

## 序

油气储集层是油、气贮存的空间和场所。在一定意义上讲,石油、天然气勘探、开发的全过程就是认识、寻找、评价、改造储集层,充分挖掘储集层油气潜力的过程。

中国石油地质条件复杂;油气储集层类型繁多,随着石油勘探、开发的深入,对研究储集层、认识储集层、评价储集层的要求也越来越高。

当前国内外储集层评价的显著特点是紧密围绕油气勘探、发展的需要,发展多学科的综合研究,即综合地震、测井、试井和沉积地质学、数学地质、计算机等各种技术手段多专业协同合作,地质研究与油藏工程相结合,解决勘探开发实际问题。

为了迅速提高储集层研究的工作水平,配合“八五”储集层科技攻关项目的开展,我们决定尽快编辑出版一套多学科的“储集岩研究方法丛书”。

初步决定第一批出版“储集岩研究方法丛书”共六本。它们包括“储集层成岩作用研究中的岩矿分析技术”、“阴极发光技术”、“荧光显微镜技术”、“X射线衍射分析技术及其应用”、“电子探针波谱及能谱分析技术”、“扫描电镜在石油地质上的应用”。

这六本丛书是石油系统有关技术人员多年工作经验的总结。这些实验技术的发展以及近几年来在我国储集层工作上的应用使石油地质学这门传统的概念科学向定量化大大前进了一步,使重建古环境、沉积岩成岩史、孔隙演化史的研究有了很大的突破。

我们期待“储集岩研究方法丛书”的陆续出版能够作为储集岩研究人员的参考丛书,能够促进当前储集岩研究工作的发展,迅速提高储集岩研究水平,提高效率,更好地为勘探开发服务,并解决生产实际问题。

**中国石油天然气总公司  
科技发展部**

## 前 言

多年来，笔者曾为北京石油勘探开发科学研究院和华东石油学院北京研究生部的研究生讲述过《矿物X射线衍射分析方法及其应用》这门课程。本书就是在这个基础上加以完善补充而成的，目的在于使要应用X射线资料但又不直接从事本项工作的技术人员对这个领域有个基本的了解。

在石油地质和钻采工程等领域，对粘土矿物的研究成果应用较广，X射线衍射仪是研究粘土矿物尤其是研究泥岩和碳酸盐岩中粘土矿物的最重要手段。这一方面是由于粘土矿物具有粒级细的特点，另一方面也由于X射线方法具有快速准确的优点。而按Bragg聚焦原理设计的衍射仪又特别适合于研究这一类矿物，尤其是混层粘土矿物。X射线衍射仪也是研究各种自生矿物的重要手段，并能对泥、页岩中的各种自生矿物和碎屑矿物进行定量分析，这也是其它分析手段难以做到的。

X射线衍射学科的基本特点是涉及到晶体结构。这在粘土矿物研究和碳酸盐矿物谱图解释中显得十分突出。笔者注意到了这一点，但并没有孤立的去讨论它，而是把结构知识与人们十分关心的谱图解释、矿物演变和样品制备技术结合起来考虑。例如，在讲到衍射峰的半高宽时指出，在砂岩中，自生的高岭石和地开石的半高宽都是很窄的（约为 $0.18\sim 0.2^\circ(2\theta)$ ）。讲到晶胞常数时，以方沸石为例，说明某些矿物的晶胞常数与成因有关；讲到峰形函数 $I(2\theta)$ 时指出，在蒙皂石向伊利石转变的过程中， $17\text{Å}$ 的峰形是在不断变化的。总之，笔者十分注意把基本概念、衍射信息与地质意义结合起来加以分析，这是本书的特点。相信它的版对读者会有所裨益。

全书共分六章。第一章至第四章由林西生同志执笔；第五章

和第六章由郑乃萱同志与应凤祥同志执笔。

在前四章笔者花了一定篇幅叙述X射线衍射分析技术中的一些基本概念及基本规律，因为这是谱图解释和定量分析的基础。重点则放在混层粘土矿物和自生矿物的X射线谱图解释上。鉴于国内外均有书籍介绍粘土矿物的晶体结构问题，故本书对此不作叙述。我们主要介绍在实际工作中十分有意义的少量砂岩的粘土分离和制样技术。根据目前国际上广泛采用的Reynolds方法对混层粘土矿物的解释，结合我国含油盆地这种矿物纵向演变的一般规律的实际，我们将粘土矿物分为三个演变序列，这就是伊利石/蒙皂石混层I/S序列；绿泥石/蒙皂石混层C/S序列和高岭石——二八面体绿泥石序列。这种分类既包括了最常见的粘土矿物，又便于理解和应用，而且谱图解释具有连续性。

应该指出，少量砂岩的粘土分离和制样方法和混层矿物的研究课题都是应凤祥同志提出的，也是在他的指导下进行的。自生矿物的X射线分析工作是以国内外发表的数据为依据、以我国含油盆地典型样品的实验为基础进行的。笔者十分重视利用矿物的物理、化学性质来鉴定自生矿物，有些矿物的鉴定方法有一定的特点，也很有实际意义。

第五章叙述了泥、页岩和膨润土的定量分析方法及有关的一些实验技术问题。全岩定量对于泥岩的准确定名、钻井工程中的泥浆配制及自生矿物纵向演变规律研究均有重要意义。在国外它已成为一项与粘土矿物一样的常规的分析项目。

第六章重点介绍了混层粘土矿物和自生矿物研究在石油地质方面的应用。本章有关内容在国内有关学术会议上虽发表过，但由于许多石油地质工作者对此很感兴趣，故将此内容汇编于本书中，以飨读者。本章所应用的衍射数据与本书所介绍的分析方法是一致的。

在编写本书的过程中，得到了北京石油勘探开发科学研究院实验中心领导的大力支持，游建昌、姜甘亮、刘建宪、郑永平和

侯纯敏等同志协助分析了部分样品，在此，笔者向他们表示诚挚的谢意。

# 目 录

第一章 概述.....	( 1 )
第一节 X射线分析技术在石油地质中的应用情况 .....	( 1 )
第二节 X射线分析技术的特点 .....	( 5 )
第三节 X射线谱图 .....	( 7 )
第二章 X射线分析技术基础和X射线衍射仪 .....	( 11 )
第一节 X射线 .....	( 11 )
第二节 晶体学基础.....	( 12 )
第三节 衍射效应的基本规律.....	( 16 )
第四节 X射线鉴定矿物的基本依据 .....	( 20 )
第五节 X射线衍射仪 .....	( 23 )
第三章 混层粘土矿物的X射线分析 .....	( 32 )
第一节 少量砂岩的粘土分离和制样方法.....	( 34 )
第二节 混层I/S序列 .....	( 41 )
第三节 混层C/S序列 .....	( 55 )
第四节 多矿物体系谱图解释举例.....	( 65 )
第四章 自生矿物的X射线鉴定 .....	( 69 )
第一节 制样方法.....	( 69 )
第二节 沸石矿物.....	( 71 )
第三节 盐类矿物.....	( 81 )
第四节 碳酸盐矿物.....	( 88 )
第五节 谱图解释注意事项.....	( 98 )
第五章 全岩X射线定量分析 .....	( 103 )
第一节 泥、页岩全岩X射线定量分析 .....	( 103 )
第二节 应用举例.....	( 112 )

第三节	膨润土的定量分析·····	( 116 )
第六章	研究混层粘土矿物的石油地质意义·····	( 119 )
第一节	I/S混层粘土矿物转化带的划分与特点·····	( 119 )
第二节	研究I/S混层转化带的石油地质意义·····	( 125 )
第三节	一个完整的C/S混层粘土矿物演化实例·····	( 135 )

# 第一章 概 述

## 第一节 X射线分析技术在石油地质中的应用情况

众所周知，X射线方法是鉴定矿物尤其是鉴定粘土矿物最基本的也是最重要的方法之一。

自1979年以来，我们从日本Rigaku株式会社先后引进了三台X射线衍射仪，并对全国各含油盆地的近15000块样品进行了分析；对用于钻井泥浆材料的各种粘土材料，如膨润土、海泡石、坡缕石等也做了大量的鉴定工作。现在，X射线衍射分析技术已广泛地应用于石油地质和钻采工程中，概括起来有以下若干方面。

### 一、粘土矿物的定性和定量分析

这是最常规的分析项目。从岩石类型看，主要是对沉积岩（泥岩、砂岩和碳酸盐岩等），也对部分岩浆岩（玄武岩、安山岩和辉绿岩等），和变质岩进行分析。

粘土矿物种类繁多，比较复杂。但从矿物纵向演变的一般规律来划分，主要有以下三个序列。

#### 1. 伊利石/蒙皂石混层I/S序列

这里包括端员矿物二八面体蒙皂石（一般是蒙脱石）；无序混层I/S；部分有序混层I/S；有序混层I/S；ISII超点阵和端员矿物二八面体伊利石。这是比较常见的演变序列。在我国胜利油田、京津地区、辽河油田、吉林梨树坳陷、河南泌阳坳陷、二连盆地和目前正在开发的冀东油田均可见到。

至于累脱石，它是二八面体蒙皂石与二八面体云母的1:1有序混层，在上述演变序列中不出现。这种矿物在我国长庆油田和

河南油田地层中均有产出。

### 2. 绿泥石/蒙皂石混层C/S序列

包括端员矿物三八面体蒙皂石（一般是皂石）；无序混层C/S；有序混层C/S和端员矿物三八面体绿泥石。还有柯绿泥石，它是三八面体蒙皂石或者三八面体蛭石与三八面体绿泥石的1:1有序混层。在本演变序列中，它可能出现，也可能不出现。出现的例子是酒东盆地营尔坳陷的营参1井；不出现的典型例子是青海柴达木盆地的早2井。

### 3. 高岭石—二八面体绿泥石序列

本演变序列中是否会出现混层矿物尚不清楚。在我国辽河油田锦101井、京津地区曹5井、青海柴达木盆地早2井，都可见到高岭石向绿泥石转化的情况，而且与上述两序列同时进行。

其它粘土矿物还有：多水高岭石、蛇纹石、滑石、膨胀性绿泥石、坡缕石、蛭石等，但与上述三个矿物序列比较，不太常见。

## 二、计算混层比

所谓混层比是指混层矿物I/S或C/S中蒙皂石层所占的比例，用符号 $\%S$ 表示。这是一个非常重要的参数，在成岩演变过程中，此值的总趋势是逐渐减小的。因此石油地质学家们经常应用这一参数来划分成岩阶段、估算古地温、预测生储油层以及判断生油门限等，关于这方面的应用将在第六章中介绍。由于不同混层比的混层矿物的水化膨胀程度不一样，因此，此参数对钻采工程也有重要意义。

## 三、伊利石、高岭石和绿泥石的多型研究

多型可认为是一维的同质多象。作为层状硅酸盐的伊利石、高岭石和绿泥石都有各自的多型。伊利石有1Md、1M与2M等三种多型，它们的(001)反射峰的位置是完全相同的，但(hkl)反射却有一定的区别。作为蒙皂石伊利石化的最终产物是非常有序的1M型伊利石。事实上，有些ISII超点阵就已经是1M的了。例如，高尚堡油田高参1井的ISII(4893~4895m，砂

岩和泥岩)就属于这种情况,此时的混层比%S只有5%,十分接近于伊利石。地开石与珍珠陶土是高岭石的两种多型,它们的( $hkl$ )反射也有明显的区别,但( $00l$ )反射的位置也是相同的。长庆油田铺2井深灰色砂岩中(2268.84m)有结晶良好的地开石产出。但珍珠陶土在含油盆地的地层中至今未发现。绿泥石有 $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 与 $II_1$ 四种多型,它们的( $hkl$ )反射也有区别。一般认为,在成岩环境中多为 $I_1$ 型,而在变质相则由 $I_1$ 型转化为 $I_2$ 型。

既然区别多型需要( $hkl$ )反射信息,因此需要相当纯的样品,这一点是我们十分强调的。

#### 四、鉴定自生矿物及其意义

自生矿物主要指非粘土矿物,常见的有以下三大类。

##### 1. 沸石矿物

常见的有方沸石、浊沸石、片沸石、钠沸石、丝光沸石、辉沸石和斜发沸石。新疆与二连盆地的沸石种类较多,其成因与火山物质有关,中原、泌阳等油田的沸石与盐碱湖沉积有关一般只有方沸石。据国外文献介绍,根据沸石的带状分布可以计算古地温。在我国长庆油田发现有浊沸石油藏。中原油田砂岩中有方沸石溶解而出现的次生孔隙,这类孔隙形成在石油运移进来之前,对油气的储集提供了有利条件。因此,研究沸石矿物具有重要意义。

##### 2. 盐类矿物

盐类矿物又叫蒸发矿物,常见的有石盐、石膏、硬石膏、钙芒硝和无水芒硝等。盐类矿物的存在表示为干燥的气候环境。在钻井工程中,若遇到盐岩、膏盐地层,在泥浆处理上要采取相应的措施。

##### 3. 碳酸盐矿物

有方解石和方解石类矿物(含铁方解石,铁方解石和镁方解石)、白云石和白云石类矿物(含铁白云石,铁白云石和原白云石)、菱铁矿、菱镁矿、文石、片钠铝石和六方球方解石等。其中六方球方解石在自然界极少产出,在砂岩中,作为胶结物的各种

碳酸盐矿物对岩石物性有很大影响，因此在保护油层，防止油层损害和拟定合理的增产措施时要注意到这个问题。

其它非粘土矿物还有黄铁矿、赤铁矿、石英、钾长石和钠长石等。

### 五、全岩X射线定量分析

这里讲的全岩X射线分析主要是对泥岩和页岩而言的，而且是求出各种非粘土矿物的绝对含量。其细节见本书的第五章。至于砂岩，尤其是粗砂岩，要进行全岩定量分析显得十分困难，因为难以将样品研磨到 $<30\mu\text{m}$ 粒级，而粒级问题是定量分析中保证衍射强度数据重复性的基本前提。

### 六、对钻井泥浆材料的粘土矿物进行分析

这些材料有膨润土、坡缕石、海泡石和累脱石等。可对膨润土进行定量分析，对 $\text{Ca}^+$ 型、过渡型和 $\text{Na}^+$ 型膨润土进行区分。此外，还可应用X射线方法对粘土稳定剂进行研究。如阳离子有机聚合物、多核羟基铝、 $\text{k}^+$ 抑制晶格膨胀等。还可以进行动态的X射线分析，比较不同稳定剂对晶格膨胀抑制的效果。

### 七、对压裂材料进行相分析

陶粒是一种很好的压裂材料，其主要成分是莫莱石和刚玉。由于制造工艺上的差异，这两种矿物比例不尽相同，而且有不同含量的非晶态物质生成。莫莱石、刚玉和非晶态物质的相对比例直接影响着陶粒的硬度。

### 八、微区衍射相分析

所谓微区是指薄片中小约为 $100\mu\text{m}$ 的单矿物区域，当然也包括在镜下挑出的微量样品的情况。这种分析在专用的微区衍射仪上进行，一般只适用于高、中级晶系的矿物。

### 九、粘土矿物和沸石矿物的高温X射线研究

在程序化温度控制下，对样品边加热边进行特征峰的测量。可以用来研究粘土矿物脱水和沸石矿物发生相变等情况。也可以用来准确地测定高岭石晶格破坏的温度。高温衍射是矿物学研究的重要手段。实验表明，不同成因的方沸石的 $d(211)$ 峰对热处

理的反映不一样，因此可据此作为区别成因的参考。

## 第二节 X射线分析技术的特点

### 一、基本特点

X射线衍射效应是在晶体（绝大多数矿物都是晶体）中发生的。因此，X射线衍射学科的基本特点就是涉及到晶体结构。其理由有以下三个方面。

#### 1. X射线谱图解释

可以这样讲，只有对矿物的晶体结构有了比较透彻的理解，才能对谱图作出较好的解释。比如蒙脱石这个矿物，它是一种2:1型的层状硅酸盐。其层间水可进可出，受室内湿度影响很大。而只有在相对湿度 $R \cdot H \cong 50\%$ 时，其 $d(001)$ 值才是可信的。此时 $\text{Ca}^{2+}$ 型蒙脱石层间只有两层水，其厚度约为 $5 \text{ \AA}$ ；而 $\text{Na}^{+}$ 型蒙脱石层间只有一层水，其层间厚度约为 $2.5 \text{ \AA}$ 。硅酸盐层的厚度约为 $10 \text{ \AA}$ 。因此， $\text{Ca}^{2+}$ 型蒙脱石的 $d(001) \cong 10 \text{ \AA} + 5 \text{ \AA} = 15 \text{ \AA}$ ；而 $\text{Na}^{+}$ 型蒙脱石的 $d(001) = 10 \text{ \AA} + 2.5 \text{ \AA} = 12.5 \text{ \AA}$ 。当用乙二醇饱和之后，这两种蒙脱石都能吸附两层的乙二醇分子，而一层乙二醇的厚度为 $3.6 \text{ \AA}$ 。因此，此时的 $d(001) \cong 10 \text{ \AA} + 3.6 \text{ \AA} \times 2 \cong 17 \text{ \AA}$ 。当样品经过 $550^{\circ}\text{C}$ 加热处理之后，蒙脱石的层间水脱出，显然，此时的 $d(001)$ 近似等于 $10 \text{ \AA}$ 。伊利石的情况与蒙脱石大不相同。它的层间离子是 $\text{K}^{+}$ ，其有效直径为 $2.66 \text{ \AA}$ ，刚好嵌在上下硅酸盐层的底氧形成的六角环之间。因此，伊利石的 $d(001)$ 值为 $10 \text{ \AA}$ ，而且不受湿度、温度的影响，也不会吸附有极性的乙二醇分子。换句话说，伊利石是相当稳定的。在解释沸石矿物、碳酸盐矿物和盐类矿物的谱图时，也有类似的问题，这里就不一一例举了。

#### 2. 矿物演变的因素

矿物的晶体结构是矿物在不同地质条件下发生演变的内在因素。例如蒙脱石的晶体结构决定了其在富钾的环境下，随着埋藏的加深和温度的升高会逐渐向伊利石转化，其间要出现混层矿物。

1/S.

