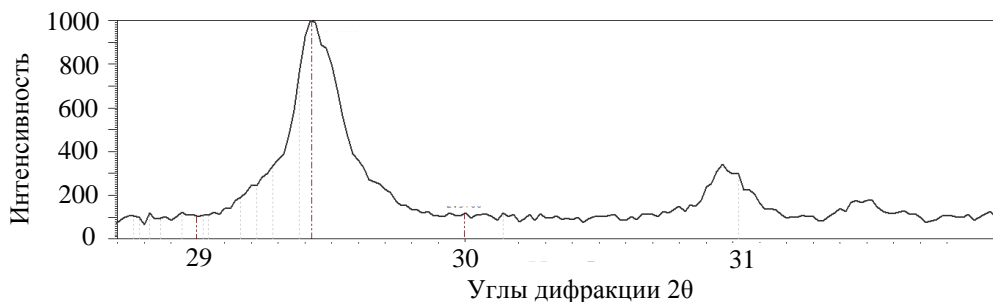


Рис. 4. Симметричный пик 104 кальцита

Поэтому для анализа выбрана линия с $d = 0.348$ нм и для нее пересчитаны корундовые числа для пиков кальцита и доломита, значения которых представлены в табл. 1.

Рассмотрим результаты определения содержаний минералов на искусственно полученных образцах кальцита и образце челябинского доломита.

Образцы отличаются по величине относительной погрешности δ , % (табл. 2).

Корундовые числа для карбонатных минералов

Минерал	<i>hkl</i> минерала	$d_i/d_{кор}$	K	Номер карточки PDF
Доломит	104	0.289/0.209	2.51	01-071-3697
			2.55	01-073-2444
		0.289/0.348	3.86	Пересчитанные из 01-071-3697
	11–3	0.219/0.209	0.66	Пересчитанные из 01-071-3697
			0.63	Пересчитанные из 01-073-2444
		0.219/0.348	1.03	Пересчитанные из 01-071-3697
Кальцит	104	0.303/0.209	3.24	01-071-3699
			3.22	01-081-2027
		0.303/0.348	4.95	Пересчитанные из 01-071-3699
	108	0.1913/0.209	0.59	Пересчитанные из 01-071-3699
			0.60	Пересчитанные из 01-081-2027
		0.1913/0.348	0.92	Пересчитанные из 01-071-3699
Анкерит	104	0.289/0.209	3.14	01-083-1531
			3	01-084-2066
Сидерит	104	0.279/0.348	3.58	01-083-1764

Таблица 2

Экспериментальные пересчетные коэффициенты $K_{ср}$ для карбонатных минералов

Состав образца	$d_i/d_{кор}$	$K_{ср}$	$\delta, \%$	$d_i/d_{кор}$	$K_{ср}$	$\delta, \%$
Кальцит синтетический ЧДА	0.1913/0.348	1.08	5.5	0.303/0.348	5.1	18
Кальцит магниальный	0.1913/0.348	0.65	9.9	0.33/0.348	4.38	15.6
Кальцит: смесь мела (50 %) и исландского шпата (50 %)	0.1913/0.348	1.096	12.3	0.303/0.348	16.59	20.5
Доломит	0.219/0.348	0.86	16.3	0.289/0.348	5.55	7.2
Сидерит	–	–	–	0.279/0.348	3.06	15.05

Наименьшее отклонение получилось у синтетического кальцита ЧДА, а наибольшее – у смеси мела и исландского шпата. Для образца синтетического кальцита получены близкие значения истинного содержания кальцита в смеси – 25,5 %. Для смеси мела и исландского шпата при $d_{кал}/d_{кор} = 0.303/0.348$ получены значительные отклонения: 16.59 % и содержание, которое сильно отличается от истинного: относительная погрешность $[(C - C_{ист})/C_{ист}] \cdot 100 = 232 \%$ (табл. 3). Возможным объяснением этого факта является то, что находящиеся в образце кристаллы кальцита исландского шпата обладают высокой степенью совершенства (размер бкр до 300 нм). Соответственно, определенные плоскости кристал-

лов обладают большей возможностью текстурированности, приводящей к значительным завышениям интегральных интенсивностей. Это, вероятно, характерно для плоскости 104 кальцита в большей или меньшей степени. Закономерное уменьшение или увеличение отношения I спайного к I неспайному может служить мерой предпочтительной ориентировки кристаллов в агрегате [6].

