

粘土和泥页岩比表面积测定和计算方法综述

Review on the determination and calculation methods of specific surface area of clay and shale

梁大川

(西南石油学院 四川南充)

摘要 粘土和泥页岩的比表面积是其水化特征和膨胀性粘土矿物含量的表征,泥页岩比表面积大小可作为泥页岩分类的重要依据。本文综述了粘土和泥页岩比表面积的各种测定计算方法,包括测定原理、实验方法及各自的优缺点和适用范围。

关键词: 粘土 泥页岩 比表面积 分析方法

泥页岩是多种粘土矿物和非粘土矿物的沉积岩,其中粘土矿物的类型和含量对泥页岩的理化特性起决定性作用。粘土的膨胀压或水化趋势是粘土比表面积的函数,而与阳离子交换容量的关系要小得多^[1,2],因此泥页岩的比表面积是其水化特性和膨胀性粘土矿物含量的表征,可作为泥页岩分类的一个主要依据^[1]。建立在比表面积、平衡含水量和双电层理论基础的粘土稳定性模型可以成功地描述井眼稳定问题^[3]。因此,测定、计算泥页岩比表面积有助于了解泥页岩的水化特性,有助于分析井眼不稳定问题。粘土和泥页岩比表面积的测定和计算方法较多,原理也各不相同,本文将此作一较全面的介绍。

吸 附 量 法

基本原理是测定粘土或泥页岩在一定条件下吸附吸附质的量,根据吸附质分子的截面积计算粘土和泥页岩的比表面积。测定比表面积的准确度不仅取决于实验测定的吸附量的准确度,而且取决于吸附质分子截面积的确定。因一种吸附质分子在各种固体表面上的截面积不同,且同一种吸附质分子在同种固体表面的不同几何位置上的截面积也不尽相同^[4],因此吸附质分子的截面积难以准确测定。可以看出,测得的比表面积大小随样品制备方法、实验方法和实验条件而异。

1. BET 法

该法使用氮气或二溴化物作为吸附质^[5~8],测定在粘土上的吸附量,然后使用 BET 方程计算比表面积。由于 BET 方程有两个假设条件,即假设固体表面均匀和固体表面上吸附质分子间无相互作用。假设条件与实际情况有所不同,故准确性不高。该法用于测定单一的纯粘土矿物(蒙皂石类除外)结果较为可靠。样品制备要求较高,样品需在 150℃ 下经 18 h 除气处理,真空度达 1.33×10^{-4} Pa^[8]。该法不适于测定泥页岩的比表面积,因泥页岩中各类颗粒表面性质差别较大。

2. 亚甲基蓝法^[7,10~12]

亚甲基蓝分子截面积为 135 \AA^2 (Kipling and Wilson, 1960; Hul, 1966), Kalousek 和 Blahnik 于 1955 年测出为 130 \AA^2 , Johnson 于 1957 年测出为 132 \AA^2 。分子量为 373.9。1957 年首次用

亚甲基蓝吸附测定粘土的阳离子交换容量(CEC)和比表面积。

110℃下烘干粘土样品,配制一定浓度的粘土悬浮体,然后稀释,加入亚甲基蓝溶液使其浓度达一定范围,搅拌后静置过夜,让亚甲基蓝充分地吸附到粘土颗粒上去,然后高速离心分离,用分光光度计测定上部清液中亚甲基蓝的浓度,即可计算出被粘土吸附的亚甲基蓝数量。分光光度计使用 1 cm 硅池,在波长 6650 Å 下测定光密度,根据已知浓度的标准亚甲基蓝溶液测出吸收系数。粘土比表面积按下式计算:

$$A = M_f \times A_m \times 6.02 \times 10^{-2} (\text{m}^2/\text{g}) \quad (1)$$

式中 M_f 为每 100 g 粘土所吸附亚甲基蓝的毫克当量数; A_m 为亚甲基蓝分子在粘土表面上的截面积, Å², 一般取 130 Å²。

文献[7]使用该法测定了高岭石、伊利石和蒙脱石的 CEC 和比表面积,同时用氮吸附法确定高岭石和伊利石的比表面积,根据晶格参数和理想组成计算了蒙脱石的比表面积。将两者进行比较,发现吻合程度很好。该法简便易行并且经济,用于测定粘土矿物的 CEC 和比表面积优于气体吸附法,且不需滴定。

3. 乙二醇法^[13~16]