### 3. 晶体结构对制样的影响

晶体结构也是晶体外形的内部依据，而晶形对制样方法有重要意义。例如，正是利用了粘土矿物层状硅酸盐结构的特点制得所谓“定向片”，从而获得了很强的(001)反射；而对于石膏，由于其具有(010)面的良好解理，因此当用一般的粉末压片法制样时，其 $d(020) = 7.60 \text{ \AA}$ 峰显得特别强。片沸石也有类似问题。

综上所述，无论是谱图解释，还是矿物演变转化规律以及样品制备技术，都与矿物的晶体结构密切相关。也正因为如此，每个X射线衍射分析工作者都特别注意去了解矿物的晶体结构。

## 二、X射线鉴定矿物方法的优缺点

### 1. 优点

(1) 不破坏样品，不改变矿物种属 在薄片鉴定中，由于磨片过程需用水，故有的盐类矿物(如石盐)溶解于水、有的与水起反应(如钙芒硝与水作用后生成石膏)，这将导致对某些矿物鉴定不出来或对其作出不正确的鉴定。而X射线方法则不存在这个问题。

(2) 对于同质多象、类质同象能作出较准确的判断 如文石和方解石的化学成分均为 $\text{CaCO}_3$ ，这就是一种同质多象。用化学分析方法是无法区分开他们的，而用衍射方法则十分容易。当方解石的主特征峰 $d(104) = 3.03 \sim 3.04 \text{ \AA}$ 变小时，例如变为 $3.02 \text{ \AA}$ 、 $3.00 \text{ \AA}$ 等，表明 $\text{Ca}^{2+}$ 被 $\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 无序取代了，这就是类质同象问题。很明显，我们可根据 $d(104)$ 的变化对此作出判断。

(3) 准确、快速、可靠 对于常见的含量多的矿物，从制样、上机到谱图解释，一般一个小时即可解决问题。

(4) 可用于多种矿物体系 这一点对分析地层中的粘土矿物十分重要。因为大多数样品都有三种、四种乃至五种粘土矿物存在。

(5) 制样方法简单 用于粘土矿物分析用的定向片也是一种多用片，它既能进行乙二醇饱和又可以加热处理，这对于定性、定量分析均十分重要。

(6) 其它 对于细粒度的粘土矿物及其它矿物，在矿物晶形发生很大变化甚至面目全非时，X射线方法是最有效的方法。至于伊利石/蒙皂石和绿泥石/蒙皂石两类混层矿物的鉴定和混层比的计算问题，恐怕目前还只能应用X射线方法。

## 2. 缺点

(1) 不敏感 对于低含量(1~2%)的矿物难以作出准确的鉴定。

(2) 不易判断成因 由于不知道矿物的产状和它们之间的相互关系，因而难以判断矿物的成因。例如碎屑石英和自生石英，其谱图完全一样，无法区别；自生伊利石(砂岩中)和碎屑伊利石情况类似。再比如，铁白云石交待方解石问题，利用衍射仪只能分析出有方解石和铁白云石的结论，而对其中的交待关系是不清楚的。这是X射线方法的最大缺点，而薄片鉴定在此显示出明显的优点。

(3) 其它 抽象、不形象，谱图解释困难。对非晶态物质，如火山玻璃，不能给出准确的相分析。价格较贵。

## 第三节 X射线谱图

### 一、谱图的内容

利用X射线分析矿物的结果最终将体现在一张或一套X射线谱图上，包括以下内容(图1-1)。

#### 1. 纵坐标

为衍射强度，用  $I$  表示。单位为CPS (Counts Per Second)，意义是记数/秒。

#### 2. 横坐标

为衍射角，用  $2\theta$  表示，是Bragg角的两倍，单位为度。

#### 3. 峰顶标值

为晶面间距，用 $d$ 表示，单位为 $\text{\AA}$ 。可根据峰顶对应的 $2\theta$ 值，比如 $2\theta = 15.8^\circ$ ，由Bragg方程算出相应的 $d$ 值。

$$d = 1.5418 / 2 \sin \theta = 5.61 (\text{\AA}) \quad (\text{Cu-K}\alpha \text{辐射})$$

$d$ 值是进行矿物鉴定的基本数据。例如，绿泥石的 $d(001) = 14.26 \text{\AA}$ ；高岭石的 $d(001) = 7.15 \text{\AA}$ 等。在蒙皂石向绿泥石转化过程中，其第一个峰的 $d$ 值从 $17 \text{\AA}$ （经乙二醇处理后）逐渐减小，直至 $14.26 \text{\AA}$ 为止。

#### 4. 峰侧符号( $hkl$ )

为衍射指数，它的物理意义代表一个衍射，其晶体学意义代表一组晶面簇（当 $h, k, l$ 互质时，代表真正的晶面；当有公约数时，说明有虚设的晶面）。

#### 5. 基线 $BL$

图1-1中的虚线。

#### 6. 背景 $B$

基线与横坐标之间的距离，单位也是cps。

#### 7. 半高宽FWHM (Full Width of Half Maximum Intensity)

单位为度。此值可以用来表示伊利石的结晶度。砂岩中的自生高岭石半高宽均很小，一般为 $0.18^\circ$ 。而碎屑高岭石的峰则较宽。沸石的结晶度均很高，故FWHM值一般为 $0.18^\circ$ 。

#### 8. 衍射强度表示法

(1) 峰高 $P$  单位为cps。常用于定性分析中，也用于全岩X射线定量分析。对于同一种矿物的衍射峰，要换算成相对强度。最强峰为100，其余按比例换算。

(2) 峰面积 $A$  代表积分强度。单位是记数。也可以用 $\text{mm}^2$ 表示。粘土矿物的定量分析采用峰面积来计算强度。

#### 9. 峰背比 $P/B$

此值越大越好。在衍射仪上装上单色器之后，一般都能得到高 $P/B$ 值的谱图。

#### 10. 峰形函数 $I(2\theta)$

同一类矿物的峰形变化反映了矿物本身在演变之中。例如，蒙皂石向无序混层I/S转变过程中，17 Å 峰变得越来越不对称，直至该峰消失为止。伊利石的结晶度的变化也可以从峰形变化中看出来。

总之，一张X射线谱图包含着许多内容及重要信息，我们应充分应用这些信息并与地质应用紧密结合起来。

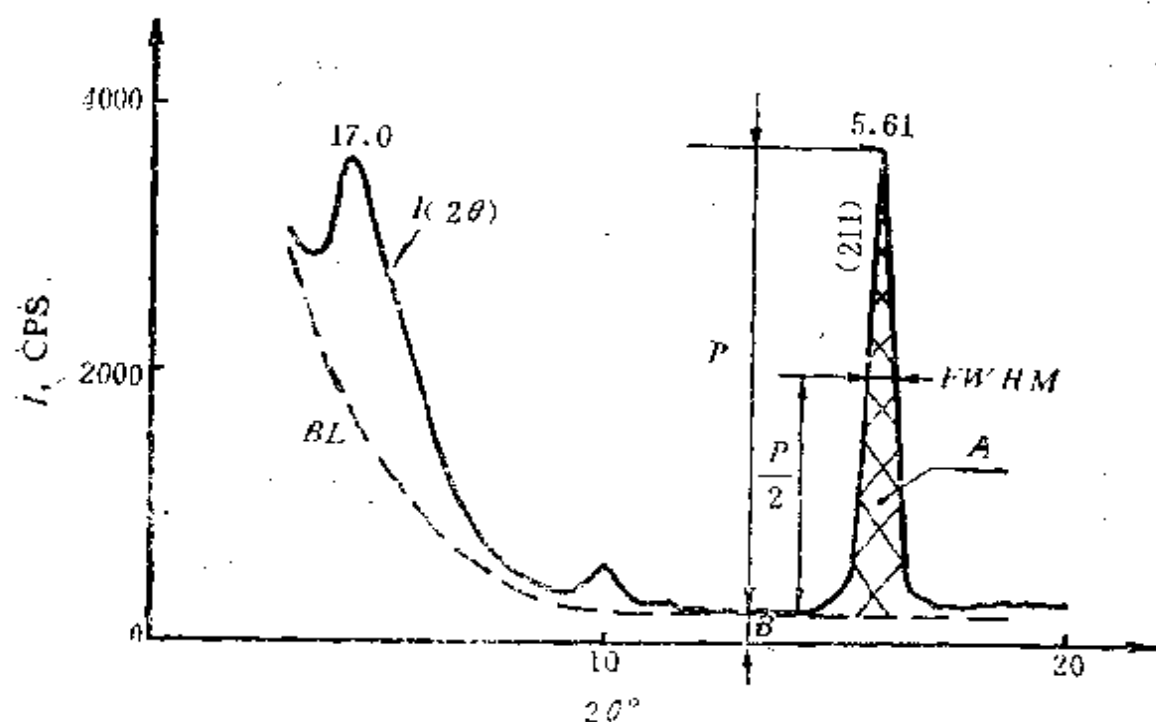


图1-1 一张X射线谱图所包含的内容

## 二、好谱图的标准

### 1. 准确的d值

这与衍射仪本身的精度、调整情况、制样方法以及样品放置情况有关，也与实验参数选择有关。一般岩石样品均含有少量石英，它的 $4.27 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 20.8^\circ$ , Cu-K $\alpha$ , 下同)与 $3.35 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 26.3^\circ$ )可当作内标参考。

### 2. 可靠的重复性好的强度数据

这是定量分析的基础。表1-1列出了两种不同制样方法，分别为五次制样测量的结果，表明重复性是好的。其基础就是每张X射线谱图是相近的。

### 3. 具有高的峰背比

地层中的样品大多数含有 Fe 元素，在采用 Cu 靶时，会造成谱图的高背景。当安置了石墨弯晶单色器之后，峰背比都很高。

#### 4. 具有高的分辨率

所谓分辨率是指两个相邻峰的分程度。这与仪器调整情况（尤其是 Bragg 聚焦条件是否真正得到保证）以及实验参数选择有关。比如，高岭石的  $3.58 \text{ \AA}$  与绿泥石的  $3.53 \text{ \AA}$  本来是可以分开的，但若采用过快的扫描速度就分不开了，这样就影响了矿物的鉴定。

表1-1 平行实验结果比较

制样方法	序号	粘土矿物相对含量 (%)			
		蒙皂石 (S)	伊利石 (I)	绿泥石 (C)	高岭石 (K)
悬液法	1	42	7	8	43
	2	45	6	8	41
	3	42	7	8	43
	4	45	6	8	41
	5	42	7	8	41
	平均值	43.2	6.6	8	41.8
	标准偏差	1.64	0.55	0%	1.10
变动系数	3.8%	8.3%	0%	2.6%	
干标法	1	47	5	7	41
	2	48	6	7	39
	3	43	7	7	43
	4	49	6	7	38
	5	45	7	7	41
	平均值	46.3	6.2	7	40.4
	标准偏差	2.41	0.84	0.00	1.95
变动系数	5.2%	13.5%	0%	4.8%	

注：样品采自胜利油田孔店组砂岩。

## 第二章 X射线分析技术基础和 X射线衍射仪

在第一章里，我们简单地介绍了X射线衍射分析技术在石油地质中的应用情况，介绍了本学科的基本特点以及X射线谱图。本章将介绍一些与分析方法有关的最基本的知识，这对于谱图解释和定量工作都是非常重要的。

### 第一节 X射线

1895年，德国物理学家伦琴（Röntgen）在研究阴极射线（电子流）时发现了一种新的射线，它可使铂氰化钡的荧光屏发光。由于当时不知其名，故称其为X射线，也称伦琴射线。很明显，X射线的产生与高速电子流轰击靶面有关。

#### 一、物理本质

X射线具有波粒二象性：波为电磁波；粒为粒子流。在衍射效应中采用波动性观点；在强度测量中采用粒子性观点。所谓X射线强度是指：单位时间单位面积上垂直通过的X光光子数。这个概念与单个微观粒子的能量概念是有区别的，后者可有 $E = h\nu$ 表示，其中 $\nu$ 是频率， $h$ 则为普朗克常数。

#### 二、X射线类型

##### 1. 按波长来分

X射线波长在 $100 \sim 0.01 \text{ \AA}$ 。波长长的称为软X射线，穿透能力差；波长短的称为硬X射线，穿透能力强。在常规的衍射分析中，所用的波长为 $1.5418 \text{ \AA}$ 。

##### 2. 按产生的机理来分

(1) 连续X射线 它是由作加速运动的高速电子到达靶面时被急剧地减速而产生的。其总强度与管流、管压和靶材料的原子序数有关。

(2) 特征X射线 它只有在一定的管压下才能产生。当电子获得了足够的能量，将原子内层的电子打掉，使外层的电子跃迁到内层，便发出了这种射线。其强度与管流、管压以及靶材料的激发电势有关。平常讲的Cu-K<sub>α</sub>就是Cu元素一条特征X射线，其波长为1.5418 Å。Cu的激发电势为8.86kV。

很明显，当管压大于激发电势时，上述两种射线同时存在，形成X射线谱，见图2-1。在多晶衍射分析技术中都是采用特征X射线。因此，为了得到一张简单的质量好的谱图，必须采取多种单色化措施。

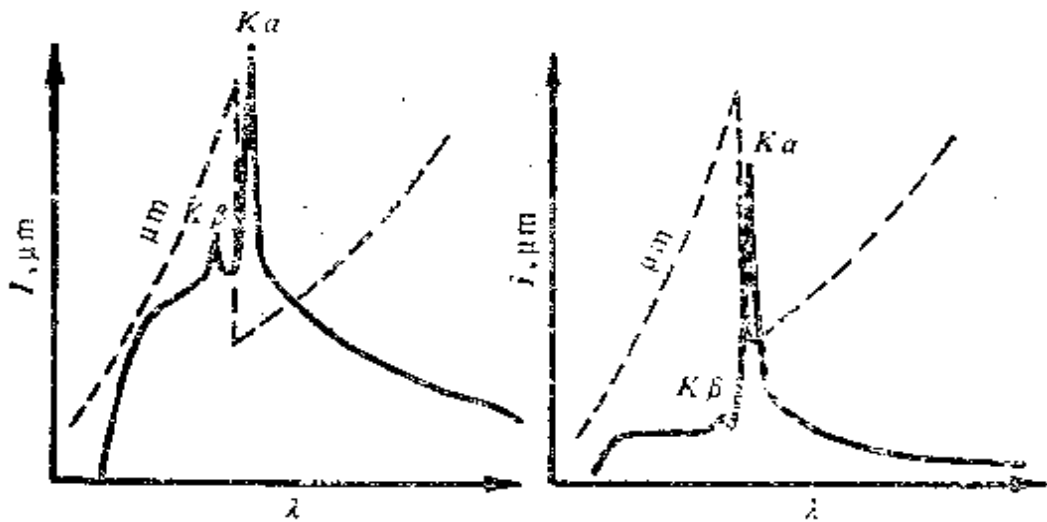


图 2-1 X射线谱和K<sub>β</sub>滤波片的作用

$\mu\text{m}$ —质量吸收系数； $\lambda$ —波长

## 第二节 晶体学基础

### 一、空间点阵

晶体的特点就是具有点阵结构。在宏观上具对称性，如食盐（NaCl），具立方对称性；在微观上，晶体则有周期性，即组成晶体的质点（原子、离子或分子）是作有规律排列的。这种规律主要表现为同种质点在空间的周期重复。例如，在食盐晶体中，Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>都按一定的周期重复着。既然如此，我们可以暂时先不考虑具体的物质，只抽象出一个空间点阵来，其特点是：点阵上的任意一个点阵点的周围环境都一样。食盐的空间点阵是面心

立方。由此可见，所谓晶体结构应该是空间点阵+结构基元。确于石盐，其结构基元是NaCl。如果把结构基元换成KCl，则为钾石盐。

空间点阵总共只有14种，这就是有名的布拉菲点阵。

## 二、晶胞及晶胞常数

### 1. 晶胞

指晶体结构中能够充分反映其对称性的组成单位。晶体的周期性可以看成是晶胞在三维空间的周期重复。晶胞的形状可用平行六面体表示，共有7种，与七大晶系相对应。这七个晶系是：立方、正方、正交(也叫斜方)、三方(也称菱方)、六方、单斜和三斜晶系。例如：方沸石、石盐，黄铁矿均属于立方晶系；钠沸石，文石均属于正交晶系；而蒙皂石、伊利石、浊沸石等则属于单斜晶系。

一般讲来，化学组成简单的又属于晶系对称性高的矿物，例如黄铁矿、石盐，其X射线谱图比较简单；而化学组成复杂的又属于晶系对称性低的矿物，例如伊利石、浊沸石，其X射线谱图就较为复杂。因此，晶系的概念对于谱图的解释是很有意义的。

### 2. 晶胞常数

是用来描述晶胞形状和大小的一组参数，用 $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ 和 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 表示，其意义见图2-2。

有些矿物的晶胞常数与成因有对应关系。如方沸石，属于立方晶系， $a_0 = b_0 = c_0 \cong 13.72 \text{ \AA}$ 。Coombs D·S 和 Whetten J. T. (1967) 指出，从

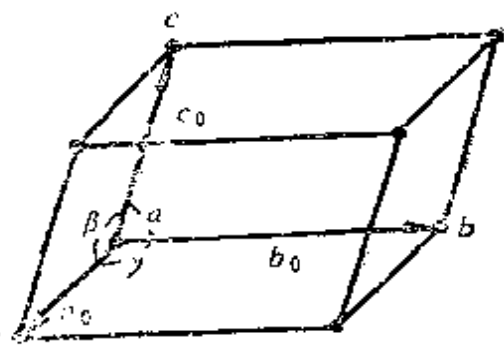


图 2-2 晶胞和晶胞常数

硅质火山玻璃蚀变而来的方沸石， $\text{Si/Al}$ 值高， $a_0$ 值小；由直接沉淀作用或者是高碱水与沉积物反应生成的方沸石， $\text{Si/Al}$ 值低， $a_0$ 值大；而与成岩作用有关的方沸石， $\text{Si/Al}$ 与 $a_0$ 值介于前两者之间。应用X射线方法可以精确

确定 $a_0$ ，从而给成因提供依据。当然，这需要相当纯的方沸石样品。

利用晶胞常数，可以进一步区分矿物。例如皂石和蒙脱石，其 $d(001)$ 值是相近的（ $15\text{Å}$ ），用乙二醇饱和后都膨胀到 $17\text{Å}$ ，而经 $550^\circ\text{C}$ 加热后，又都收缩到 $9.6\text{Å}$ 。因此，用这种办法难以区分它们。但是，皂石是三八面体的，它的 $b_0$ 值为 $9.2\text{Å}$ ，而蒙脱石则是二八面体的，其 $b_0$ 值为 $8.9\text{Å}$ 。因此可根据 $b_0$ 值将其二者区分开来。皂石与蒙脱石的产状不同，前者多产于岩浆岩中，而后者则产于沉积岩中。当然也有例外，如在酒东盆地营参1井的白云质泥岩中就有皂石存在，而且具有高电荷的特点。

应用晶胞常数数据还可以解释某些矿物的晶形。如钠沸石，为正交晶系， $a_0=18.30\text{Å}$ ， $b_0=18.62\text{Å}$ ， $c_0=6.60\text{Å}$ 。由于 $c_0$ 远小于 $a_0$ 与 $b_0$ ，因此晶体沿 $c_0$ 轴方向成长最快，这样便出现丝状的钠沸石，而在安徽釜山玄武岩晶洞中则可见到条状的钠沸石。

### 三、晶面和晶面间距

#### 1. 晶面

晶胞中任意三个不在一条直线上的点均可画为一个晶面。晶面在空间的重复平移形成晶面簇。晶面是很多的，常用密勒符号

$(hkl)$ 来表示。其中的 $h, k, l$ 是三个互质的整数。图2-3与2-4分别画出了蒙脱石的 $(001)$ 面和方沸石的 $(211)$ 面。

晶面的具体做法如下：

①求出晶面在三个坐标轴上的截距 $r, s, t$ 。图2-3中， $r=\infty, s=\infty, t=1$ ；图2-4中， $r=\frac{1}{2}, s=1, t=1$ 。

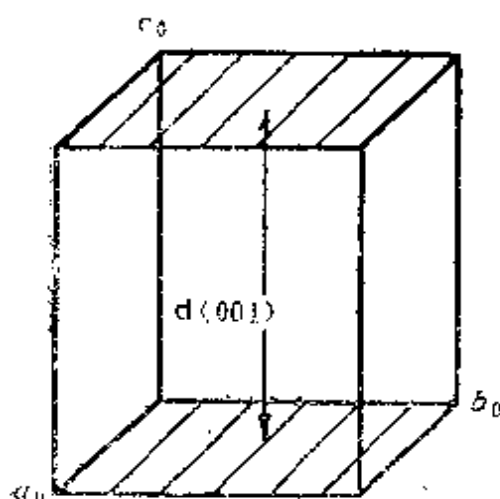


图 2-3 蒙脱石的 $(001)$ 面

②求出截距的倒数比,即 $\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}$ 。图2-3中, $\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}$

$=0:0:1$ ; 图2-4中, $\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}=2:1:1$ 。

③若有公约数,则应化成互质的整数比。

③最后写成(001); (211)。

## 2. 晶面间距

一个晶面簇中,相邻两个晶面的距离叫晶面间距,用符号d表示,单位为 $\text{\AA}$ ,如蒙脱石的(001)面的晶面间距为 $15.0\text{\AA}$ ,写成 $d(001)=15.0\text{\AA}$ ;方沸石(211)面的晶面间距为 $5.61\text{\AA}$ ,写成 $d(211)=5.61\text{\AA}$ 。

