

沉积岩中黏土矿物含量 X

射线衍射分析方法的不同对测试结果的影响

于剑飞 (中石化胜利油田勘探开发研究院, 山东 东营 257015)

摘要: X射线衍射沉积岩物相分析是石油地质测试中的一项重要分析项目, 其中测定黏土矿物的含量是X-衍射分析的一个重要组成部分。石油行业对黏土矿物含量的分析, 通常使用两种测试方法: 称重法和K值法。在实际实验结果对比中, 两种分析方法测定的黏土矿物含量, 往往会出现不一致的情况。分析两种分析方法的原理以及适用条件, 选择合适的方法对黏土矿物含量进行测定, 能够更加高效的服务于各油田的勘探和开发事业。

关键词: X射线衍射; 黏土矿物; 绝对含量; 相对含量

1 X射线衍射法的识别矿物的基本原理

X射线衍, 是使用X射线使晶体发生衍射的现象。当X射线照射到待测晶体表面时, 晶体原子的电子壳层同X射线光子发生弹性碰撞, 向空间发生次生X射线球形波; 当次生X射线与原射线同波长时, 即形成所谓布拉格散射。由于每一层电子的电子云都可以产生球形的布拉格散射, 各散射的X射线之间可以相互干涉, 从而出现衍射现象。图1为X射线衍射布拉格散射示意图。

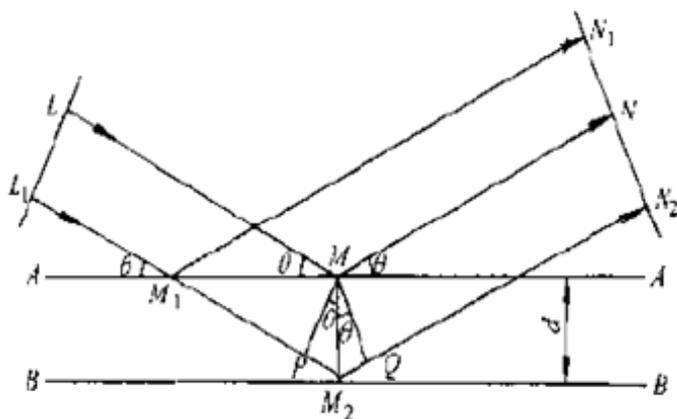


图1 X射线衍射布拉格散射示意图

由于不同矿物中电子云有各自的排列规律, 这就造成了不同矿物通过X射线衍射形成的布拉格散射中, 各电子云之间的距离即晶格间距(d)的不同。不同的晶格间距(d), 就会产生不同的衍射现象。通过分析每种矿物特定的衍射现象, 就可以识别岩石样品中矿物的种类情况。

2 常见黏土矿物及基本性质

常见黏土矿物有伊利石、高岭石和蒙脱石等。黏土矿物主要由硅酸盐矿物经化学风化并释放各种营养元素蚀变形成。特定的硅酸盐矿物风化产物和演化序列并不特定, 这受蚀变环境的控制, 在不同的环境中形成不同的黏土矿物。高岭石在酸性溶液($\text{pH}4.5\sim 5.2$)中析出凝胶, SiO_2 和 Al_2O_3 胶体最易中和而生成, 指示淋滤作用, 化学风化作用强烈, 弱酸性环境; 伊利石形成于 K^+/H^+