Bower 等人用乙二醇作为吸附质测定了粘土矿物和土壤的比表面积,并且分析了交换性阳离子对乙二醇吸附量的影响。文献[16]将该法用于测定泥页岩的比表面积,其具体做法是:称 0.5 g 泥页岩样品置于有 P₂O₅ 的真空干燥器中干燥 5~6 h,达恒重(要求两次称量差 < 0.1 mg)后称重,加 1 mL 乙二醇于泥页岩样品中,装入盛乙二醇—CaCl₂ (20 : 100)溶剂化物的真空干燥器中,平衡 16~24 h 后抽真空 30 min,以除去干燥器内蒸汽。每日称重直到恒重。泥页岩比表面积按下式计算:

$$A = \frac{W_g}{W_s \times 0.00031} (\text{m}^2/\text{g}) \quad (2)$$

式中: W_g 为所吸附乙二醇的质量(单层吸附), g; W_s 为干页岩质量, g; 0.00031 为 Dyal Hendricks 常数。

乙二醇法方法繁琐、费时,抽真空要求较高。

4. 甘油法^[8, 17, 19]

Madsen 介绍了热平衡法测定粘土矿物吸附甘油量计算比表面积的方法。另外,还可使用该法测定页岩中粘土矿物部分的比表面积,从而根据页岩中粘土矿物的含量,计算页岩的比表面积^[8]。

吸附量测定是在 Mettler—thermobalance 上进行的,将约 100 mg 粘土样品用甘油处理,以 1℃/min 加热至 300℃,在 100~170℃之间失重速率为 0.5 mg/min,在 170℃时失重速率降低,在 200~230℃失重速率为 0.08 mg/min,超过 230℃失重速率重新达到 0.5 mg/min,约 200℃时除单分子层甘油分子外,其余甘油全失,每克甘油以单分子层存在(厚 4.5 Å)可覆盖 1967 m²。由吸附单分子层甘油的量便可计算出粘土矿物的比表面积。

5. EGME 法^[20~23]

EGME 的分子式为 CH₃CH₂OCH₂CH₂OH,分子量为 90.12,用 EGME 作为吸附质测定粘土和页岩比表面积可在 1 d 内测出,具体方法是:

将粘土或泥页岩磨细过孔径为 0.28 mm 的筛,用 H_2O_2 除去有机物,用三种不同浓度的 $CaCl_2$ 溶液淋洗使其达到 Ca 饱和,用水清洗除去过量盐,风干样品,重新磨细过孔径为 0.28 mm 的筛。称取 1.1 g 样品置于小铝质称量瓶中,在抽空的有 P_2O_5 干燥器中干燥至恒重,将约 3 mL 试剂级 EGME 加入样品中,形成矿物—吸附质浆静置至少 1 h 以达平衡。然后将盛样品的培养皿放在盛 EGME— $CaCl_2$ 溶剂化物的干燥器中,用高真空泵抽 45 min,该过程获得 33.3 Pa 的真空。样品抽真空后 1 h 首次称重,然后每隔更长时间称重直至达到恒重。每次称重后的样品要放回到干燥器中重新抽真空 45 min。

通过上述步骤获得了样品吸附 EGME 的量,便可计算出样品的比表面积,每个 EGME 分子在样品上覆盖 $52 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。

使用 EGME 作吸附质的主要优点是蒸发过量 EGME 而保留单分子层 EGME 所需时间短,而获得单分子层乙二醇需 22 d,因此 EGME 法较省时,但抽真空要求较高。

EGME 法和乙二醇法都能准确地测出样品的比表面积,但结果同样受阳离子的影响^[21]。Ronald 用 EGME 法测定了泥页岩的比表面积,并以此作为泥页岩分类的一个主要指标^[1]。

计 算 法

粘土矿物的比表面积与其晶格组成、交换性阳离子和 CEC 等有关,可以根据一些参数和实验结果间接计算粘土矿物和泥页岩的比表面积。

1. 由 CST 计算^[23,24]

按下列步骤确定粘土矿物或泥页岩的比表面积:

- (1) 在 93℃ 下,将页岩试样干燥数小时。
- (2) 用研钵和捣锤将试样研成粉末,过孔径为 0.154 mm 的筛。
- (3) 使用顶部加载的加热搅拌器,将 2 g 试样粉末混入 24 mL 蒸馏水中,搅拌 2 min。
- (4) 抽出 5 mL 混合液,倒入直径 1.8 cm 的 CST 仪漏斗中,并记录 CST 值。
- (5) 获得 CST 值后使混合液继续失水,直到水湿润到滤纸边缘。
- (6) 将滤纸从漏斗上拿开,注意不要扰动泥饼,如泥饼上仍有水,将水倒掉。
- (7) 从滤纸上刮下泥饼,并称出湿泥饼的质量。
- (8) 用烘箱或热风枪将挂有标签的泥饼烘干,并称其质量。
- (9) 按下式计算比表面积 S :

$$S = \sqrt{\frac{\alpha \times CST \times \rho_w \times \varphi^3}{(1 - \varphi) \times C}} / (\rho_s \times 10^6) \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (3)$$