在X射线衍射分析中,晶面和晶面间距的概念是十分重要的。X射线在晶体上发生的衍射效应可以看成是晶面对入射的X

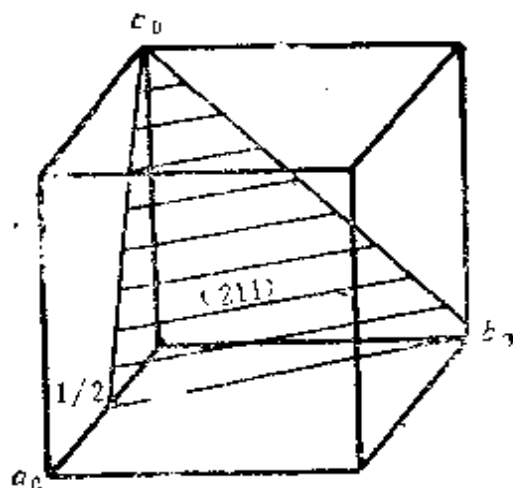


图 2-4. 方沸石的(211)面

射线产生的对称的选择性反射的物理现象。而晶面间距d, X射线波长 $\lambda$ 和衍射角 $2\theta$ 之间存在着一定的关系。晶面间距是衍射仪给出的最基本的衍射数据,也是用来鉴定矿物的基本数据。

## 四、单晶和多晶

### 1. 单晶

如果一块晶体,其结构基本上为一空间点阵所贯穿,则称其为单晶。所谓单晶硅指的就是这个意思。单晶不是我们研究的对象。

### 2. 多晶

是由很多随机取向的单晶颗粒拼凑而成的。一块单晶样品被破碎并研成粉末之后,也变成了多晶体系。多晶是我们的研究对象。

### 第三节 衍射效应的基本规律

X射线的衍射效应存在着一定的规律。衍射线的方向遵循Bragg方程，衍射线的强度由多晶X射线强度公式来表示。而这两者反映的正是衍射效应的基本规律，也是谱图解释和定量工作的基础。

#### 一、衍射方向方程

即著名的Bragg方程

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 2-1$$

式中  $d$ ——晶面间距， $\text{\AA}$ ；

$\lambda$ ——X射线波长， $\text{\AA}$ ；

$\theta$ ——Bragg角， $(^\circ)$ ；

$n$ ——衍射级，正整数。

图2-5表示了X射线在晶体上所发生的衍射效应。

$n$ 的概念在粘土矿物衍射分析中显得特别重要，所以下面以绿泥石为例来说明 $n$ 的物理意义。绿泥石的(001)面会产生五个衍射，其衍射角分别为 $2\theta_1 = 6.2^\circ$  ( $n=1$ )； $2\theta_2 = 12.4^\circ$  ( $n=2$ )；

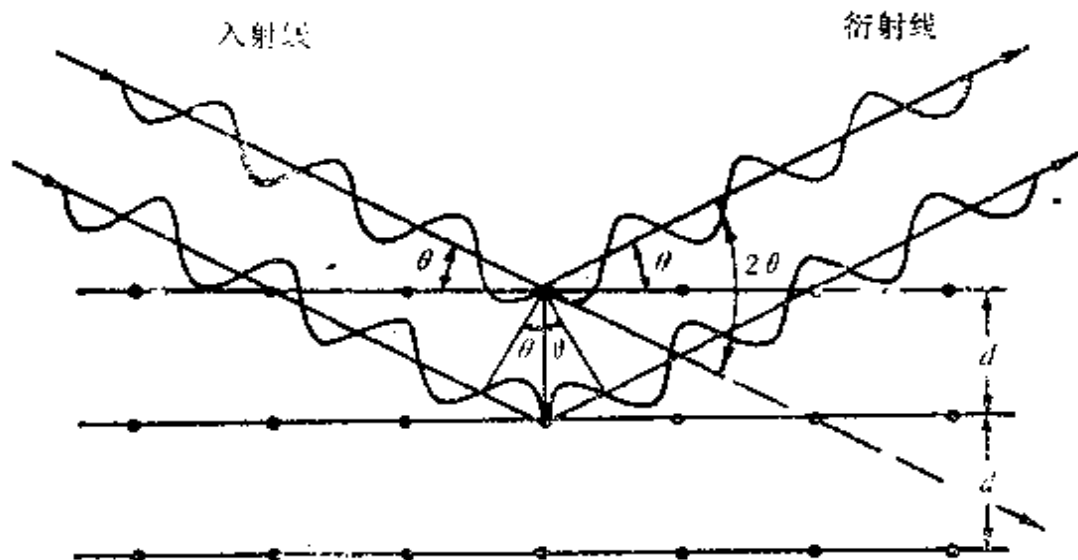


图 2-5 X射线的衍射效应

$2\theta_3 = 18.7^\circ$  ( $n=3$ )； $2\theta_4 = 25.1^\circ$  ( $n=4$ )； $2\theta_5 = 31.3^\circ$  ( $n=5$ )。它们分别称为(001)面的1级、2级、3级、4级和5级衍射。

对于累脱石和柯绿泥石这样1:1的有序混层矿物，有时可观察到10级以上的衍射。

上面仅仅说明了Bragg方程中每个量的物理意义，并未说明方程本身代表的意义。请注意方程的左边 $2d\sin\theta$ 实际上表示了两列光波的光程差（见图2-5）。因此， $2d\sin\theta=n\lambda$ 则表明了光程差等于波长的整数倍时两列波互相加强而产生衍射线这个必要条件，在这里， $n$ 的物理意义是十分明确的。

鉴于Bragg方程在X射线谱图解释中的重要意义，我们作几点解释与说明。

① $n$ 既然是整数， $\theta$ 角就不可能是连续的，因此，这种反射具有选择性。这与可见光的反射有着巨大的差别。X射线在晶体上所发生的衍射效应可以表述为晶体的某些晶面对入射的X射线会产生对称的选择性反射的物理现象。衍射和反射是同义语。

②将方程2—1两边除以 $n$ 便有

$$2(d/n)\sin\theta = \lambda \quad 2-2$$

再令 $d' = d/n$ ，便得到

$$2d'\sin\theta = \lambda \quad 2-3$$

方程2—3称为简化的Bragg方程，实际应用的就是这个方程，所以可直接写成 $2d\sin\theta = \lambda$ 。此时， $(hkl)$ 面的 $n$ 级衍射可看成是 $(nh \ nk \ nl)$ 面的一级衍射，而 $(nh \ nk \ nl)$ 则表示有虚设的晶面，其 $d$ 值为 $(hkl)$ 面 $d$ 值的 $1/n$ 。这样讲十分抽象，现仍以绿泥石为例加以说明。当 $n=1$ 时，绿泥石的 $(001)$ 面产生了一个衍射，其衍射角 $2\theta_1 = 6.2^\circ$ ， $d(001)$ 为 $14.26 \text{ \AA}$ ；当 $n=2$ 时，绿泥石的 $(001)$ 面产生第二个衍射，这就是 $(001)$ 面的二级衍射，衍射角 $2\theta_2 = 12.4^\circ$ 。但此时却可以看成是晶面间距 $d(002) = \frac{1}{2}d(001)$ 的 $(002)$ 面产生的一级衍射， $d(002) = \frac{1}{2}d(001) = 7.13 \text{ \AA}$ 。 $n=3, 4, 5$ 的情况是类似的。在解释X射线谱图时，如果碰到 $d$ 值有倍数关系时，多属于这种情况。

③由方程(2—3)可得出 $\sin\theta = \lambda/2d$ ，而 $\sin\theta \leq 1$ ，因此 $\lambda/$

$2d \leq \lambda$ , 于是有  $\lambda \approx d$ . 也就是说产生X射线衍射的一个必要条件是X射线波长 $\lambda$ 与晶体的晶面间距 $d$ 为同一数量级。这对晶体来说是完全满足的, 而可见光(波长为几千Å)是不可能晶体上产生衍射的。

④如果 $d$ 值相同,  $\theta$ 角就一样, 衍射峰也重叠。这样就使得具有高对称性的矿物的衍射谱图显得较为简单, 如钠沸石, 多数是正交晶系的, 其 $a_0 = 18.30 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 18.62 \text{ \AA}$ 。于是 $d(400) = a_0/4 = 4.58 \text{ \AA}$ , 而 $d(040) = b_0/4 = 4.66 \text{ \AA}$ 。既然 $d(400)$ 与 $d(040)$ 不相等但又很接近, 因此这两个峰就挨在一起。正交晶系的钠沸石谱图出现许多成对的峰, 原因就在于此。但还有一种属于正方晶系的钠沸石,  $a_0 = b_0$ 。显然, 在这种情况下, 原来成对的相邻的峰就合成一个峰了。也就是讲, 对称性的提高使X射线谱图大为简化了。

⑤当 $\lambda$ 给定之后,  $\theta$ 值完全由 $d$ 值决定, 而 $d$ 值是由晶胞的形状和大小决定的。因此, 衍射线的方向是由晶胞的形状和大小决定的。但还存在着这样一种情况, 当两种矿物同属于一个晶系同一个空间群, 而晶胞常数又十分接近时, 它们的谱图则十分接近。方沸石和铯榴石就属于这种情况。此时区分它们则要靠衍射强度数据, 或采用其它的分析手段。

## 二、多晶X射线衍射强度公式

当用多晶X射线衍射仪收集某一晶体的 $(hkl)$ 衍射强度 $I(hkl)$ 时, 其强度公式为

$$I(hkl) = C_1 F^2(hkl) \cdot P(hkl) \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad 2-4$$

式中  $C_1$ ——实验常数;

$P(hkl)$ ——多重性因子;

$\theta$ ——Bragg角。

从上面公式可以看到, 衍射强度与晶体的对称性和结构关系密切。在常规的X射线物相分析中, 一般不直接应用这个公式来计算强度, 而是采用测量峰高或面积的方法得到强度数据。但

是，我们应该知道，正是从公式2—4出发才推引出X射线相定量的基本公式。

在全岩X射线定量分析中，我们采用基体冲洗法。其工作方程如下

$$X_i = \frac{1}{K_i} \cdot \frac{I_i}{I_c} \quad 2-5$$

式中  $X_i$  ——  $i$ 相的重量分数；

$I_i$  ——  $i$ 相测试峰的衍射强度；

$I_c$  —— 冲洗剂钢玉2.085 Å 峰的衍射强度；

$K_i$  —— 参比强度。

应该指出，本公式仅适用于待测样品与钢玉的重量分数为1:1的情况。 $K_i$ 的物理意义为：当纯 $i$ 相与钢玉的重量分数为1:1时， $i$ 相测试峰的衍射强度和钢玉2.085 Å 峰的衍射强度的比值。这在事前要测量出来。关于全岩X射线定量分析问题，我们在第五章中还要详细讨论。

在沉积岩粘土矿物相对定量分析中，我们采用下面的绝热方程

$$X_i = (I_i / K_i) / \sum (I_i / K_i) \quad 2-6$$

式中的 $X_i$ 、 $I_i$ 、 $K_i$ 的物理意义同方程2—5。绝热方程是封闭的，即有 $\sum X_i = 1$ 。

### 三、混层矿物的衍射效应问题

上面讲到的Bragg方程和多晶衍射强度公式都是从严格的周期晶体中推导出来的，是属于常规的X射线衍射理论范畴。因此，当晶体的周期性受到某种程度的破坏时，这种理论就不适用了。

混层粘土矿物就属于这种情况。这里所讲的混层不包括累脱石和柯绿泥石这样1:1有序混层的。对于他们，在 $c_0$ 方向是有严格周期的，因此，常规的衍射理论仍然适用。它们的(001)反射成整数比就是遵循Bragg反射的具体体现。

混层矿物的晶体结构模式有两种。第一种是 $c_0$ 方向的两种晶

层的堆垛，我们称之为纵向模式。所谓夹层（Interlayer）、间层（Interstratification）和混和层（Mixed Layer）都是用来表达具有这种结构模式的技术术语。第二种可称为横向模式，是任磊夫（1988）提出的。他根据混层矿物是一种矿物向另一种矿物转变过程中出现的过渡矿物，用高分辨率的电子显微镜观察的结果，提出过渡结构（Intermediate Structure）的概念：在一个蒙皂石的小晶畴中，层间进入数量不足的 $K^+$ ，使该层的某一局部出现伊利石结构，另一局部还保留着蒙皂石，二者之间必然出现过渡型结构。目前，在国外文献上也见有类似观点的文章。

我们曾分析过大量的谱图，认为上述这两种都存在。不同的地质条件，可能形成不同结构模式的混层矿物。但是，不管是什么样的结构模式，混层矿物是不具有严格周期性的，它们是不遵循Bragg反射的。表现在X射线谱图上就是底面反射不成整数比而且峰较漫散，某些峰还出现某种形式的不对称。所有这些都是我们解释混层谱图的最基本的出发点。

一般采用概率论的方法来解决混层矿物的衍射效应问题。Reynolds R. C和Hower, J（1970）考虑了混层I/S的纵向模式及其产生的特殊的衍射效应，采用计算机技术计算了一套X射线谱图。由于其计算结果与实际谱图十分吻合，因此，他们提出的混层矿物的谱图解释及混层比计算方法，在国际上得到了广泛的应用。关于这一点，我们在下一章还要详细谈到。

## 第四节 X射线鉴定矿物的基本依据

### 一、用标准谱图鉴定矿物

每种矿物都有自己的化学组成，也有自己的晶体结构。因此，每种矿物都对应有一套X射线谱图。只要预先制定出标准图版或各种鉴定手册，并附有相应的检索方法，便可依照标准进行矿物鉴定。

最著名的也是最具有权威性的标准卡片就是JCPDS卡片（JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Stan

dards)。

表2-1、2-2分别列出了江汉油田锐钛矿和中原油田文石的衍射数据与JCPDS卡片数据对照的情况。由此可以看到，二者均十分吻合，鉴定是正确的。

表 2-1 江汉锐钛矿与JCPDS卡片衍射数据比较

<i>hkl</i>	江汉锐钛矿 <sup>①</sup>		JCPDS 21-1272	
	$d(\text{Å})$	$I/I_1$ <sup>②</sup>	$d(\text{Å})$	$I/I_1$
101	3.520	100	3.52	100
103	2.430	7	2.451	10
004	2.377	22	2.378	20
112	2.333	5	2.332	10
200	1.893	25	1.892	35
105	1.700	16	1.6999	20
211	1.667	6	1.6665	20
213	1.494	3	1.4930	4

①样品来自王15-5井砂岩，2326.8m。

② $d$ 的单位为Å； $I/I_1$ 为相对强度。

表 2-2 中原濮63井文石与JCPDS卡片衍射数据比较

<i>hkl</i>	文石测量值		JCPDS 5-0453	
	$d(\text{Å})$	$I/I_1$	$d(\text{Å})$	$I/I_1$
110	4.210	6	4.212	2
111	3.400	100	3.396	100
021	3.278	62	3.273	52
002	2.871	4	2.871	4
121	2.735	9	2.730	9
012	2.704	44	2.700	46
200	2.483	33	2.481	33

续表

hkl	文石测量值		JCPDS 5-0453	
	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
031	2.411	18	2.409	14
112	2.373	33	2.372	38
130	2.342	33	2.341	31
022	2.329	15	2.328	6
211	2.190	12	2.188	11
220	2.107	23	2.106	23
221	1.978	66	1.977	65
041	1.881	62	1.882	32
202 <sup>①</sup>			1.877	25
132	1.816	28	1.814	23
141	1.761	2	1.759	4
113	1.744	18	1.742	25

①与(041)衍射重合。

X射线物相工作更强调晶体结构的重要性。如从化学成分上讲文石和方解石均为 $\text{CaCO}_3$ ，但它们的晶体结构完全不同。文石属于正交晶系，而方解石则属于三方晶系，因此它们的衍射谱图有明显区别。文石的最强峰为 $d(111)=3.40 \text{ \AA}$ ，而方解石的最强峰则为 $d(104)=3.04 \text{ \AA}$ 。

## 二、利用物化特性鉴定矿物

许多矿物用一定的方法（物理的，化学的）处理后会发生变化，并在谱图上表示出来，从而成为鉴定这些矿物的特有依据，并且十分有效。平常说的“建立某种矿物的鉴定方法”主要指的就是这种情况。

如蒙脱石和贝得石的区分，二者均为二八面体的蒙皂石族矿物。常规分析中的X射线谱图十分接近，难以区分。用 $\text{Li}^+$ 饱和之后经 $200^\circ\text{C}$ 加热过夜再用乙二醇饱和，蒙脱石会继续膨胀到 $17 \text{ \AA}$ 而贝得石则不然，从而把二者区别开来。这就是有名的Greene-

Kelly的Li实验(参看Schults L.G., 1969的文章)。

又如斜发沸石和片沸石,这两种矿物的谱图也十分接近。为了区分它们可采用加热处理的方法。片沸石存在相变现象,经 $350^{\circ}\text{C}$ 加热,它的 $d(020) = 9\text{\AA}$ 消失或者变得很弱,并出现了“片沸石B”的 $8.35\text{\AA}$ 的峰,而斜发沸石则无上述现象,从而区分了二者。

我们在例2中讲的实际上是利用矿物本身的一些物理化学性质。从根本上讲,这些性质是由化学组成和晶体结构决定的。一般说来,对于粘土矿物(尤其是多矿物组中的样品中)多采用例2的办法;而对非粘土矿物则多采用对图版的办法。

## 第五节 X射线衍射仪

X射线在矿物晶体上所发生的衍射效应在X射线衍射仪上记录下来,就得到一张X射线谱图。衍射仪一般由发生器、测角仪、信号系统和微处理机等四大部分组成,其中最有特色的是测角仪。现以日本Rigaku电机株式会社生产的Dmax-ⅢA型衍射仪为例,对其结构、各部件功能、技术特性及设计原理作一简单介绍和说明。其仪器外型见图2-6。

### 一、仪器结构

#### 1. X射线发生器

是产生X射线的装置,也称X光机。它是全机的光源部分,由以下几部分构成。

(1) 高压变压器 通过高压电缆向X射线管提供高压和灯丝电流。有一整套管压和管流的控制和调节系统以及安全保护电路。功率为 $3\text{KW}$ ,管压最大输出为 $60\text{KV}$ ;管流最大输出为 $80\text{mA}$ 。

(2) X射线管架 放置X射线管。左右两边设有X射线窗口,并安有相应的快门装置。在D/max-ⅢA衍射仪中,快门的关闭受微处理机控制。

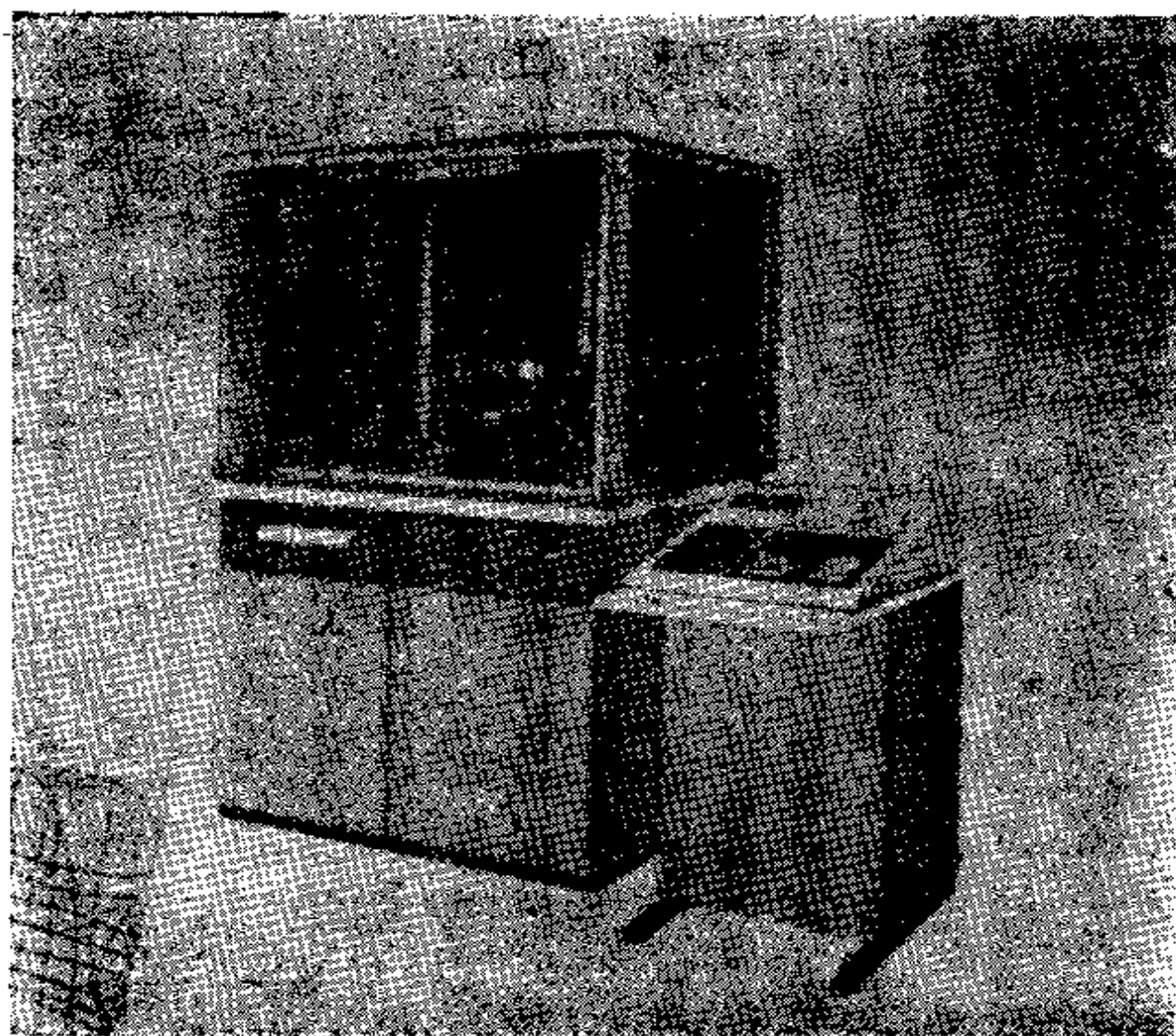
(3) X射线管 也称靶。一般输出功率为 $2\text{KW}$ ;并采用普

通线焦点， $1 \times 10 \text{mm}^2$ 。掠射角为 $6^\circ$ ，那么，实际线焦点为 $0.1 \times 10 \text{mm}^2$ 。