Таблица 3

Содержание карбонатных минералов в искусственных смесях кальцита

Состав образца	$d_i/d_{кор}$	$C, \%$	$(C-C_{ист})/C_{ист}, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C, \%$	$(C-C_{ист})/C_{ист}, \%$	$C_{ист}, \%$
Кальцит синтетический ЧДА	0.1913/0.348	29.7	18.9	0.303/0.348	25.5	2	25
Кальцит магниальный	0.1913/0.348	17	32	0.303/0.348	21.9	12	25
Кальцит: смесь мела (50 %) и исландского шпата (50 %)	0.1913/0.348	60.3	20.7	0.303/0.348	166.4	232	50
Сидерит	–	–	–	0.279/0.348	27.6	44	50

Исследованиями [7] установлено, что интенсивность пика 104 кальцита в смеси со стандартом кварцем для исландского шпата почти в 2 раза больше, чем для мела. Средний коэффициент пропорциональности в пересчете на корундовое число при $d_{кал}/d_{кор} = 0.303/0.348$ для кальцита ЧДА составил 5.1, что достаточно близко к данным из картотеки PDF (см. табл. 1). Для магниального кальцита пересчитанный коэффициент пропорциональности при $d_{кал}/d_{кор} = 0.303/0.348$ снижается до 4.38. Это связано с влиянием изоморфной примеси магния на рассеивающую способность атомов, статическим искажением кристаллической решетки. Интенсивность самого сильного пика карбонатов 104, соответственно, $d = 0.303$ нм для кальцита и $d = 0.289$ нм для доломита сильно изменяется при замещениях $Ca \rightarrow Mg \rightarrow Fe$. В связи с этим данный рефлекс карбонатов малопригоден для проведения количественного анализа. Для образца смеси мела и исландского шпата коэффициент пропорциональности при $d_{кал}/d_{кор} = 0.303/0.348$ составил 16.59, это значение завышено из-за текстурированности образца. Измерение данного показателя при специальной боковой набивке кюветы дало значение 5,4, близкое к указанному в картотеке PDF. При $d_{кал}/d_{кор} = 0.1913/0.348$ коэффициент пропорциональности для кальцита ЧДА $K = 1.08$ незначительно отличается от $K_{ср}$ смеси исландского шпата и мела, который равен 1.096, и оба они отличаются от пересчитанного корундового числа всего на 17 %. Коэффициент $K_{ср}$ при $d_{кал}/d_{кор} = 0.1913/0.348$ для магниального кальцита ниже пересчитанного корундового числа на 29 %.

Содержания карбонатных минералов, полученные при $d_{кал}/d_{кор} = 0.1913/0.348$, приведены в табл. 3. Относительные погрешности для немагниальных кальцитов составили не более 18.9 %.

В табл. 4 представлены результаты определения содержания доломита в искусственной смеси. Следует отметить, что погрешность в определении содержания доломита с $d = 0.219$ нм по линии 108 значительно ниже, чем с $d = 0.289$ нм по линии 104, и составляет всего 0.6 %.

Содержание фазы доломита в образце доломита месторождения Челябинской области (минералы: C_1 – доломит, C_2 – кварц)*

$d_i/d_{кор}$	$C_1, \%$	$C_2, \%$	$\Sigma C, \%$	$(C-C_{ист})/C_{ист}, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C_1, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C_2, \%$	$\Sigma C, \%$	$(C-C_{ист})/C_{ист}, \%$
0.219/0.348	43.8	5.9	49.7	0.6	0.303/0.348	70.7	0.334/0.348	5.9	76.6	50

* Состав образца: доломит с примесью кварца.

В табл. 5 и 6 приведены результаты определения содержания карбонатных минералов в образцах горных пород-коллекторов. Относительная погрешность определения содержания кальцита (обр. № 1, Солнечное месторождение) не превышает 11 % при $d_i/d_{кор} = 0.1913/0.348$, тогда как при $d_i/d_{кор} = 0.289/0.348$ величина погрешности составляет 19,8 %.

Таблица 5

Содержание карбонатных минералов в породах-коллекторах по линиям $d_i/d_{кор}$ 0.289/0.348 и 0.303/0.348 (минералы: C_1 – доломит, C_2 – кальцит, C_3 – кварц)

Интервал глубин, м	$d_i/d_{кор}$	$C_1, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C_2, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C_3, \%$	$\Sigma C = C_1 + C_2, \%$	$(\Sigma C - C_{ист})/C_{ист}, \%$	$C_{ист}, \%$
Образец № 3, Ковалевское месторождение									
3292-3293	0.289/0.348	82.6	0.303/0.348	0.8	–	–	83.4	66.8	50
Образец № 4, Ковалевское месторождение									
–	0.289/0.348	152.9	0.303/0.348	8.2	–	–	161.1	222.3	50
Образец № 5, Ковалевское месторождение									
3175-3176	0.289/0.348	86.7	0.303/0.348	1.0	–	–	87.6	75.3	50
Образец № 1, Солнечное месторождение									
Скв. 1, 2395-2396	–	–	0.303/0.348	40.1	–	–	40.1	19.8	50
Образец № 2, Солнечное месторождение									
Скв. 1, 2390-2391	–	–	0.303/0.348	0	–	–	48.2	3.5	50
Усть-Сокское месторождение									
Поверхн. условия	–	–	0.303/0.348	10.9	0.334/0.348	45.8	56.7	13.4	50
Образец № 5, Степное месторождение									
Скв. 50, 2830-2848	0.289/0.348	5.0	–	–	0.334/0.349	37.2	42.2	15.6	50
Образец № 6, Степное месторождение									
Скв. 50, 3093-3095	0.289/0.348	58.1	–	0	–	–	58.1	16.2	50