式中: α 为 1.66×10^{15} ; CST 为 CST 值; ρ_w 为湿泥饼的密度, g/mL; φ 为孔隙度; ρ_s 为干泥饼的密度, g/mL; C 为页岩浆的浓度, 磅/桶 (1 磅/桶 = 2.85 kg/m^3)。

$$\text{而} \quad \varphi = \frac{M_w - M_{dc}}{\rho_w} / \left(\frac{M_w - M_{dc}}{\rho_w} + \frac{M_{dc}}{\rho_s} \right) \quad (4)$$

$$\rho_w = \varphi \rho_w + M_{dc} / \left(\frac{M_w - M_{dc}}{\rho_w} + \frac{M_{dc}}{\rho_s} \right) \quad (5)$$

式中: M_w 为湿泥饼质量, g; M_{dc} 为干泥饼质量, g; ρ_w 为滤液密度, g/mL; ρ_s 为干试样密度, g/mL。

已发现,用 CST 法和建立在矿物组分和指定表面积基础上的矿物分析法所得的比表面积是一致的。Wilcox 建立了一种针对固相含量校正过的 CST 值与 90 块岩样相关系数为 0.89 时

的比表面积之间的一个经验关系模型,这个模型和滤饼孔隙度分析法都可用来估算比表面积。

2. 红外吸收法^[21,26]

理论上,悬浮体中的蒙脱石颗粒的红外吸收服从 Beer 定律, Law 和 Lerot 假定粒间水服从同一定律。有:

$$A_m/A_w = (E_m/E_w)(M_m/M_w) \quad (5)$$

式中: A 为吸光度; E_m 、 E_w 分别为蒙脱石和水的吸收系数; M 为质量。

$M_m/M_w \leq 0.1$ 时,发现 A_m/A_w 与 M_m/M_w 成直线关系。 A_m 在 1050 cm^{-1} 处测定,对应 Si—O 吸收; A_w 在 1650 cm^{-1} 处测定,对应 H—O—H 吸收。

理论上, $E_m = (1 - \exp(-\beta_m \delta_m)) / (2.3 \rho_m \delta_m)$

上式中 β_m 为真实线性吸收系数; δ_m 为晶层厚度; ρ_m 为晶层密度。

假定 $\rho_m \delta_m \gg 1.0$, 则 $E_m = 1 / (2.3 \rho_m \delta_m)$ 。

因为 $1 / (\rho_m \delta_m) = S_m / 2$ (S_m 为蒙脱石的比表面积), 故 $E_m = 0.217 S_m$, 所以

$$A_m/A_w = (0.217 S_m/E_w)(M_m/M_w) \quad S_m = \alpha(A_m M_w / A_w M_m) \quad (6)$$

$(A_m M_w / A_w M_m)_{\max}$ 对应蒙脱石的理论比表面积 ($800 \text{ m}^2/\text{g}$), 即可求出比例系数 α , 然后测定 $A_m M_w / A_w M_m$, 便可计算样品的比表面积。

3. CEC 法^[21]

如果蒙脱石晶层中各层的表面电荷密度相同, 那么测定的 CEC 与根据矿物组成计算的理论 CEC 的比值应等于膨胀层分数, 该分数乘以理论比表面积 ($800 \text{ m}^2/\text{g}$) 就得出实际的比表面积。

测定 CEC 采用亚甲基蓝法^[7], Schultz 于 1969 年提出了根据矿物组成计算蒙脱石的理论 CEC 的方法。

4. 由 b 尺寸计算^[21]

Odom 等人研究了蒙脱石的比表面积和 b 尺寸的关系, 得出:

$$S_m = -1.4488 \times 10^8 b + 13.092 \times 10^8 (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (7)$$

式中 S_m 为蒙脱石的比表面积; b 为 b 尺寸, \AA 。

并认为蒙脱石的比表面积等于理论表面积乘以膨胀层分数, 该分数又与 b 尺寸成线性关系, 故 S_m 与 b 有上述关系, 因此只要据文献或实验得知 b 尺寸, 便可计算蒙脱石的比表面积。

结 束 语

总之, 测定、计算粘土和泥页岩比表面积的方法较多, 各种方法都有各自的优缺点和适用范围。EGME 法、乙二醇法、CST 法测定泥页岩比表面积已有较多文献报道。而计算因原始数据不易获得, 且泥页岩组成复杂, 故不宜用于泥页岩比表面积的计算。