(4) 水泵 用来冷却X射线管和高压变压器。其排量 $>3 \text{l/min}$ ；水压 $1.8 \sim 2.3 \text{kg/cm}^2$ （可调节）。若当地水质不好，应改用热交换器。

(5) 防护罩 门由有机铝玻璃制成，以防护X射线对人体的辐射。

对X射线发生器的要求就是要稳定地发射X射线。这要求管压和管流十分稳定，其稳定度为 $0.03\%$ 。测定此值比较困难，因为需要高精度的数字电压表，对环境温度变化也很严格。一般采用测综合稳定度的方法，对其要求是小于 $1\%$ 。



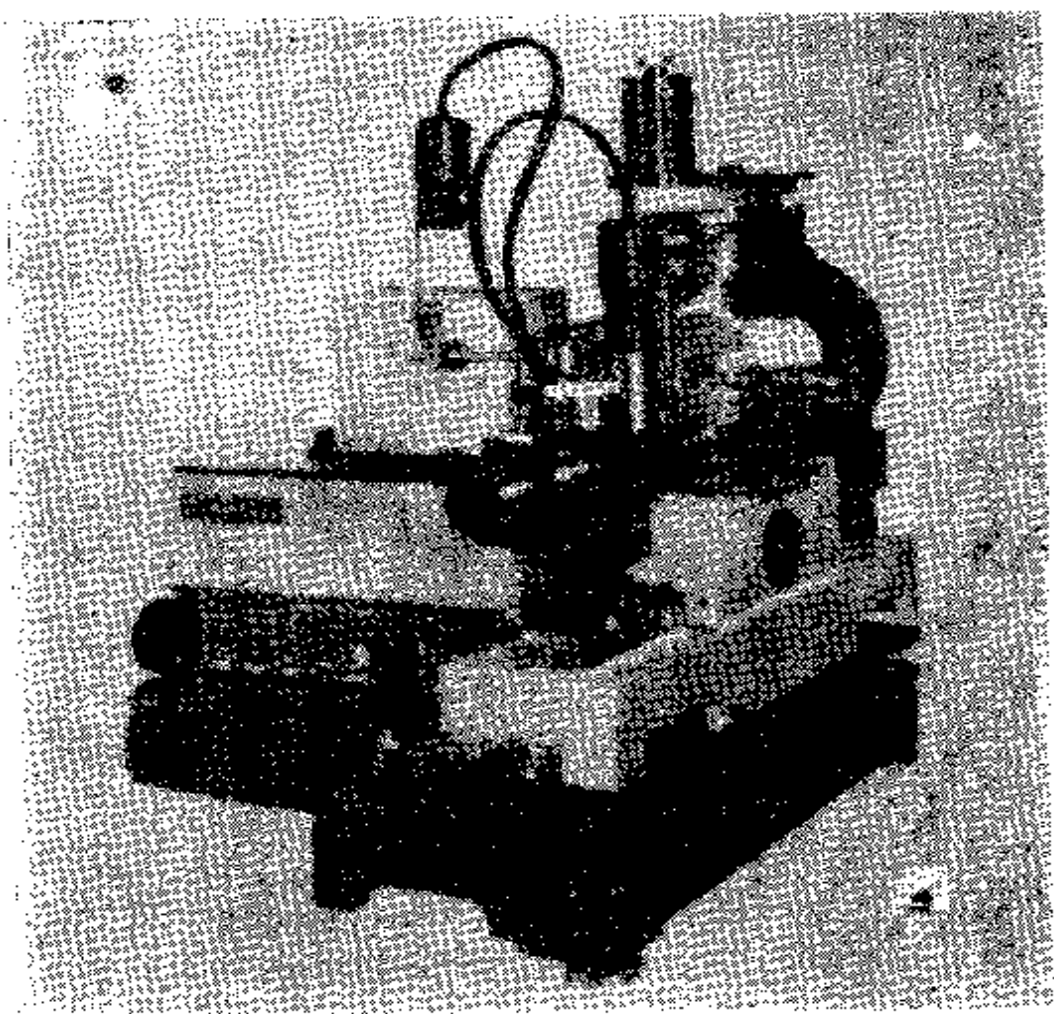


图 2-6 D/max-III AX射线衍射仪和微区衍射仪

## 2. 广角测角仪

测定衍射角 $2\theta$ 和衍射强度 $I$ 的仪器。如上所述，它是一台最有特色的仪器，因为样品就装在它的样品台上，衍射现象在这里发生。测角仪由驱动器、主体、光学系统和中心样品台组成。Rigaku的2155系列的测角仪半径为185mm，扫描范围为 $2^\circ \sim 160^\circ (2\theta)$ 。

对测角仪的要求是精度和分辨率： $2\theta$ 轴的零点偏差要小于 $0.01^\circ$ ；以Si为标样，它的 $2\theta$ 角的平均偏差要小于 $0.02^\circ$ ；以 $\alpha\text{-SiO}_2$ 为标样，在 $2\theta = 67.5^\circ \sim 68.5^\circ$ 范围内的五重峰要分辨得十分清楚。

## 3. 信号系统

担负着X射线信号的接收、转换、处理、记录和打印等任务。

(1) 闪烁计数器 把X射线信号转换成电脉冲并经初级放大。对其要求是能量分辨率要小于60%。为保持计数器具有良好的性能，要注意防潮。闪烁计数器上加有直流高压HV，此值约为800V，它也必须十分稳定。

(2) 脉冲高度分析器(PHA) 用电子学的方法使X射线信号单色化，去掉电子热噪音、宇宙射线、部分连续的X射线和Cu-K<sub>β</sub>的谐波。用PHA进行单色化是不彻底的，因为它对K<sub>β</sub>射线和荧光X射线无能为力，因此必须与石墨弯晶单色器配套使用。若荧光X射线很弱乃至没有，PHA和K<sub>β</sub>滤波片(Cu靶，用Ni滤波片)组合使用效果也很好，见图2-1。K<sub>β</sub>滤波片是应用X射线吸收与波长之间的关系性质来设计的。图2-1中的虚线表明了K<sub>β</sub>滤波片的质量吸收系数与波长λ之间的关系，可以看到在K<sub>α</sub>与K<sub>β</sub>之间吸收特别强烈，因此只要选择适当的厚度就可以吸收掉K<sub>β</sub>线和部分连续X射线而保留相当强的K<sub>α</sub>线。单色器则是根据Bragg聚焦原理设计的。石墨单晶的 $2d(002) = 6.708 \text{ \AA}$ ，只要把入射角θ调整在 $13.27^\circ$ ，此时，只有Cu-K<sub>α</sub>( $1.5418 \text{ \AA}$ )被衍射出来。应该讲，石墨弯晶单色器的效果是非常好的，但缺点也是有的，那就是X射线强度衰减了2/3。而K<sub>β</sub>滤波片一般只吸收掉了一半的Cu-K<sub>α</sub>线。

只有经过调整之后脉冲高度分析器才能发挥作用，这种调整是与加在闪烁计数器上的高压HV同时进行的。

(3) 比率计和记录仪 前者对信号起着平均作用；后者是用来记录X射线谱图的。对其要求是：对信号的响应应是线性的，纸速是匀速的。

#### 4. 微处理机5072D1单元

具有一定的控制和数据处理功能。例如，控制测角仪的扫描方式、扫描方向、扫描速度、起始角、终止角以及比率计量程、低速等；作积分强度、寻峰、求d值、2θ值、峰高与半高宽等。很

明显，微处理机的使用使仪器操作大为简便，数据更加更靠，是仪器现代化的重要标志。

图2-7是D/max-ⅡA衍射仪的框图。可以想象，在微处理机控制下，测角仪在某一个 $2\theta$ 角度范围内扫描，计数器连续地收集X射线信号经脉冲高度分析器进入比率计单元，然后在记录仪上记录下来，整个过程是十分协调的。

## 二、设计原理及其在粘土矿物鉴定中的意义

衍射仪是按照Bragg聚焦原理设计的，如图2-7附图所示。采用线光源、平板状样品。入射的X射线在水平方向是发散的，射到晶体后，遵循Bragg反射定律（即 $2d\sin\theta = \lambda$ ），被对称地反射出来，会聚于接收狭缝R.S.，最后被计数器所接收。让样品面和计数器按1:2的转速比连续转动，就能记录下一个个的衍射峰。很明显，附图中聚焦圆的半径是随着 $\theta$ 角的变化而变化的，而测角仪半径则是仪器的固定参数，它们是两个完全不同的概念，不能混为一谈。

上述衍射仪设计原理使得只有平行或基本平行于样品板平面的晶面的衍射才能被检测到。因此，衍射仪对粘土矿物的常规分析是非常有利的。因为粘土矿物的层状硅酸盐的结构特点决定了它们可制成定向片，从而获得很强的表现粘土矿物衍射特征的底面反射。

广角测角仪上安装有一套狭缝系统，在许多文献中讲到分析方法时都涉及到它们，为此，我们对这些狭缝的作用作如下简单说明。

D.S.: 发散狭缝，控制着入射线的水平发散度。

S.S.: 散射狭缝，与D.S.狭缝相对应，其作用在于防止散射的X射线进入计数器。

R.S.: 接收狭缝，衍射线被聚焦在这个狭缝上，其中心到样品中心的距离恰为测角仪的半径，即185mm。

Soller狭缝：控制着X射线的垂直发散度。对于Rigaku的2155系列测角仪，其发散角为 $5^\circ$ 。Soller狭缝是固定的，不

可更换。

D.S.、S.S.和R.S.的尺寸是可以选择的。一般讲来，狭缝越宽，强度越大，但分辨率却下降了。在常规分析中，一般取D.S.=S.S.=1°，R.S.=0.3mm。

最后还要强调指出，X射线衍射仪是一台大型精密仪器，因此应注意日常性的维护和保养。例如，要定期地对测角仪的齿轮部分加润滑油或润滑脂；保持室内卫生，防尘；室内相对湿度要低于70%。同时，为了保证仪器处在最佳工作状态，要定期进行测角仪、单色器和脉冲高度分析器单元的调整等。

### 三、微区衍射仪 (Microdiffractometer) 及其应用

上述衍射仪是应用Bragg聚焦原理设计的，具有高精度、高分辨率、易于调整等明显优点。

在薄片鉴定中，有时需用X射线方法对某些矿物作进一步的证实与鉴定。这里有两种情况：①在镜下挑选出小晶粒（约0.2mm）或在岩石上取下少量乃至微量样品，即所谓“微量”问题；②在薄片的某一特定的单矿物区域（约0.2mm），作衍射分析，即所谓“微区”问题。显然，上述的衍射仪是不能作这种分析的。解决的办法是采用微区衍射仪。

微区衍射仪是Rigaku株式会社的一种专刊，采用平行光衍射几何。当一束(100 $\mu$ m)准直的X射线照在一个多晶样品上时，会产生一系列的衍射圆锥。这些圆锥与垂直于X射线方向的平面相交是一套同心圆环，称为德拜环。让一个带有环形接收狭缝的记数器沿着X射线方向扫描时，就能收集到这些环。这就是微区衍射仪的原理，如图2-8所示。这种仪器的外观见图2-6。

微区衍射仪分透射法和反射法两种测量方式。前者用闪烁记数器，扫描范围为5°~60°(2 $\theta$ )；后者则用正比记数器，扫描范围为30°~150°。对于岩石样品，一般采用透射法。

既然这种衍射仪不是采用聚焦原理设计的，因此它的分辨率与精度远不如广角测角仪也是理所当然的。光束很细，调整也相当困难。这就决定了它仅适用于高、中级晶系的样品的相分析，而

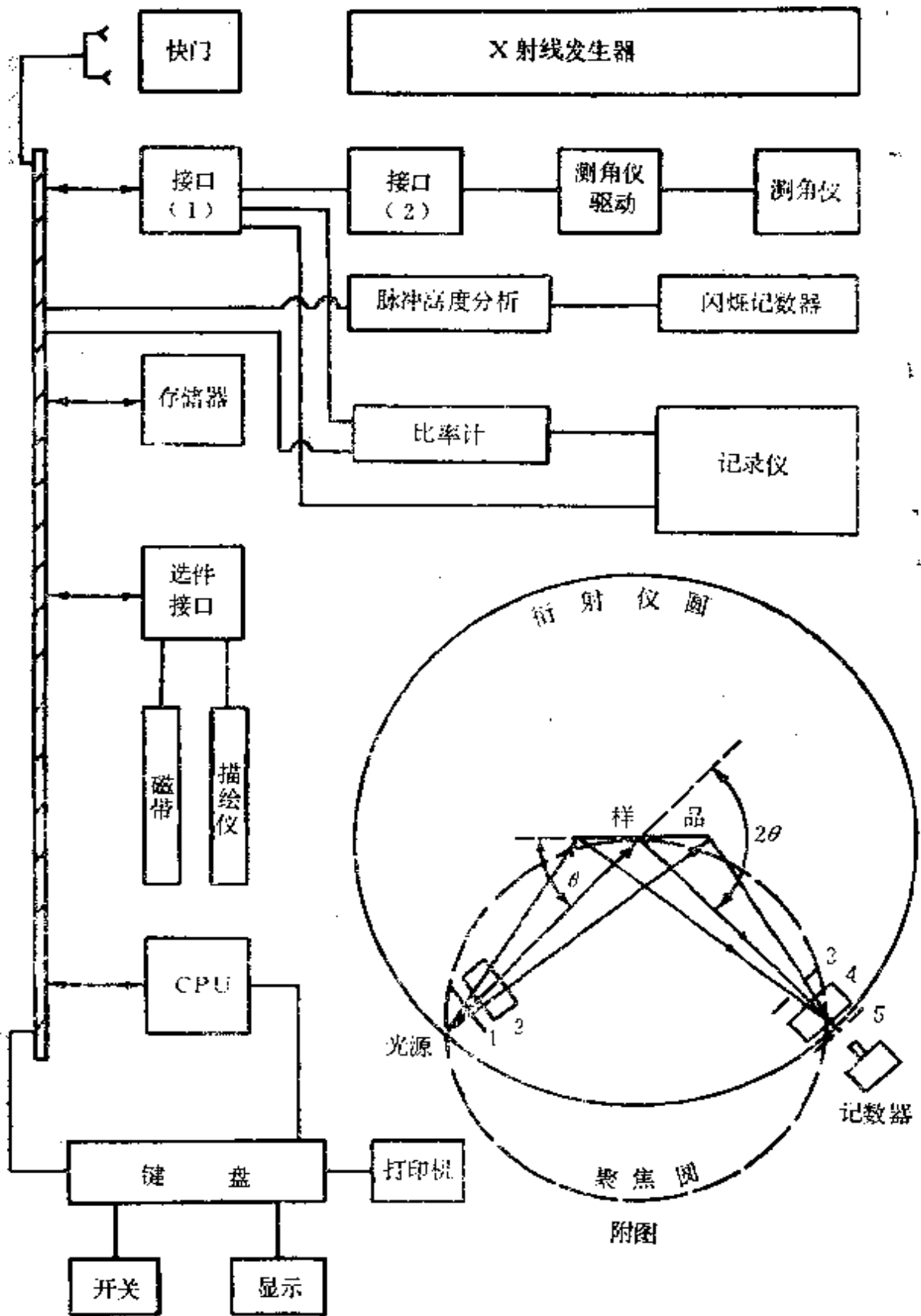


图 2-7 D/max-III A衍射仪的框图

(附图为衍射仪的设计原理)