Определение содержаний по паре минералов дает для ряда образцов (обр. №№ 3, 4, 5, Ковалевское месторождение) завышенные значения, вероятно, вследствие текстурированности препаратов. Основным компонентом образцов является доломит. Содержания, определенные по остальным образцам, имеют

удовлетворительную погрешность (см. табл. 5). Вместе с тем в ходе определения содержаний минералов в образцах Ковалевского месторождения по паре линий минерал-стандарт с $d_i/d_{кор} = 0.219/0.348$ получена максимальная погрешность 10,4 %, минимальная – 2,6 % (см. табл. 6). Анализируя полученные результаты, можно заключить, что определение содержаний по этой паре линий является предпочтительным, а многократная перенабивка кюветы повышает надежность метода.

Таблица 6

Содержание минеральных фаз в породах коллекторах

$d_i/d_{кор}$	$C_1, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C_2, \%$	$d_i/d_{кор}$	$C_3, \%$	$\Sigma C = (C_1 + C_2 + C_3), \%$	$(C - C_{ист}) / C_{ист}, \%$
	Доломит		Кварц		Кальцит		
Образец № 3, Ковалевское месторождение							
0.219/ 0.348	54	0.334/ 0.348	1.2	0.303/ 0.348	1	56.2	10.4
Образец № 4, Ковалевское месторождение							
0.219/ 0.348	39.5	0.334/ 0.349	1.2	0.303/ 0.348	8	48.7	2.6
Образец № 5, Ковалевское месторождение							
0.219/ 0.348	39.0	0.334/ 0.350	6.7	0.303/ 0.348	1	46.7	6.6
Образец № 1, Солнечное месторождение							
–	–	–	–	0.1913/ 0.348	49	49	11

В табл. 7 представлены экспериментальные и пересчитанные коэффициенты K для разных пар рефлексов доломита и корунда, а в табл. 8 – значения содержания доломита в одном из образцов Ковалевского месторождения, рассчитанные по отношению $d_i/d_{кор}$ разных пар рефлексов.

Таблица 7

Экспериментальные и пересчитанные коэффициенты K для разных пар рефлексов доломита и корунда (образец № 3, Ковалевское месторождение)

Отношение $d_i/d_{кор}$ рефлексов	$K_{ср}, \text{эксп.}$	$\delta, \%$	$K, \text{пересч.}$
0.219/0.348	1.0	25	1.03
0.219/0.238	1.5	10	1.68
0.2404/0.238	0.51	6	0.65
0.178/0.174	0.91	25	1.13

Сравнивая значения, можно отметить, что погрешность в оценке содержания, рассчитанного для пары рефлексов $d_i/d_{кор} = 0.2404/0.238$, является максимальной и составляет 22 %. Наименьшей погрешностью характеризуются определения содержаний по парам рефлексов 0.219/0.348 и 0.219/0.238 – соответственно 2,6 и 12 %.

Таблица 8

**Содержание доломита в образце № 3 Ковалевского месторождения
(по отношению $d_i/d_{кор}$)**

Отношение $d_i/d_{кор}$ рефлексов	$C_{ср}$, эксп., %	$(\Delta C/C) \cdot 100$, %
0.219/0.348	48.7	2.6
0.219/0.238	45	12
0.2404/0.238	39	22
0.178/0.174	41	18

Как следует из рис. 5, линии с $d_i/d_{кор} = 0.2404/0.238$ менее приемлемы для анализа, так как рефлексы перекрываются частично крыльями линий, вследствие чего погрешность при определении содержаний больше, чем для $d_i/d_{кор} = 0.219/0.348$. Пик с индексами 11–3 ($d = 0.2191$ нм) доломита симметричен и не перекрывается.