泥页岩的比表面积是泥页岩的重要特征参数, 若能建立泥页岩比表面积的标准测试方法, 便有利于认识泥页岩的特征, 进而用于分析井眼不稳定问题。

参 考 文 献

- 1 SPE 10100
- 2 Low Phillip F, et al. The Swelling of Clay. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 1979
- 3 Wilcox Roy D. Surface Area Method is a Main Method of Analysis Hole Stability. OGJ, 1990

- 4 陈宗淇,戴国光.《胶体化学》.高等教育出版社,1984
- 5 Jurinak J J, *et al.* Application of B. E. T Equation to Ethylene Dibromide Adsorption by Soils. *Soil Sci.* 83
- 6 Rane R E, *et al.* Determine Specific Surface Area by Adsorption of Krypton. *J. Chem. Phys.* 1967
- 7 Rham T H, *et al.* Methylene Blue Adsorption By Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 1970, 18
- 8 Fritz T M, *et al.* Swelling Pressure Calculated From Mineralogical Properties of a Jurassic Opalinum Shale, Switzer Land. *Clays and Clay Minerals*, 1985, 33
- 9 Dyal R S, *et al.* Total Surface Area of Clays in Polar Liquids as a Characteristic Index. *Soil Sci.* 1950, 69
- 10 Johnson C E. Methylene Blue Adsorption and Surface Area Measurement. Paper Presented at The 131st National Meeting of the American Chem. Soc, 1957
- 11 Nevins M J, *et al.* Determination of CEC by Methylene Blue Adsorption. *Am. Ceram Soc.* 1969
- 12 Kipling J J, *et al.* Adsorption Methylene Blue in The Determination of Surface Area. *J. Appl. Chem.* 1960, 10
- 13 Bower C A, *et al.* Surface Area of Soils and Clays by an Equilibrium Ethylene Glycol Method. *Soil Sci.* 1959, 95
- 14 Sor K, *et al.* Estimation of Hydratable Surface Area of Soils and Clays From the Amounts of Adsorption and Retention of Ethylene Glycol. *Soil Sci. Soc. Am.* 1959, 23
- 15 Bower C A, *et al.* Ethylene Glycol Retention By Soils as a Measure of Surface Area and Interlayer Swelling. *Soil Sci.* 16
- 16 SPE 14662
- 17 Diamond S, *et al.* Surface Area of Clay Minerals as Derived From Measurement of Glycerol Retention. *Clays and Clay Minerals*, 1958, 5
- 18 Mcneal R I. Effect of Exchangeable Cation on Glycol Retention by Clay Minerals. *Soil Sci.* 1961, 97
- 19 Madsen F T. Surface Area Measurement of Clay Minerals by Sorption on a Thermobalance. *Thermochimica Acta*, 1977, 21
- 20 Carter D L, *et al.* Ethylene Glycol Monoethyl Ether For Determining Surface Area of Silicate Minerals. *Soil Sci.* 1965, 100
- 21 John W O, *et al.* Relation Between Swelling, Surface Area and b Dimension of Na - Montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 1978, 26
- 22 Eltantawy I M, *et al.* Reappraisal of EGME Method for Surface Area Estimations of Clays. *Soil Sci.* 1973, 24
- 23 IADC/SPE 19945
- 24 Kellomaki A P, *et al.* Sorption of EGME on Homoionic Montmorillonites. *Clay Minerals* , 1987, 22
- 25 Wilcox Roy. Application of Filtration and Colloid Stability Principles to Solving Shale Stability Problems. Presented at Am. Filtration Soc Meeting, 1990
- 26 Lerot L. Effect of Swelling on The Infrared Absorption Spectrum of Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 1976, 24

作者简介 梁大川, 1964年生, 1984年毕业于西南石油学院钻井工程专业, 1991年获该院油田化学硕士学位, 现任西南石油学院泥浆研究室讲师。地址: 四川省南充市西南石油学院泥浆研究室, 邮政编码 637001。

Review on the determination and calculation methods of specific surface area of clay and shale

Liang Da-Chuan, Southwest China Petroleum Institute, Nanchong City, Sichuan Province

Abstract: Specific surface area is an important property of clay and shale. Based on 26 documents published, the determination and calculation methods of clay specific surface area are introduced. The advantage and disadvantage of these methods are discussed.

Subject Terms: Clay; Shale; Specific Surface Area; Analytical Method

(1995年6月10日收稿; HGF=955A7)