1—发散狭缝, 2、4—Soller狭缝, 3—散射狭缝, 5—接收狭缝

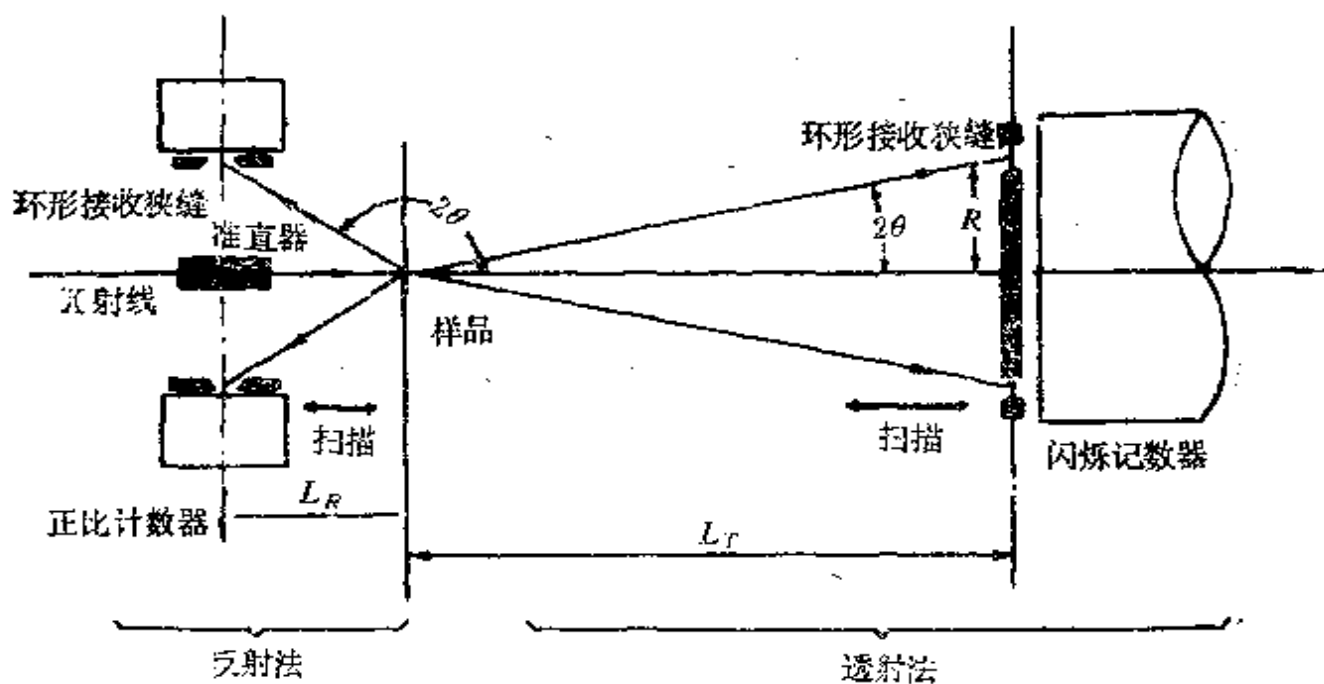


图 2-8 微区衍射仪的设计原理

且一般应是单矿物体系。图2-9是胜利油田B-76井片钠铝石的微区衍射谱图， $d$ -值与JCPDS卡片19-1175是十分吻合的。

若无特殊说明，本书讲的衍射仪均为广角测角仪，X射线谱图亦如此。

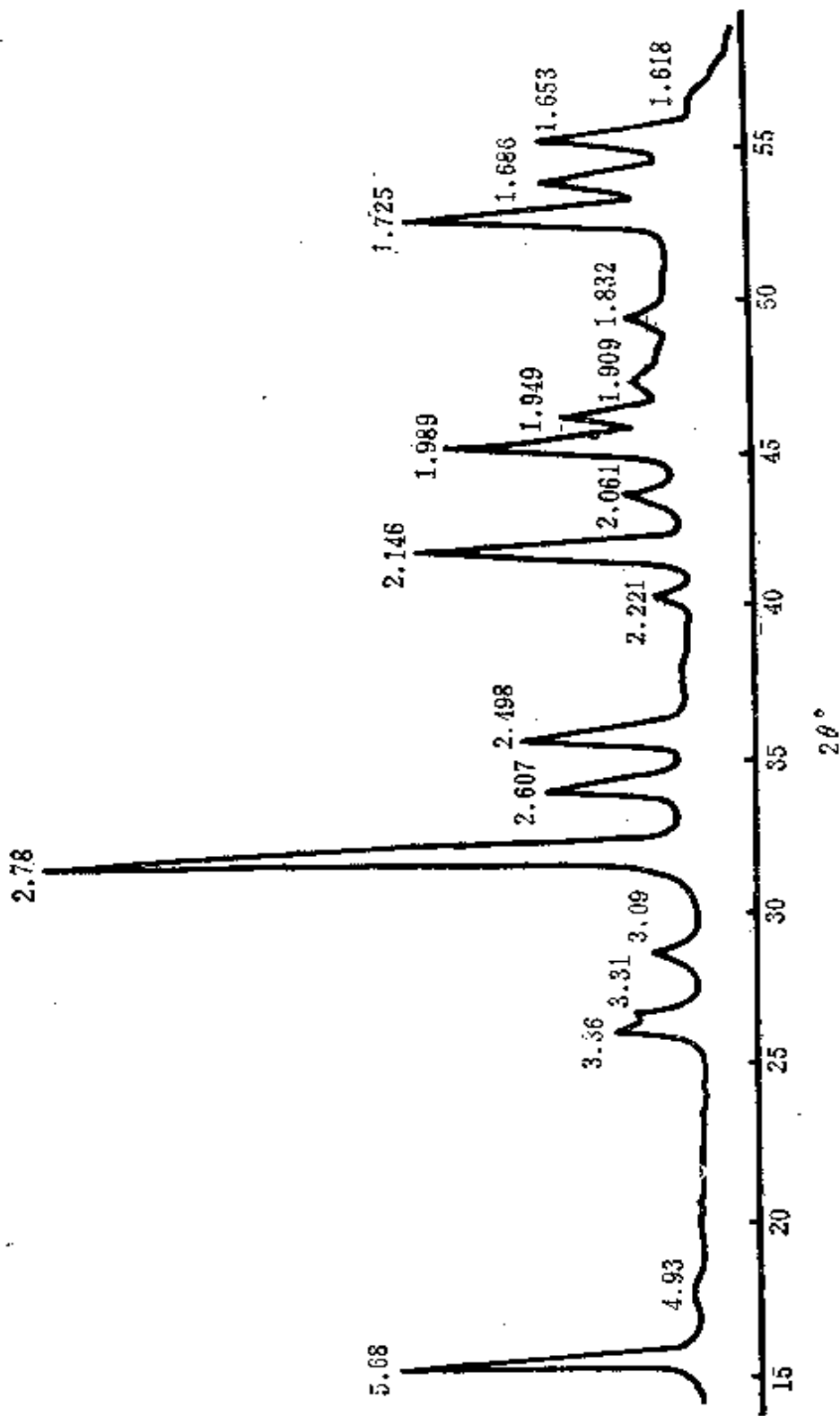


图 2-9 胜利油田B-76井片钠铝石微区衍射谱图

### 第三章 混层粘土矿物 的X射线分析

粘土矿物的X射线分析大体上可分为粘土分离、样品制备和处理、上机分析、谱图解释、定量计算和混层比计算五大环节。除谱图解释以外的定量计算部分，石油系统已实现了标准化，许多书籍和文献也有所介绍。所以，我们在这里不作简单的重复。我们将介绍在实际工作中有重要意义的少量砂岩（当然也完全适用于其它岩性的样品）的粘土分离和制样方法问题。

在第一章里，我们已经谈到，粘土矿物种类繁多，十分复杂。但根据Reynolds R.C. (1970, 1980)对混层谱图的解释方法，并结合我国含油盆地粘土矿物的实际，我们将常见的粘土矿物划分为混层I/S序列、混层C/S序列和高岭石一二八面体绿泥石序列。本章将列举典型样品的谱图，应用Reynolds方法来解释它们，还要说明该方法的基本思想和实验依据，介绍笔者建立的属于这个方法体系的十分实用的计算混层比的V/P法和数据表。列举较多的剖面计算结果，一方面是由于该问题的重要性，另一方面是由于在第六章中将用到这些数据。

粘土矿物的X射线分析技术是建立在胶体化学、晶体学和X射线衍射理论之上的。对于后二者，我们在第二章里已作了简要介绍，也指出了它们的重要性。对于胶体化学部分，我们将在本章的粘土分离部分加以说明，因为它对指导粘土分离工作具有重要意义，而初学者往往忽视这个问题。

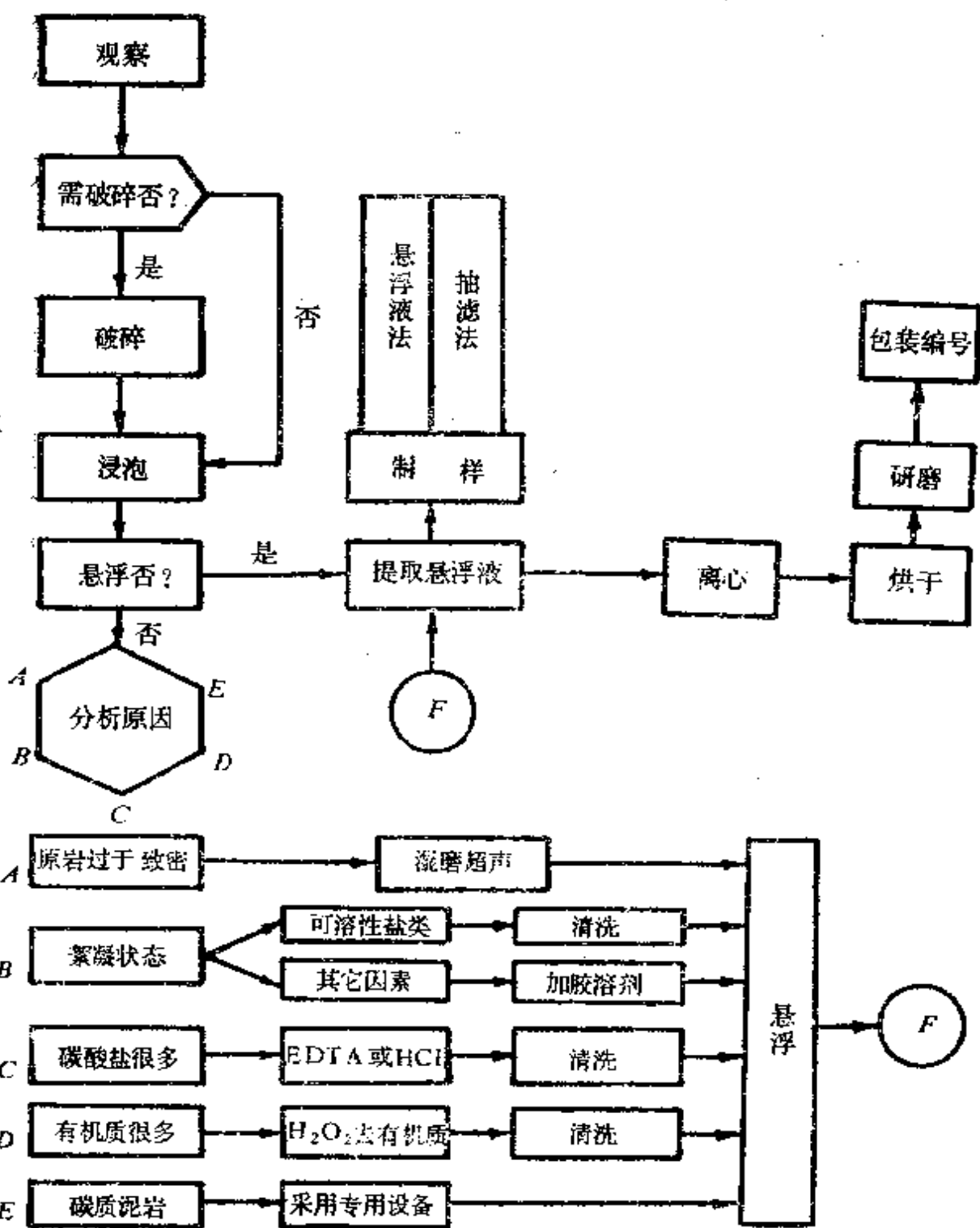


图 3-1 粘土分离工艺流程框图

## 第一节 少量砂岩的粘土分离和制样方法

### 一. 分离方法

所谓粘土分离是指将粘土与各种非粘土矿物以及有机质分开，从而相对富集粘土的工艺过程。其必要性可以从以下三方面看出：①在砂岩、碳酸盐岩样品中，有时粘土矿物的含量相当少，以至于用X射线方法无法检测出来；②只有通过分离，才能统一粘土的粒度，这样，各个实验室的数据才能比较；③只有通过分离后的粘土样品才能制得高质量的定向片，而定向片是沉积岩粘土矿物衍射分析一定要采用的制样方法。

粘土分离分制备悬浮液和提取悬浮液两大步骤，其流程见图3-1。

#### 1. 仪器结构及作用

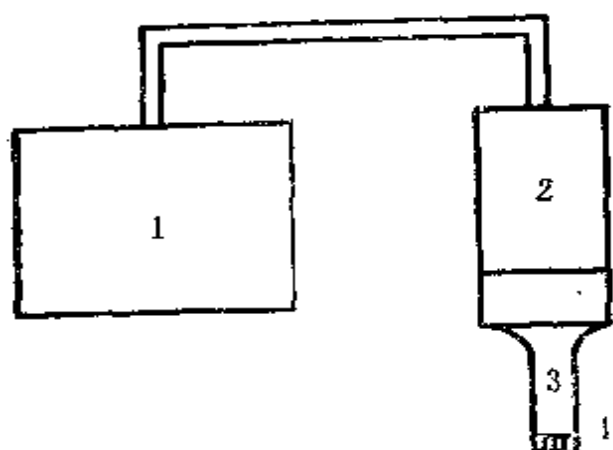


图 3-2 12型超声仪结构示意图

1—电源； 2—换能器；  
3—聚能器； 4—标准触头

所用的超声仪是美国Branson声源公司制造的12型超声仪 (Cell Disruptor)。主要由电源、换能器、喇叭形聚能器和标准触头等四部分组成的，如图3-2所示。

电源部分的作用是产生20kHz的超声波；换能器是由高纯度的钛合金制成，应用电致伸缩原理把电能转换成机械振动能量；喇叭形聚能器则起加强并会聚机械振动能量的作用，并通过标准触头将能量传递给待分散的物质。

12型超声仪最大输出功率为150w，并备有两种顶部直径只

有4mm的微触头 (Micro Tips)。这种微触头对于破碎少量砂岩特别有用, 但要注意不要让它直接与岩石接触, 而是要通过水介质来分散样品。在使用本仪器时要掌握低功率 ( $<25\text{w}$ ), 短时间 ( $<30\text{s}$ ) 和多次超声的原则。要严格控制悬浮液的温升, 使其小于 $50^{\circ}\text{C}$ 。

## 2. 制备悬浮液

(1) 应用超声仪之后, 若粘土能自行悬浮, 一般不要再作任何处理。对于含油样品, 一般要洗油, 使其低于荧光四级。但对于油迹、油斑砂岩, 应用超声仪可以制得很好的悬浮液。其原因可能是超声波对油起乳化作用, 油被充分分散, 与粘土一起悬浮起来。

(2) 粘土悬浮液是属于胶体分散体系范畴。当处于絮凝状态时, 通常有两种情况。其一是水中溶解有电解质 (如各种可溶性的盐类矿物), 这使得粘土的双电层受到压缩, 粘粒之间的双电层排斥力太小, 粘土不能悬浮。解决的办法就是用蒸馏水反复洗涤。当电解质的浓度降到临界絮凝值以下时, 粘土就自动悬浮起来。在分离中原油田、河南油田的样品时, 常遇到这种情况。其二是粘土处在边一面和边一边缔合絮凝状态, 此时粘粒缔合处带有异号电荷。这种情况下, 再用蒸馏水洗涤的办法就不行了, 超声波也不能“拆散”这种缔合。解决的办法就是采用六偏磷酸钠一类的胶溶剂 (或称分散剂), 使边缘正电荷转换成负电荷, 互相排斥, 让粘土悬浮起来。实践表明, 胶溶剂用量是极少的。加六偏磷酸钠要一点一点地加, 一旦悬浮就停止加入, 它也可以配制成水溶液使用。

这里讲的都涉及到胶体化学中的一些最基本问题。因此, 正象笔者在本章开头部分讲到的, 粘土矿物X射线衍射分析工作者必须十分注意去掌握这方面的知识。否则是很难搞好分离这一重要工作的。

(3) EDTA法处理碳酸盐是一种络合反应的方法。实际应用的是分析纯的乙二胺四乙酸二钠。它与金属阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 能起络合作用, 使碳酸盐不断地被分解掉。比起

用2%浓度的稀盐酸处理，EDTA法具有省时（悬浮快），不破坏绿泥石、沸石等酸敏性矿物，以及分散佳、定向好等明显优点。但由于该试剂价格贵（15元/500g），对于大量样品处理是不适用的。只有在少量样品的情况下，此法才有推广使用的价值，而且对人体无害。实验也表明，这种试剂本身可能也是一种胶溶剂。在分离南海北部湾一些泥岩样品时（X射线分析表明不含任何一种碳酸盐），通过多次洗涤，超声分散等均不能悬浮。但用了EDTA二钠盐之后却很快悬浮了。

### 3. 提取悬浮液

提取悬浮液是根据所需要的粒级按斯托克斯原理进行的。对于泥岩，粒级 $<2\mu\text{m}$ ；对于砂岩，粒级 $<5\mu\text{m}$ 。在少量样品情况下，应该用100ml的高脚烧杯（或容积更小的玻璃容器，如30ml的称样皿）来浸泡样品，并用10ml的注射器从上到下慢慢地提取。对于泥岩，在室温为 $20^{\circ}\text{C}$ 条件下，4小时后提取5cm；对于砂岩，45分钟后提取5cm。

本方法完全适用于泥岩、碳酸盐岩、玄武岩等其它岩性的样品。其最大优点就是样品用量少（3~5克），从而节省了大量的人力和原材料。

## 二、制样方法

粘土矿物的X射线分析采用的是定向片。所谓定向片是指粘土矿物的（001）面与样品板平面平行的片子。这是因为粘土矿物的鉴定主要靠（001）反射上的差异来进行的，而它们的层状结构又决定了它们很容易用自然定向的方法制得这样的片子。

制样方法有三种，所用的样品板均为玻璃载片，样品面积为 $25\times 27\text{mm}^2$ 。载片事前应洗涤干净并凉干。

### 1. 干样法

将提取出来的悬浮液离心沉淀后烘干，经研磨，称样（40mg），加0.7ml蒸馏水重新超声分散，再制样。对于大量样品的情况，这是一种常规方法。但对于少量样品不实用，而且存在着工序过多，会损坏矿物，定向不佳等缺点。

## 2. 定容定浓度悬浮液制样法

将悬浮液的浓度调配成 $1.06\text{g}/\text{cm}^3$ ，然后用吸管吸取 $0.7\text{ml}$ 直接制样。此法省去了烘干、研磨等不利于粘土矿物的因素，而且具有定向好、重复性好的优点。仔细比较一下第一章表1-1，即可得出这个结论。但当样品很少时，调配合适浓度的悬浮液有困难，故需采用下述方法。

## 3. 经验法悬浮液制样

步骤基本上与定容定浓度悬浮液制样法相同，但没有去测定浓度。当样品离心到足够制一个样时，再加适量的水，超声分散，最后将悬浮液直接倒在载片上。它除了具有定容定浓度悬浮液制样法的优点外，更加快速实用。对于少量样品的情况，也只能用这种方法。该法非常适用于定性分析，混层比计算，Ca-型和Na-型蒙皂石区分等分析项目。

## 三、粘土矿物X射线衍射分析流程

见图3-3。对此作如下说明。

### 1. 制片

上述定向片称为N片，表示自然状态。最好在相对湿度为50%的条件下凉干，上机分析时亦如此。因为只有在此条件下，膨胀性矿物的 $d$ 值才是可信的。在湿度很大的季节，可用去湿机控制室内的相对湿度。

在粘土矿物分析中，光有N片是不够的，还需要所谓“EG”片，“550°C片”和“HCl片”。所谓“EG”片是指对上机分析后的N片进行乙二醇饱和处理。目的是在于分析膨胀性矿物是否存在，是属于什么类型的膨胀矿物。经乙二醇饱和处理之后，伊利石的 $10\text{Å}$ 、 $5\text{Å}$ 峰会观察得更清楚。由于这种处理过程是膨胀层对乙二醇蒸汽吸附的过程，因此，不需太高温，否则会影响定向片的质量，实验表明在 $40^\circ\text{C}$ 下加热过夜效果较佳。所谓“550°C片”，是指对上机分析的EG片进行 $550^\circ\text{C}$ 、2.5小时的加热处理，目的在于观察膨胀性矿物的收缩情况。这种处理对于少量绿泥石的鉴定是十分有利的，因为此时它的 $14\text{Å}$ 峰加强了，