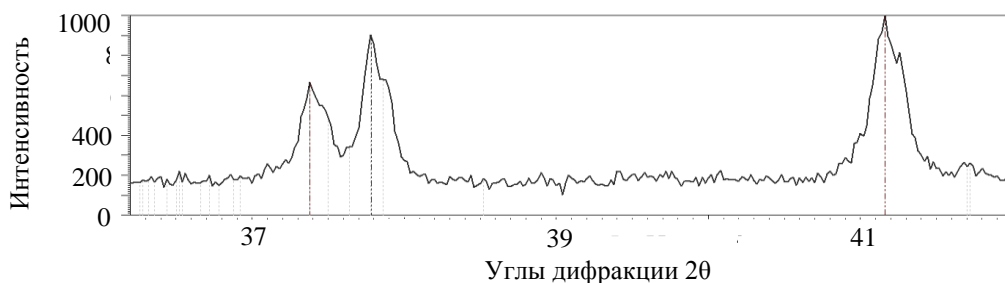


Рис. 5. Пики 110 доломита ($d = 0.24039$ нм) и корунда ($d = 0.2379$ нм) для образца № 3 Ковалевского месторождения

Заключение

В результате апробирования метода рентгенографического количественного фазового анализа установлено, что он может служить инструментом определения содержаний карбонатного вещества в образцах горных пород. Погрешность количественной оценки зависит от режима работы рентгеновской аппаратуры, условий препарирования образцов, наличия изоморфных примесей и особенностей интерпретации дифрактограмм.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на установке Thermo scientific ARL XtrA и позволил определить содержание минералов карбонатной группы методом внутреннего стандарта-корунда по аналитическим линиям минерала и эталона. Определение содержания минералов производилось по соотношению интегральных интенсивностей минерала и эталона при содержании эталона 50 и 25 %, при этом интенсивности пиков и корундовые числа рассчитывались для разных пар рефлексов. Регистрировались пики корунда с $d = 0.348$; 0.238; 0.2085; 0.174 нм, пики кальцита – 0.303 и 0.191 нм, пики доломита – 0.289; 0.2405; 0.219;

0.178 нм, пик кварца – 0.334 нм и аналитические линии сидерита и магнезита. Далее по полученным интенсивностям и корундовым числам были определены содержания минералов.

С научно-практической точки зрения важен следующий полученный в ходе эксперимента вывод.

В целях уточнения результатов рентгенографического количественного фазового анализа поликомпонентных образцов горных пород нефтяных месторождений содержание карбонатных минералов предпочтительно определять по линиям минерал-стандарт с $d_i/d_k = 0.1913/0.348$ нм (для кальцита) и $d_i/d_k = 0.219/0.348$ нм (для доломита) с 3–4-кратной перенабивкой кюветы при скорости движения детектора 0.25–0.12 гр/мин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.Г. Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород: Учеб. пособие. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2007. – 592 с.
2. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974. – 182 с.
3. Диагенез и катагенез осадочных образований: [Пер. с англ.] / Под ред. Г. Ларсена и Дж. В. Чилингара; [Под ред. Н.Б. Вассоевича]. – М.: Мир, 1971. – 464 с.
4. Демчук И.Г. Количественное определение изоморфного железа в анкеритах и железистых доломитах методом рентгеноструктурного анализа // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 283. – № 4. – С. 981–984.
5. Демчук И.Г. Рентгенографическое исследование изоморфизма в доломитах // Изв. РАН. Сер. Геол. – 1992. – № 10. – С. 153–158.
6. Чистякова А.А. Исследование структурно-текстурных особенностей кальцита в известняках методом дифрактометрии // Рентгенографический анализ минерального сырья. – М.: ВНИИ минер. сырья, 1982. – 107 с.
7. Песков А.В., Ольховская В.А. Экспрессная оценка содержаний минеральных фаз в механических примесях при добыче нефти // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 3. – С. 43–53.

Статья поступила в редакцию 20 октября 2016 г.

USING THE DIFFRACTION ANALYSIS FOR ROCK CARBONATE CONTENTS ASSESSMENT

A.V. Pescov, V.A. Olkhovskaya, I.A. Stepanova

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

The results of the carbonated mineral contents quantitative assessment in multicomponent rock samples using the internal corundum standard method are presented. The radiographic quantitative phase analysis was conducted during the study and measurement errors of individual components contents caused by mode of radiographic equipment operation, the conditions of samples preparation, the influence of isomorphic impurities and peculiarities of diffraction patterns interpretation were determined. The influence of studied minerals textural variabilities on the uncertainty in the determination of corundum indexes has been noted. The analytical lines of the studied minerals and standard for improving the quantitative determinations accuracy was chosen on the experimental basis.

Keywords: *radiographic phase analysis, mineral phase, internal standard method, corundum index, isomorphic impurity, diffraction pattern, integrated intensity, carbonate mineral contents.*

*Alexander V. Pescov (Ph.D. (Geologo-Mineralogical)), Associate Professor.
Valeriya A. Olkhovskaya (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Irina A. Stepanova, Assistant.*