比例高的环境中, 主要阳离子为 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 K^+ , 是淋滤作用不强, 物理风化强烈, 弱碱性环境下的产物, 伊利石大多是陆相钾长石风化形成, 指示陆相、中性或弱碱性环境; 蒙脱石在碱金属, 碱土金属和 OH^- 存在并按一定分子关系组合时, 在二氧化硅和氧化铝胶体老化的过程中产生, 且溶液中存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时有利于蒙脱石的形成, 蒙脱石的出现指示碱性环境。黏土矿物具有粒径小, 在沉积岩中广泛分布的特点。黏土矿物普遍具有吸附的性质, 金属阳离子可赋存在黏土矿物的层间或结构中, 因此黏土矿物在现代环境治理中发挥重要作用。实验研究发现不同种类的黏土矿物对各种金属阳离子的吸附能力不同, 此外不同金属阳离子由于其自身的物理化学性质, 受单一黏土矿物吸附时也具有大小不同的吸附率。铝硅比 A/S ($w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$)是黏土矿物演化过程中的重要参数。 A/S 比值较小指示脱硅程度低, 黏土矿物含量高; A/S 比值大则指示脱硅程度高, 铝矿物较多。黏土矿物由于矿物表面易发生解离, 或晶格取代产生不饱和和负电荷、氢键力、范式力、分子力以及晶格固定等, 可固定金属阳离子, 从而对各种元素比值指标的精度造成影响。研究以贵州下石炭统九架炉组(C1jj)黏土岩为研究对象。贵州下石炭统九架炉组地层广泛分布于黔中地区, 是一套以黏土岩为主, 伴生铝土矿, 局部夹有煤线的地层, 一般厚度 $10\sim 20\text{m}$, 是贵州省重要的铝土矿赋矿层位, 基底一般为娄山关群($\text{C}2\sim 3\text{ls}$)白云岩。采样点主要分布在铝土矿区外围, 部分采样点分布于低品级铝土矿区内, 所采样品矿物组成主要为水铝石, 高岭石, 蒙脱石, 绿泥石, 伊利石, 锐钛矿, 方解石。黏土岩中黏土矿物占比一般高于70%。

3 常用的盐度

指标有: Li 、 Sr 、 Ni 、 B 、 Ga 、 Sr/Ba 等。 Li 、 Sr 、 Ni 、 Ga 等元素含量对水体盐度的变化具有较好的指示作用。一般认为, $\text{Li} > 150 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Sr} > 800 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ni} > 40 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ga} < 8 \times 10^{-6}$ 指示咸水环境; $\text{Li} < 90 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Sr} < 500 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ni} < 25 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ga} > 17 \times 10^{-6}$ 指示淡水

环境,这是由于Ni在淡水沉积物中的丰度低于海洋沉积物中的丰度,此外Ni还受有机络合物控制,所以可用Ni含量判断水体盐度,一般认为Ni含量大于 40×10^{-6} 时为咸水环境沉积,含量为 $20 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ 时为淡水环境沉积。海水及河水中碎屑物质及自生黏土物质是吸附B的主要物质,吸附作用的强度与硼的浓度、盐度、温度、黏土矿物的类型有关;海相沉积岩中B的含量一般大于 100×10^{-6} ,陆相一般低于 70×10^{-6} 。由于Ga一般富集在淡水沉积物中,是典型的陆相元素,因此将Ga可作为判断古沉积环境的盐度指标之一。Sr与Ba以离子形式溶解在水中,Ba的迁移能力较Sr弱,当水体中有 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} 加入时,会与 Ba^{2+} 结合形成 BaSO_4 或 BaCO_3 沉淀,而Sr的溶解性不受影响,可在水体中继续保持溶解,因此当水体盐度增大时,Sr/Ba比值会持续增大。前苏联C.M.卡特钦科夫指出,大陆淡水沉积物的Sr/Ba < 1,海相沉积物Sr/Ba > 1,Sr/Ba比值达到20~50之间属盐湖沉积。

4 沉积岩中测定黏土矿物含量的两种测试方法

X射线衍射沉积岩物相分析是石油地质测试中的一项重要分析项目,其中测定黏土矿物的含量是X-衍射分析的一个重要组成部分。黏土矿物含量,就是黏土矿物在岩石样品中所占的含量大小,用百分比表示。

石油行业对黏土矿物含量的分析,通常使用两种测试方法:称重法和K值法。称重法,是将一定质量的岩石样品利用实验方法将黏土矿物全部提取后称重,然后与岩石样品质量之间的比值。K值法,是利用衍射仪对样品进行测试,提取衍射谱图的各矿物的积分强度,再通过SY/T 5163-2018《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》中的计算公式,求得岩石中各矿物组分百分含量,间接得到黏土矿物含量。