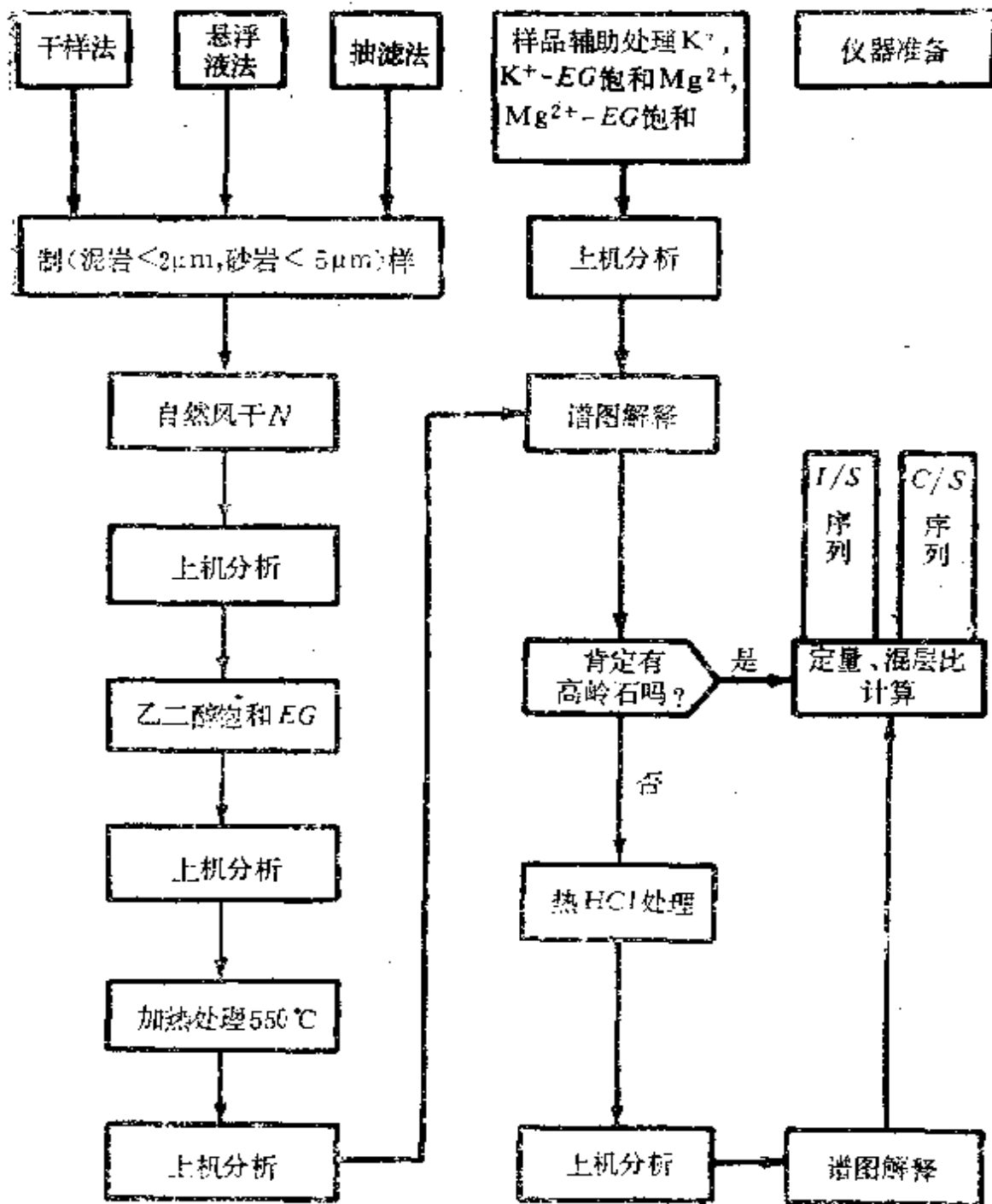


图 3-3 粘土矿物X射线分析流程框图

且有所收缩。至于“HCl片”则需重新称样（或等量的悬浮液）后用热HCl溶液处理，待洗净 $\text{Cl}^-$ 后再制成定向片。当绿泥石和高岭石同时存在而后者的 $3.58\text{\AA}$ 又难以观察到时，制HCl片是完全必要的。实验表明，当二八面体蒙皂石和混层I/S共生时，利用HCl片十分有利于区分和鉴定它们。因为前者在 $12.5\text{\AA}$ ，而后

者即混层I/S在 $12.5\text{\AA}$ 与伊利石的 $10\text{\AA}$ 之间。

## 2. 样品辅助处理

由于在常规的X射线分析中，一般是不进行 $\text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 饱和实验的，故称这类处理为“辅助处理”。这种处理过程就是离子交换过程，目的在于使膨胀性矿物中膨胀层的层间阳离子转换为 $\text{K}^+$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 。其结果必然是水介质中含有被交换出来的阳离子，如 $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Na}^+$ 等，同时还含有剩余的 $\text{K}^+$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 。这些阳离子的作用使粘粒的双电层受到压缩，使粘土重新处在絮凝状态。因此必需重新用蒸馏水反复洗涤，否则就制不好定向片，不是定向不佳就是凉干后发生龟裂。制HCl片时也有类似问题。

$\text{K}^+$ 饱和处理对于准确区分蒙皂石和混层I/S很有效。经过这种处理后，蒙皂石一般收缩到 $12.5\text{\AA}$ ；而混层I/S应小于 $12.5\text{\AA}$ 。这种处理对于区分蒙皂石和蛭石也有效。因为蛭石具有高电荷，且电荷主要分布在四面体的特点，故 $\text{K}^+$ 可嵌入六角环，使 $d(001)$ 收缩到 $10\text{\AA}$ ，且失去了膨胀性。而蒙皂石一般不具有这种性质。

$\text{Mg}^{2+}$ 饱和的作用有两方面：其一，使 $d$ 值变得比较可信。因为有些混层I/S的膨胀层层间阳离子是不同的，比如有的是 $\text{Ca}^{2+}$ ，有的则为 $\text{Na}^+$ 。因此，在未用 $\text{Mg}^{2+}$ 饱和之前其 $d$ 值没有太大意义。其二，据Baileys W. (1982)的意见，经 $\text{Mg}^{2+}$ -乙二醇饱和之后，蒙皂石是可以膨胀到 $17\text{\AA}$ 的，而蛭石则不然。因此为了准确鉴定是C/S还是C/V（C/V是指绿泥石/蛭石混层）则需做这类实验。正是通过这种实验，确定了本书谈到的早2井剖面中的混层是C/S而不是C/V。

## 3. 实验参数选择

混层矿物的鉴定是粘土矿物X射线分析中的核心问题。由于这类矿物（尤其是伊利石/蒙皂石混层）的峰一般较为漫散，因此采用连续扫描方式、记录仪记录X射线谱图是合适的。狭缝系统是： $D.S.=S.S.=1^\circ$ ， $R.S.=0.3\text{mm}$ 。扫描速度为 $2^\circ/\text{min}(2\theta)$ ，纸速为 $20\text{mm}/\text{min}$ 。管压、管流以及比率计量程可根据实际情

况作必要的调整。

#### 4. 关于沉积岩粘土矿物定量分析的几点讨论

① 沉积岩粘土定量分析有两个明显的特点，这就是它是相对定量，而制样方法是采用定向片，这与一般定量工作中注意避免择优取向、求出绝对含量有明显的区别。

② 尽管目前有各种计算方法，但从根本上讲，其基本工作方程都为本书在第二章中提到的绝热方程。如《粉晶X射线物相分析》一书谈到的4:1:2衍射峰强度对比法就可用绝热方程表示如下：

$$\text{蒙皂石的含量 } S_m = \frac{I_{17\text{Å}}/4}{I_{17\text{Å}}/4 + I_{10\text{Å}}/1 + I_{7\text{Å}}/2} \times 100\% \quad 3-1$$

$$\text{伊利石的含量 } I_l = \frac{I_{10\text{Å}}/1}{I_{17\text{Å}}/4 + I_{10\text{Å}}/1 + I_{7\text{Å}}/2} \times 100\% \quad 3-2$$

$$\text{高岭石和绿泥石含量 } K_o + ch = \frac{I_{7\text{Å}}/2}{I_{17\text{Å}}/4 + I_{10\text{Å}}/1 + I_{7\text{Å}}/2} \times 100\% \quad 3-3$$

式中 $I_{17\text{Å}}$ 、 $I_{10\text{Å}}$ 和 $I_{7\text{Å}}$ 分别代表蒙皂石、伊利石、高岭石和绿泥石相应峰的积分强度；而4、1和2则分别表示它们的参比强度（或称权重因子），这里隐含着两个问题：其一是把伊利石当作参考物质；其二是高岭石和绿泥石的7Å具有相等的K值。

求出了高岭石和绿泥石的总含量之后，可再应用绝热方程求出它们各自的含量：

$$\text{高岭石的含量 } K_o = \frac{h_{3.58\text{Å}}}{h_{3.58\text{Å}} + h_{3.53\text{Å}}} \times (K_o + ch) \quad 3-4$$

$$\text{绿泥石的含量 } ch = \frac{h_{3.53\text{Å}}}{h_{3.58\text{Å}} + h_{3.53\text{Å}}} \times (K_o + ch) \quad 3-5$$

式中 $h_{3.58\text{\AA}}$ 和 $h_{3.53\text{\AA}}$ 分别代表高岭石和绿泥石相应峰的峰高。这里也隐含着这样的问题：高岭石的 $3.58\text{\AA}$ 与绿泥石的 $3.53\text{\AA}$ 具有相同的 $K$ 值。

③ 绝热方程本身十分简单。在这里，待测的物理量只有两个，即 $K_i$ 与 $I_i$ 。因此，从理论上讲，定量工作并不困难，因为只要测准 $K_i$ 与 $I_i$ ，问题就解决了。但实际情况要复杂得多。

首先是参比强度 $K_i$ 的测量，它是需要事先用标样测出的。问题在于我们实际上是不可能从多矿物体系中分离出标样来的。即使收集一些纯样品，也不能代表不同地区不同沉积盆地的同种粘土矿物。以下事实是众所周知的：不同结晶度的伊利石有不同的 $K$ 值；砂岩中的自生高岭石与泥岩中的碎屑高岭石有明显不同的半高宽值；绿泥石有富铁、富镁、铁镁绿泥石之分，等量的这三种绿泥石不可能给出相同的 $7\text{\AA}$ 峰面积；至于说到混层I/S，则更加复杂，因为它是一套过渡矿物。事情很明显，不同混层比的I/S不可能给出相同的 $K$ 值。

其次是积分强度 $I_i$ 的测量。由于混层I/S峰的干扰，实际上很难得到伊利石 $10\text{\AA}$ 峰的准确面积。在C/S演变序列体系中，这种矿物多是与绿泥石共生的。它的第一个峰与绿泥石的(001)反射互相重叠，使得求出C/S的积分强度也显得十分困难。

所有这些都使得粘土矿物定量分析变得复杂起来。在这种情况下，作些近似处理，作些统一的标准化规定是完全需要的。我们不能过多地追求分析精度，而应该特别重视数据的平行性。重要的是采用一种较为合理的计算方法，使得各个实验室的数据可以互相比较，这就是标准化工作的意义。

## 第二节 混层I/S序列

对于混层矿物，国外文献常出现三种技术术语，这就是“Interlayer”、“Interstratification”和“Mixed Layer”，相当于中文中的“夹层”、“间层”和“混合层”（简称混层）的意思。本书采用国内常用的“混层”这个术语。混层矿物有有序

度上的差异。文献上常出现“Random”、“Irregular”、“Disorder”和“Regular”、“Order”等来描述混层，相当于中文中的“随机的”、“不规则的”、“无序”和“有序”、“规则的”的意思。本书采用“无序”、“有序”术语。二者之间还有部分有序混层。

无论从石油地质应用研究上，还是从矿物学本身以及非周期晶体衍射效应的研究上，混层矿物无疑是一个值得研究的课题。许多学者发表文章解释混层I/S的谱图并提出了各种计算混层比的方法。我们研究并比较了各种方法，最后选择了Reynolds方法。其理由有①基础较为牢固，有一套用计算机计算的X射线谱图作依据，而这套谱图与他发表的实际谱图十分一致；②方法中阐述的双峰移动的思想很好地体现了作为非周期晶体的混层I/S不遵循Bragg反射、底面反射不成整数比的基本特点；③目前国际上普遍采用这种方法；④笔者也收集了我国各含油盆地典型样品的谱图，它们与Reynolds发表的谱图十分接近；⑤包于进用各种方法对胜利油田大量的样品进行了计算，并与地球化学数据进行了比较，得出Reynolds方法比较符合该油田地质实际的结论<sup>①</sup>。应凤祥同志在这方面做了更多的工作，也得出同样的结论，详见本书第六章。

### 一、谱图解释

#### 1. 端员矿物二八面体蒙皂石 (Smectite)

比较常见的是蒙脱石 (Montmorillonite)。经乙二醇饱和后膨胀到 $17\text{ \AA}$ 。此峰比较对称，纯蒙脱石 $17\text{ \AA}$ 峰的 $V/P$  ( $V/P$ 值

10 Å 和5 Å 移动，这就是所谓的“双峰移动”现象，见图3-4。

### 3. 部分有序混层I/S (Partially Ordered Interstratification I/S)

还有17 Å 峰，但V/P值很小，乃至出现峰肩的情况。双峰继续移动。

### 4. 有序混层I/S (Ordered Interstratification I/S)

无17 Å 峰。主峰在5.2~8°之间。随着膨胀层的进一步减少，主峰d值逐渐变小，强度也降低，但要高于第二个峰。双峰移动现象继续存在。在低角度可观察到峰肩，见图3-5。在非定向的

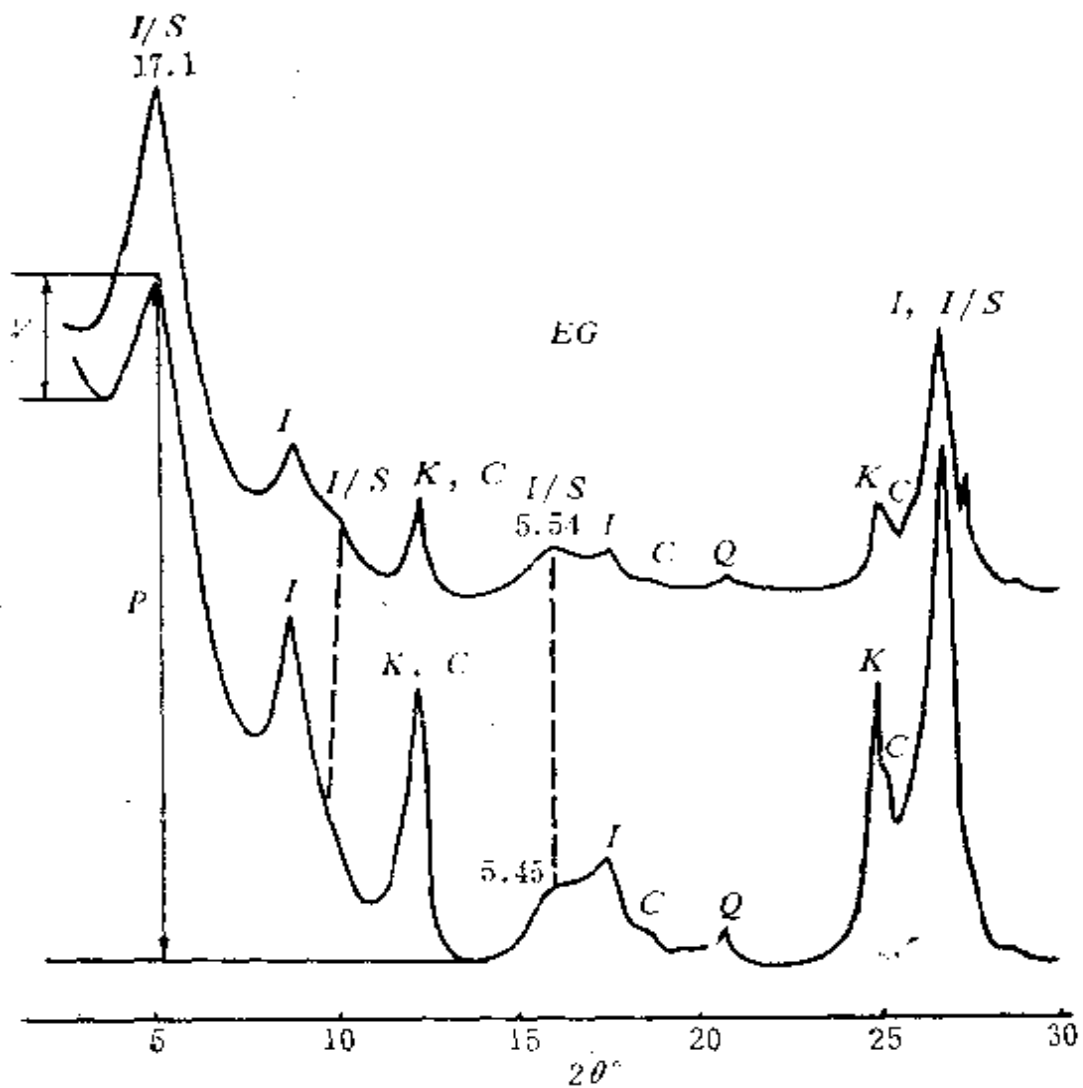


图 3-4 无序混层I/S的双峰移动和17 Å峰形变化

上面的曲线为渤海湾20-2-7D井，泥岩，2220m；

下面的曲线为渤海湾20-2-7D井，泥岩2320m

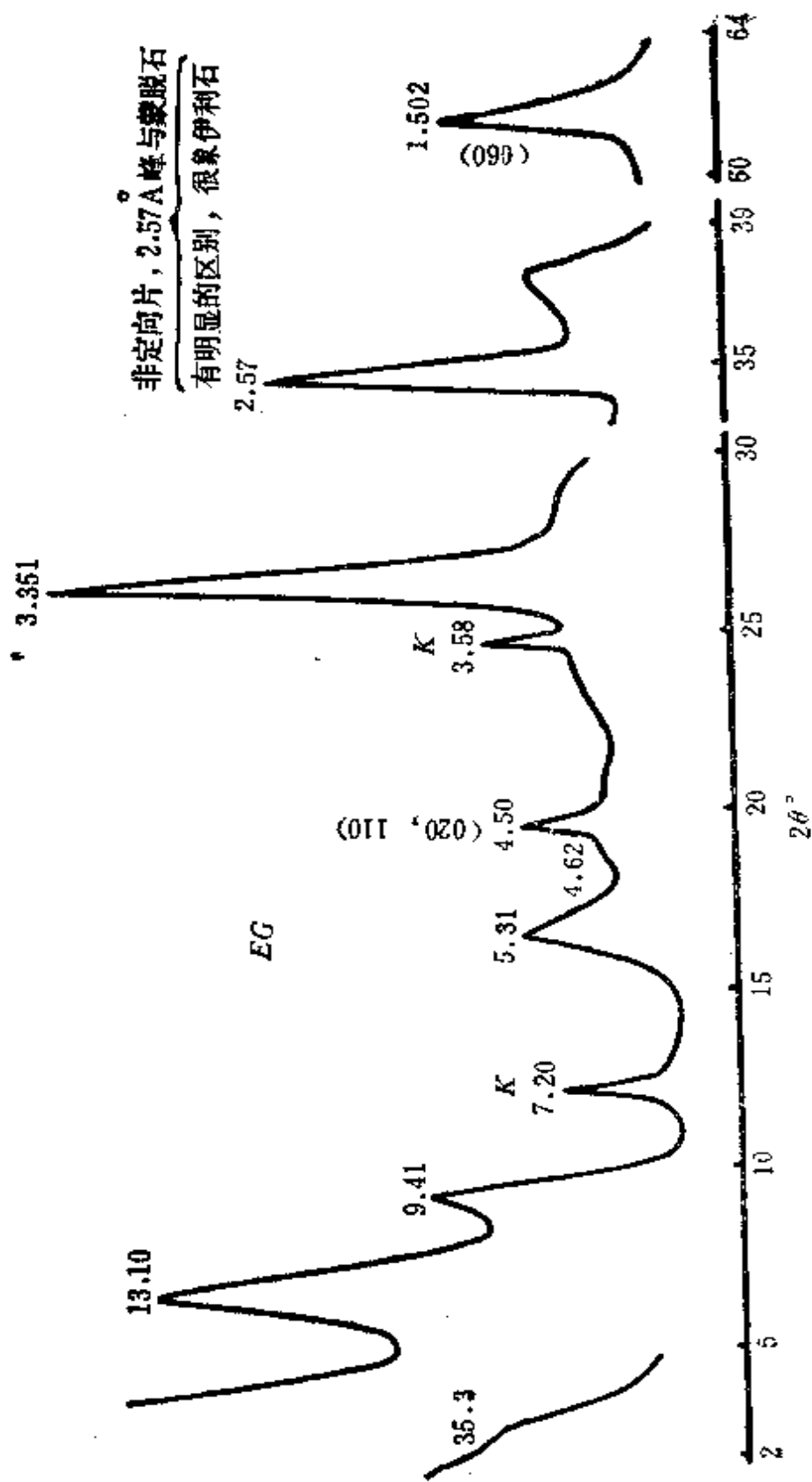


图 3-5 有序混层 I/S 的谱图

华北油田永 35 井, 泥岩, 3045~3046m

谱图上可以看到 $2.57 \text{ \AA}$ 峰。与蒙皂石相应的峰有很大区别，十分象伊利石。

### 5. ISII超点阵 (Superlattice ISII)

对于这类混层，有的资料采用Kalkberg有序的术语。此时，每个蒙皂石层之间至少有三个伊利石层。表现在谱图上就是 $10 \text{ \AA}$ 附近有两个紧邻的峰（若膨胀层太少，此二峰严重重叠，难以分辨）， $5 \text{ \AA}$ 不应存在，如图3-6所示。笔者认为，此时应用Srodon J. (1984) 的 $BB_1$ 参数更加方便：当 $BB_1 < 4^\circ$ ，属于ISII超点阵；当 $BB_1 > 4^\circ$ 时，仍属于有序混层。这与Reynolds的观点是基本

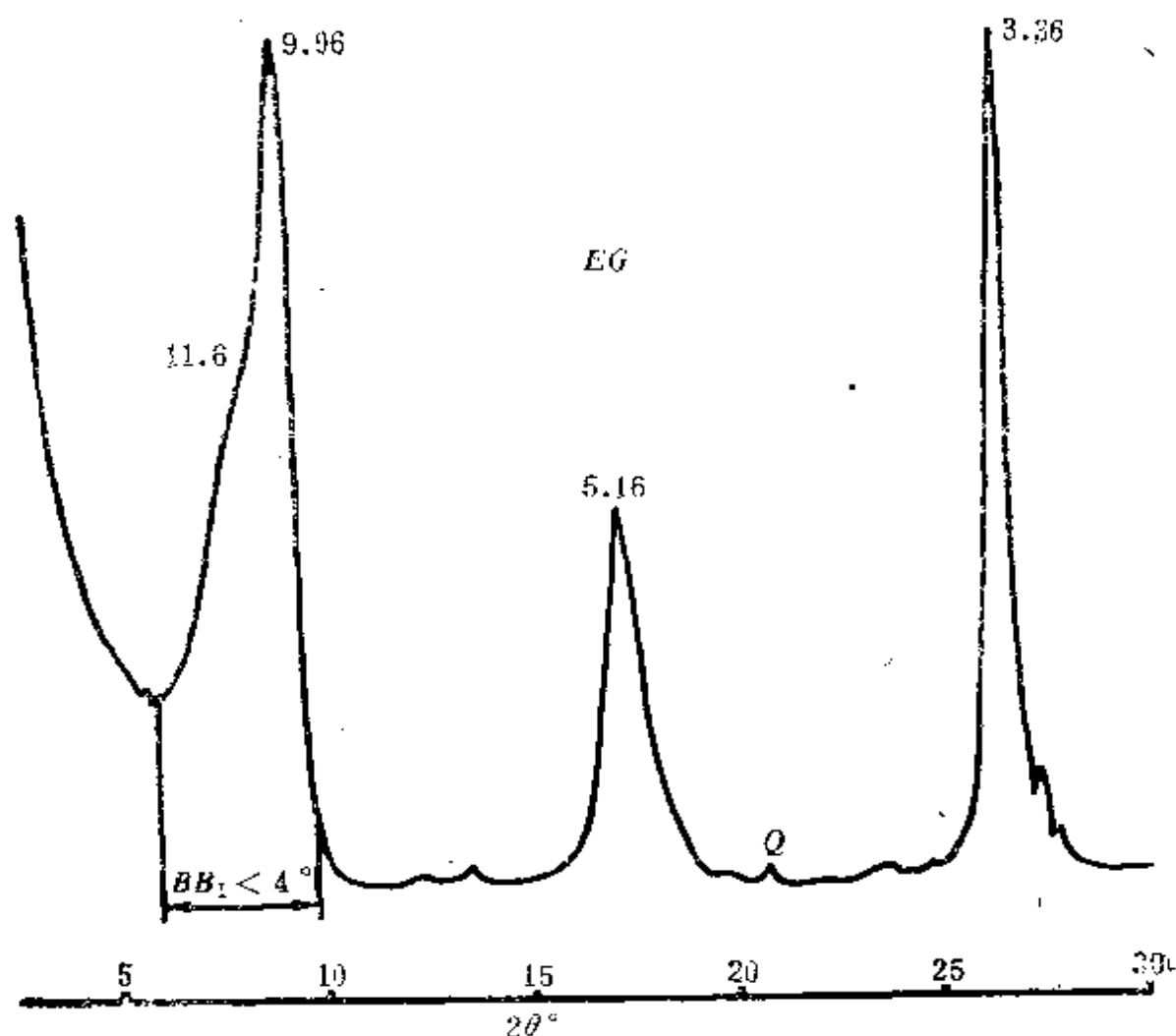


图 3-6 ISII超点阵谱图

胜利油田河口义65-4-2井，砂岩，3312.56m

一致的。顺便指出,这里讲的超点阵的意义与累脱石、柯绿泥石一类的超点阵是有区别的。后二者可观察到大晶面间距的衍射(对于累脱石,  $d_{(001)}=27\text{Å}$ ; 对于柯绿泥石,  $d_{(001)}=31\text{Å}$ , 而前者是观察不到的。

### 6. 端员矿物二八面体伊利石 (Illite)

有  $10\text{Å}$ 、 $5\text{Å}$ 、 $3.33\text{Å}$  反射, 无膨胀性。经加热和 HCl 处理, 峰的位置没有什么变化。在实在样品中往往有有序混层或 ISII 超点阵存在。如果没有混层仅有伊利石, 那末 Srodon (1984) 的  $I_r$  参数应等于 1; 若  $I_r > 1$ , 而且  $BB_1 < 4^\circ$ , 则肯定有 ISII 存在。 $I_r$  参数见式 3-6。

$$I_r = \frac{I_{(001)}/I_{(002)}(N)}{I_{(001)}/I_{(002)}(EG)} \quad 3-6$$

式中  $I_{(001)}/I_{(002)}$  —— 在  $N$  片上的伊利石的  $10\text{Å}$  与  $5\text{Å}$  的强度比;

$I_{(001)}/I_{(002)}$  —— 在  $EG$  片上的伊利石的  $10\text{Å}$  与  $5\text{Å}$  的强度比。

根据以上解释, 可以得出以下结论:

① 混层 I/S 是可以膨胀到  $17\text{Å}$  的。因此, 把膨胀到  $17\text{Å}$  作为蒙皂石的唯一衍射特征是不全面的。膨胀到  $17\text{Å}$ , 底面反射又成整数比才是蒙皂石的全面的衍射特征。

② 不能把  $17\text{Å}$  峰形连续不对称变化都说成是蒙皂石的结晶度变化, 具体情况要具体分析。实际上, 在连续沉积的地层层序中, 随着埋藏加深和温度的升高,  $17\text{Å}$  峰形的上述有规律变化, 正是蒙皂石通过混层 I/S 向伊利石转化的具体体现。这一点在解释谱图时非常重要。

③ 双峰移动和  $17\text{Å}$  峰形的不对称变化是 Reynolds 方法的基本思想, 这充分体现了作为非周期晶体的混层 I/S 不遵循 Bragg 反射, 底面反射不成整数比的基本特点。

## 二、实验研究

在常规的 X 射线分析中, 笔者收集到一套样品 (胜利油田孤

东12-8井，泥岩，1340m)。是用不同浓度的KCl溶液浸泡24小时后凉干，然后按常规的粘土矿物X射线分析程序进行分析，最后得到一套有规律的谱图，见图3-7。从图中可以看到，当KCl浓度 $<1\%$ 时(包括纯蒸馏水的情况)，主峰保持在 $15.24\text{\AA}$ 。但不论在N片还是EG片上，主峰的峰形都发生了变化(逐渐地不对称)。也就是讲，与峰位置相比，峰形对 $K^+$ 更加敏感。随着KCl浓度的增加， $d$ 值逐渐减小；而在EG片上， $17\text{\AA}$ 峰形不对称性进一步加剧直至为一个峰肩，双峰移动现象也更加明显了。

应该讲，用KCl处理的过程是个离子交换的过程，因此对原样中的蒙皂石的结晶度是没有什么影响的，但所观察的现象与

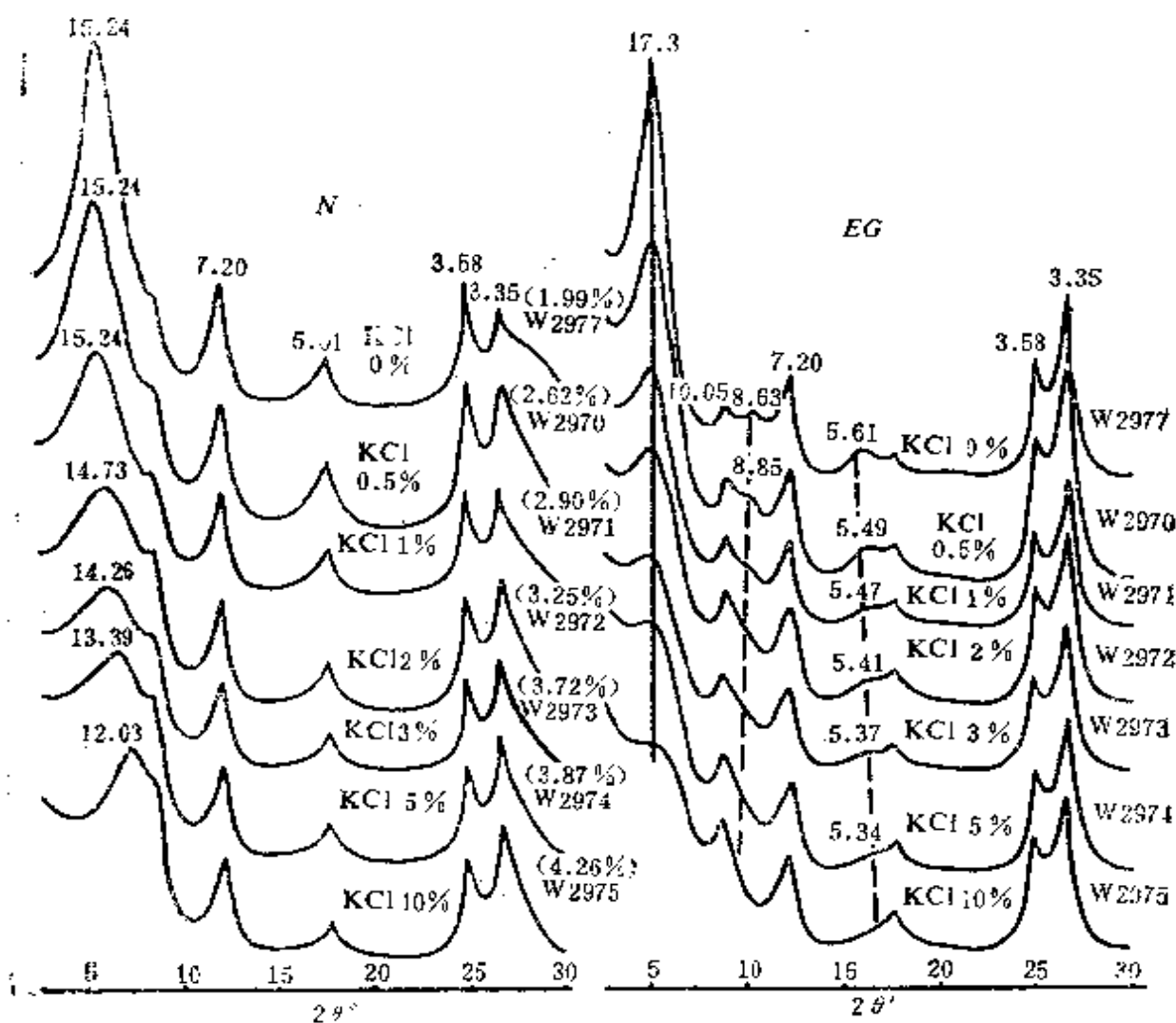


图 3-7 不同浓度的KCl溶液处理后 $15\text{\AA}$ 和 $17\text{\AA}$ 峰发生的变化

W2977等是样品号；括号中是 $K_2O$ 含量

Reynolds阐述的现象则十分一致。所以，笔者认为，Reynolds方法有很好的实验基础。这套谱图对于帮助我们理解和应用他的方法是十分有意义的。问题在于结晶度和混层是两个性质不同的问题，而为什么却出现17 Å相似的衍射信息呢？道理可能是这样的：结晶度变差，意味着硅氧四面体和铝氧八面体发生扭曲变形，其结果是C<sub>0</sub>方向的周期性的破坏，其效果与混层矿物是相当的。顺便指出，Reynolds在计算谱图时是不考虑这种结晶度因素的，否则计算无法进行。

### 三、混层比及其计算方法

#### 1. Reynolds方法

如表3-1所示。

#### 2. V/P法及有序混层数据表

表 3-1 计算混层比的Reynolds方法

%S	I/S (EG), 无序		I/S (EG), 有序	
	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
100	8.52	5.62	8.52	5.62
80	8.60	5.59	8.60	5.59
80	8.67	5.57	8.71	5.55
70	8.76	5.54	8.82	5.50
60	8.90	5.50	8.93	5.44
50	9.06	5.44	9.03	5.39
40	9.26	5.37	9.21	5.34
30	9.52	5.28	9.40	5.28
20	9.83	5.18	9.66	5.22
10	10.00	5.07	9.99	5.09
0	10.16	5.01	10.16	5.01

Reynolds方法是根据双峰的位置来确定混层比的，它在实际应用中是有困难的，这是因为分散伊利石峰的干扰使得双峰位置不能准确确定。

笔者发现, Perry. E和Hower. J (1970) 发表的用Reynolds方法计算的有 $17\text{ \AA}$ 混层有六张谱图的 $V/P$ 值和纯蒙脱石(二连盆地阿100井,  $\%S=100\%$ )的 $V/P$ 值与混层比 $\%S$ 之间存在着良好的线性关系, 并用一元方程回归的方法推引出下面计算有 $17\text{ \AA}$ 混层的混层比方程。

$$(\%)S = 66(V/P) + 39 \quad 3-7$$

这个方程仅适用于 $\%S > 35\%$ 的情况。对于无 $17\text{ \AA}$ 的有序混层I/S, 采用Reynolds和Horton G. (1985)的部分数据, 并补充了十块我们收集到的实际样品的数据(见表3-2)制得一条计算曲线。然后据此曲线得出 $\%S$ 与 $d$ 对应表, 见表3-3。这里的 $d$ 是指EG片上的I/S位于 $5.2\sim 8^\circ$ 之间的峰的晶面间距, 这在实际谱图中是比较容易观察到的。

对于本方法作如下说明。

① 从方程3-7的推导和表3-3数据的确定过程中可以看出, 我们的方法是属于Reynolds方法体系。正因为这样, 两种方法计算的结果应是相近的, 这在表3-4中看得十分清楚。

② 本方法把完整的Reynolds方法体系分成有 $17\text{ \AA}$ 与无 $17\text{ \AA}$ 的两个部分, 其连接靠 $V/P < 0$ 来进行。这样, 混层比数据不会出现间断。

③ 对沉积岩中大量的混层I/S的X射线谱图解释表明,  $17\text{ \AA}$ 峰的 $V/P$ 值变化的确反映了混层比的变化。但是, 具体到 $V/P$ 值的计算时, 需要考虑①实验表明, 采用 $D.S. = 1^\circ$ 与 $D.S. = 1/2^\circ$ 的狭缝, 计算结果是相近的。但若采用 $D.S. = 1/6^\circ$ 的狭缝, 其结果明显偏低。所以应用 $D.S. = 1^\circ$ 的狭缝, 这与常规的定量分析工作是统一的。②混层I/S多是与分散伊利石、高岭石共生的。实验表明, 当后两种矿物含量较多时,  $V/P$ 值会明显偏小, 此时要考虑作必要的修正。同时要注意, 同样含量的高岭石或伊利石对不同混层比的I/S的影响是不一样的。此外, 若采用Reynolds方法计算, 无论怎样修正, 有 $17\text{ \AA}$ 的I/S的混层比的最小值为 $37\%$ 左右, 否则就与有序混层比的最大值 $35\%$ (见表3-3)相矛盾。

表 3-2 有序混层I/S混层比计算曲线数据表

样品号 (或图号)	样品情况	$d(\text{Å})$	%S	数据来源
E		14.5	35	Reynolds (1970)
F		13.5	30	Reynolds
G		12.9	20	Reynolds
(a)		12.9	25	Horton (1985)
(b)		11.8	20	Horton
(c)		11.5	15	Horton
W2810	二连哈5井, 泥岩	12.81	25	本书作者
永35井	华北永35井, 泥岩	13.10	31	本书作者
5947	大港坡85井, 砂质 泥岩	12.68	26	本书作者
W2908	南华北中区南 36井, 泥岩	12.57	27	本书作者
W2470	山西, 泥岩	12.81	26	本书作者
T-003	四川广元, 泥岩	13.29	31	本书作者
6684	辽宁新城, 砾岩	13.10	30	本书作者
6685	辽宁新城, 花岗岩 麻岩	13.19	32	本书作者
6686	辽宁新城, 砾岩	12.63	24	本书作者
6965	胜利, 见图 3-6	11.6	15	本书作者

表 3-3 计算有序混层I/S混层比的数据比

$2\theta(^{\circ})$	6.0	6.6	7.0	7.3	7.7
$d(\text{Å})$	14.7	13.4	12.6	12.1	11.5
%S	35	30	25	20	15

当然, 个别样品除外。③在砂岩中, 有时存在蒙皂石与有序混层共生的情况。由于后者在低角度的高的散射强度也导致蒙皂石的

表 3-4 两种方法计算结果比较

样品号 (或图号)	样品情况 (或数据 来源)	Reynolds方法			V/P法
		$d$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	%S	%S
7307	吉林梨参2 井, 砂岩	8.93	5.45	53	54
图3-4上		/	5.54	70	71
图3-4下		/	5.45	50	53
图B	Reynolds (1970)	8.93	5.50	70	76
图D	Reynolds (1970)	9.30	5.35	40	39
W3665	苏北安10井, 泥岩	8.85	5.52	65	62
8-1221	塔里木湖西1 井, 泥岩	8.67	5.57	80	86
	苏桥苏21井, 泥岩	/	5.41	43	45

$V/P$ 值明显下降。若蒙皂石含量较高, 其(002)与(003)反射可观察到, 因此不会误认为是无序的I/S。辅助的鉴定方法是采用HCl处理。经这样处理之后, 可观察到12.5  $\text{\AA}$ 、11.5  $\text{\AA}$ 与10  $\text{\AA}$ 三个峰, 它们分别属于蒙皂石、有序的I/S和分散性伊利石。④当出现沉积间断, 岩石遭受风化剥蚀, 蒙皂石或混层I/S的晶格会受到不同程度的损坏。此时的 $V/P$ 值的变化应该反映岩石遭受风化剥蚀的程度。在这种情况下要用X射线方法测定混层比是困难的。如果样品比较纯, 采用化学分析方法测定 $K_2O$ 含量可以估算出混层比数值, 并确定究竟是蒙皂石还是混层I/S。表层粘土与土壤粘土都存在类似问题。⑤实验也表明, 如果样品经过不适当的处理, 如研磨和超声波作用时间过长, 会导致粘土矿物晶格的损坏。这要求在进行粘土前处理中, 要特别注意这类问题。

### 3. 计算实例

应用 $V/P$ 法和表3-3, 对我国含油盆地多个剖面进行了混层比的计算, 其结果见表3-5~3-10和图3-8。我们看到, 这些数据是有规律的, 其地质意义也是十分明显的。

表 3-5 辽河油田锦101井泥岩混层比计算结果

井段	1515	1970	2187	2480	2722	2994	3150	3250	3416	3536	3652
	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(m)	1640	2020	2190	2520	2756	3028	3174	3264	3428	3546	3662
%S	77	74	71	67	54	41	41	37	30	25	20

表 3-6 中原油田蔚参2井泥岩混层比计算结果

井段	1580	2090	2153	2235	2310	2350	2400	2465	2500	2600	2650
(m)	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
	1610	2100	2197	2246	2330	2370	2420	2495	2520	2650	2670
层位	东营组	东营组	沙一 上段	沙一 上段	沙一 上段	沙一 上段	沙一 上段	沙一 上段	沙一 上段	沙一 上段	沙二 上段
%S	63	49	42	45	41	40	38	26	20	20	20