5 两种测试方法在分析结果上的差异及原因分析

在对同一岩石样本(砂岩或碳酸盐岩)中黏土矿物含量测试的操作中,采用称重法得出的黏土矿物含量往往要小于K值法得出的黏土含量。以玛湖012井3457.71m深度的样本为例,称重法得出的黏土含量为0.67%,而K值法得出的黏土含量为3%。

通过分析两种测试方法的不同,产生上述结果的原因可能有以下三种:①在称重法的实验过程中,黏土矿物由于提取次数不足或者被溶液中阳离子吸附等因素,没有被完全提取,造成其含量偏小;②计算方式不同。称重法求得的黏土矿物含量为黏土矿物质量与样品质量的比值,其中样品中的质量包括一些衍射仪无法识别的物质,如非晶质、有机质等。而K值法是通过衍射仪分析样品中的晶体,得出的黏土矿物与所有晶体矿物之间的比值。这就造成了,称重法计算公式中样品的总质量要大于K值法中的质量,从而造成其黏土矿物含量偏小;③概念不同。称重法求得的黏土矿物含量,是通过实际称取重量,来直接计算黏土矿物在样品中的含量,

是绝对含量。K值法是通过比较样品中各物相的相对大小关系,来得出的含量,是相对含量。

6 两种测试方法的分析结果的应用

称重法只适用于黏土矿物含量相对较低的砂岩和碳酸盐岩样品中黏土矿物含量的测定,在黏土矿物被完全提取的前提下,可以得出黏土矿物在样品中的绝对含量,利用绝对含量,可以对黏土矿物在实际地层中的真实比重进行预测。

K值法适用于所有沉积岩样品中黏土矿物含量的测定,虽然K值法计算的黏土矿物含量并不是绝对含量,但是可以在一定程度上表征黏土矿物与其他非黏土矿物之间的含量大小关系,对地层对比、层位划分等具有一定的实际意义。

7 小结与建议

对于一块未知成分的岩石样品,作为实验检测方应该通过实验测试的方法来认知样品中黏土矿物的含量,而不是根据经验推测出的黏土矿物含量来制定相应的实验方法。由于称重法并不适用于所有沉积岩的样品,所以并不适合对未知岩性的样品进行初步的分析测试,而是应采用K值法对样品中各矿物的含量进行大体的分析后,再选择合适的方法对黏土矿物含量进行精确的计算。

由于各油田实验测试实施细则的不同,使对沉积岩中黏土矿物的测定方法上并不统一。这就有可能造成同一块样品,即使是严格按照实验标准进行测试后,黏土矿物含量的数据也有比较大的差异。这并不代表两种实验方法得出的黏土矿物含量数据有错误,而是与各方法的计算公式不同、含量概念的差异等有关。为了消除上述对数据使用以及数据理解产生的不便,应采用有效措施,将X射线衍射分析黏土矿物含量的测定中黏土矿物的提取方式、“绝对含量”与“相对含量”的定义规则等进行进一步的完善和细化,在得出更有针对性数据的同时,能够更加高效的服务于各油田的勘探和开发事业。

参考文献:

- [1] 赵杏媛,何东博.黏土矿物与油气勘探开发[M].北京:石油工业出版社,2016.
- [2] 陈洪起,赵杏媛.一种定量测定黏土矿物的X射线衍射法[J].矿物岩石,1992,9(4):91-94.
- [3] 陈洪起,赵杏媛.黏土矿物粉末X射线衍射分析[M].北京:海洋出版社,1990.
- [4] 林西生,应凤祥,郑乃莹.X射线衍射分析及地质应用[M].北京:石油工业出版社,1990.
- [5] 辛国强.砂岩中黏土矿物绝对含量测定及其地质应用[J].大庆石油地质与开发,1988,7(1):31-37.
- [6] 张乃娴,付景春.用X射线衍射仪定量分析黏土矿物的实验研究[J].石油勘探与开发,1980,7(6):12-20.
- [7] 赵杏媛,何东博.黏土矿物分析及其在石油地质应用中的几个问题[J].新疆石油地质,2008,29(6):756-757.