表 3-7 胜利油田宁9井等泥岩混层比计算结果

井号	胜20	宁9		3-5-11
井段(m)	1148	1661.6	1768	1827.5
层位	明化镇组	沙一段	沙一段	沙二段
%S	81	71	51	39

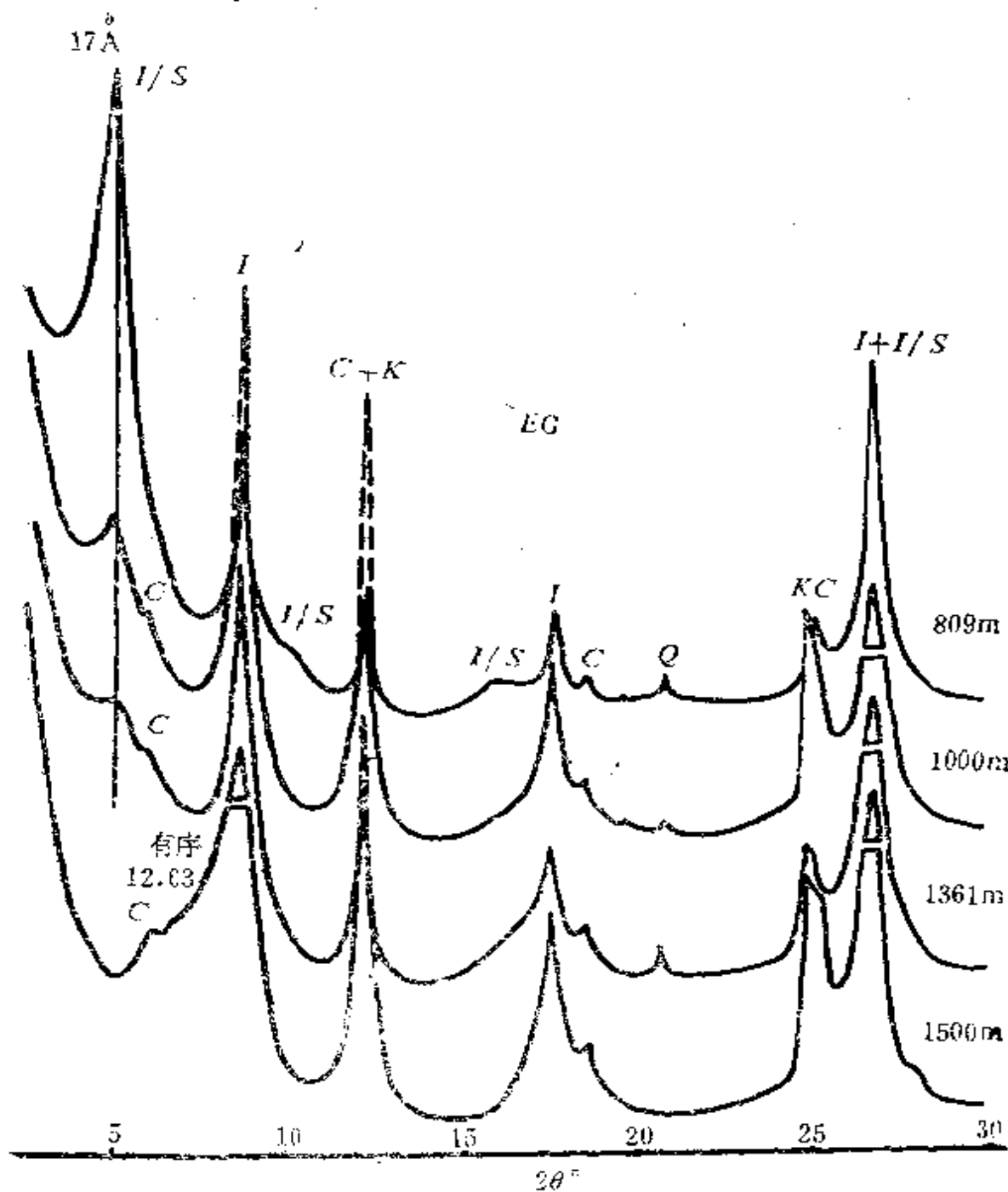


图 3-8 泌阳拗陷蒙皂石向伊利石演变情况

表 3-8 河南油田双浅1井等泥岩混层比计算结果

井号	双浅 1		双1009		双3115
井段(m)	809	1000	1361	1500	1581
%S	87	49	43	25	20
插图	图3-8				

#### 四、混层I/S的有序度

近年来，国外文献常常应用Reichweite这个术语，简写成R。它是Jagodzinski于1949年首先定义的（见Reynolds R.C., 1980），被广泛地应用于描述有序类型。Reynolds R.C., (1980)用它来描述混层I/S的有序度。

综合文献资料，应凤祥同志给出R、混层比和混层类型存在下述关系：

$R_0$	$\%S \geq 50\%$	无序的
$R_0/R_1$	$50\% > \%S > 35\%$	部分有序的
$R_1$	$35\% \geq \%S > 15\%$	有序的

表 3-9 京津曹5井泥岩混层比计算结果

井段	2039	2130	2470	2720	2810	2950	3150	3280	3570
(m)	~	~	~	~	~	~	~	~	~
	2042	2150	2490	2740	2820	2970	3160	3290	3590
层位	沙三段	沙三段	沙三段	沙三段	沙三段	沙三段	沙三段	沙三段	沙四段
%S	73	68	58	48	46 <sup>①</sup> 35	43 <sup>①</sup> 30	25	20	20

① 表示有两种混层同时存在。

表 3-10 吉林梨参2井砂岩混层比计算结果

井段	342	550	738	1056	1120	1301	1471	1953 <sup>①</sup>
(m)	~	~	~	~	~	~	~	~
	348	558	746	1066	1126	1307	1474	1956
%S	85	53 <sup>②</sup>	35	25	25	20	20	20

① 从这块样品往下，出现油沸石；

② 见图3-12。

$R_0$ 和 $R > 3$      $\%S < 15$     ISII超点阵

在实际样品中， $R_1$ 和 $R_0$ 的界限以Srodon J.的 $BB_1$ 参数 $> 4^\circ$

与 $<4^\circ$ 作标准较为实用。

### 五、关于混层I/S的过渡结构问题

我们在第二章中已经读到，混层结构具有纵向和横向即过渡结构两种模式。既然Reynolds计算的谱图是按纵向模式进行的，因此就不可能解释实际谱图的所有现象。这主要表现为以下两个方面：①在*N*片上，主峰位置仍在 $15\text{Å}$ ，但背景却很高而且很不对称。前者似乎是蒙皂石的特征，后者则象混层的特征。若单看峰的位置，可能被认为是蒙皂石；②在*EG*片上， $17\text{Å}$ 峰十分不对称，这是混层的特征，而(002)与(003)反射的位置分别在 $8.5\text{Å}$ 和 $5.6\text{Å}$ ，象是蒙皂石，但它们已分别向低角度和高角度扩展了，又象是混层I/S的特征。我们认为，上述现象都是具有过渡结构的混层I/S的衍射效应的具体体现。这在辽河油田锦101井泥岩中表现特别明显。

从上面列举的两种现象不难看出，混层I/S是相当复杂的，要准确地鉴定它们需要较多的衍射信息。因此，当样品中混层I/S含量较少时，使其进一步相对富集是完全必要的。其方法就是采用更细的粒级，例如 $<0.2\mu\text{m}$ ，正象Srodon J. (1980)做的那样。

对于有序混层I/S，我们曾将许多谱图与Reynolds的谱图进行了仔细的比较，总的说来，是十分吻合的。这说明，在这种情况下，过渡结构的模式不应再存在了。这也是十分合理的，因为此时膨胀层最多只占35%。

## 第三节 混层C/S序列

### 一、谱图解释

#### 1. 端员矿物三八面体蒙皂石 (Smectite)

蒙皂石族分为二八面体和三八面体两个亚族。蒙脱石和皂石 (Saponite) 分别为其常见成员。粉末衍射可分为两套，即有底面反射(001)和柱面反射(*hk*)，前者受湿度影响，后者则不然。在*EG*片上， $d(001) = 17\text{Å}$ ，(001)反射成整数比。

蒙皂石有Ca-型和Na-型之分。在 $R \cdot H \cong 50\%$ 时，其 $d(001)$ 值分别为 $15 \text{ \AA}$ 与 $12.5 \text{ \AA}$ 。在高湿度下，例如， $R \cdot H \cong 70\%$ ，Na-蒙皂石表现为两层水与一层水的Na-蒙皂石的混合物，因为此时可观察到 $5.1 \text{ \AA}$ 与 $6.3 \text{ \AA}$ 的峰，它们分别属于两层水的Na-蒙皂石和一层水的Na-蒙皂石的三级与二级反射。分析表明，Ca-型和Na-型蒙皂石可以共生。

皂石主要产出于铁镁质的岩浆岩中，但在沉积岩中也有分布，如酒东盆地营尔坳陷的营参1井，在 $1153 \sim 3207 \text{ m}$ 的砂岩、白云质泥岩中均发现有皂石。在 $3256.25 \text{ m}$ 以下，出现了C/S矿物。这从矿物演变角度说明了皂石是混层C/S的端员矿物。

众所周知，作为三八面体的皂石和作为二八面体的蒙脱石的区别主要在 $d(060)$ 数值上。它们分别为 $1.53 \text{ \AA}$ 和 $1.50 \text{ \AA}$ 。此外，还有一些区别列在表3-11中。JCPDS卡片有三张皂石，在 $N$ 片上均有 $(002)$ 反射；而两张蒙脱石的卡片则无此反射。我们观察到的现象与JCPDS卡片是一致的。

表 3-11 皂石和蒙脱石的一些区别

处 理	Ca-型皂石	Ca-型蒙脱石
$N$	有 $(002)$ 反射	无 $(002)$ 反射
$EG$	$I(002)$ 强, $I(003)$ 弱	$I(003)$ 略强于 $I(002)$
热HCl	含铁时, 晶格破坏	$d(001)$ 收缩到 $12.5 \text{ \AA}$ , 还有膨胀性

## 2. 无序混层C/S (Randomly Interstratified C/S)

当三八面体蒙皂石的晶体出现了Al对Si的无序取代并伴随有水镁石层的固定时，便出现了三八面体的绿泥石层，也就形成了无序混层C/S。蒙皂石原来的 $d(001) = 17 \text{ \AA}$ 和 $d(002) = 8.5 \text{ \AA}$ 峰将分别向绿泥石的 $d(001) = 14.2 \text{ \AA}$ 与 $d(002) = 7.1 \text{ \AA}$ 峰移动。这是C/S矿物中的双峰移动。图3-9反映了这种双峰移动的生动情况。同时我们看到C/S和无序及部分有序I/S是有很大区别的，前者是膨胀不到 $17 \text{ \AA}$ 的；而后者，在蒙皂石层 $> 35\%$ 时，是一直

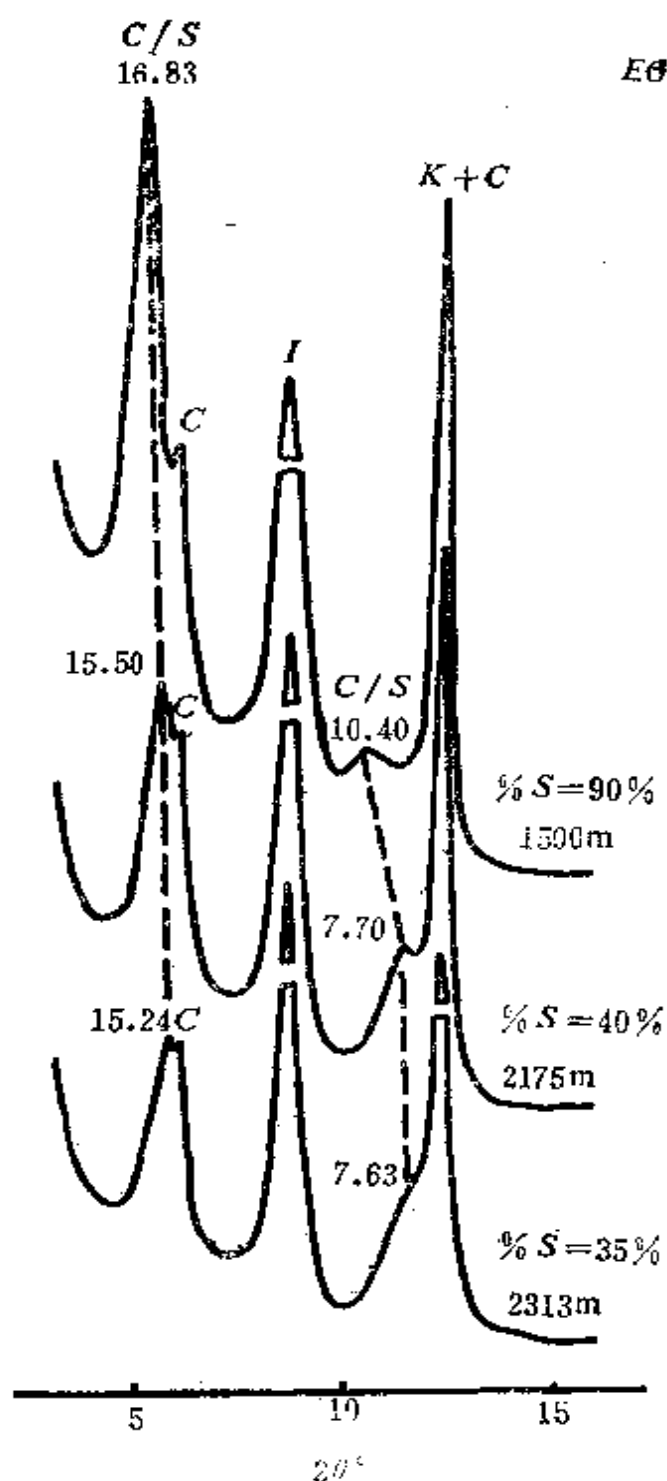


图 3-9 混层C/S的双峰移动和混层比变化  
(柴达木盆地早2井三块泥岩)

存在着 $17\text{ \AA}$ 的，但 $V/P$ 值在不断变化。

那么在一张谱图中， $17\text{ \AA}$ 到底是属于C/S序列中端员矿物蒙皂石S，还是属于无序混层I/S呢？我们认为需要考虑：峰形，S

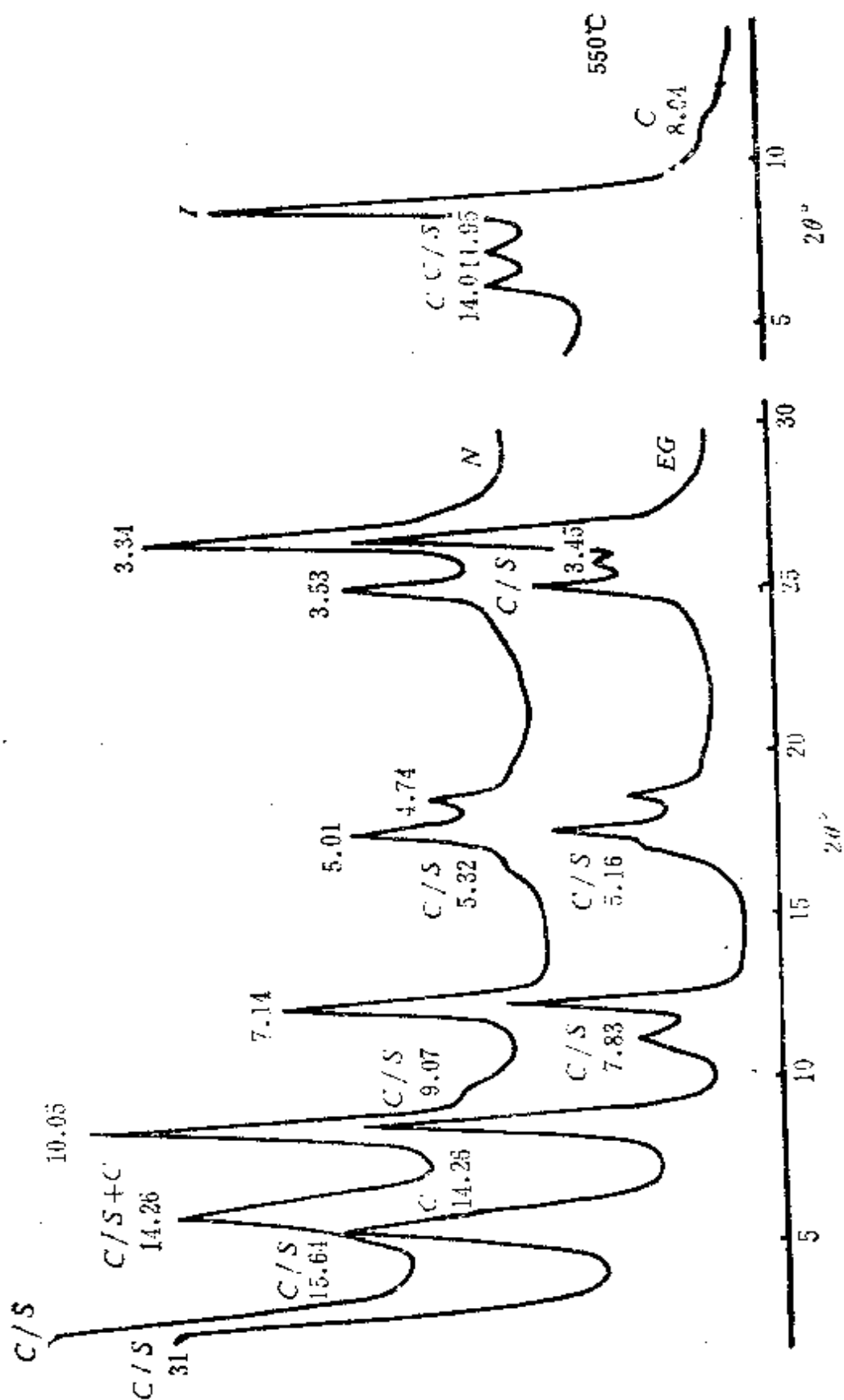


图 3-10 有序混层C/S的X射线谱图

(新疆柯克亚333井, 砂岩, 3527.16m)

的峰较尖锐、对称，而I/S的峰则较为漫散；峰的位置，S的峰一般在 $5.2^\circ(2\theta)$ ；而I/S多在 $5.1^\circ(2\theta)$ ；其它峰的位置和形状，在含C/S的样品中，一般含较多的绿泥石，其 $14.2\text{ \AA}$ 易观察到，而含I/S的样品中，绿泥石则较少；从整个剖面上看，S将演变为C/S，而I/S则表现为 $V/P$ 值的变化和另外两个峰的移动。

### 3. 有序混层C/S (Ordered Interstratification C/S)

计算的X射线谱图 (Hower J., 1981; Reynolds R.C., 1980) 表明，当混层比 $\%S = 40 \sim 60\%$ 时，有序混层C/S在低角度 $31\text{ \AA}$ 处有衍射峰存在，实际观察表明它不是一个完整的峰而是峰肩 (见图3-10)。从图中可看到，有 $31\text{ \AA}$ 峰肩，还有清楚的 $15.64\text{ \AA}$ 和 $7.83\text{ \AA}$ 反射，此外还有 $5.16\text{ \AA}$ 与 $3.45\text{ \AA}$ 。随着膨胀层的减少，上述四个峰将分别向绿泥石的(001)、(002)、(003)和(004)移动。经 $550^\circ\text{C}$ 加热，不仅出现 $12\text{ \AA}$ ，而且还出现 $8\text{ \AA}$ 弱峰。

### 4. 柯绿泥石 (Corrensite)

“柯绿泥石”这个术语是Lippman于1954年首先采用的。Bailey S.W. (1982) 在一份为美国粘土矿物学会写的报告中，把柯绿泥石正式定义为三八面体绿泥石与三八面体蒙皂石或三八面体蛭石的1:1有序混层。在一次国际粘土研究协会命名委员会的会议上，批准了这个定义。

Bailey对这类混层的定义是十分严格的，特别是下述两点更加重要。

(1) 要用资料说明层的类型、相对比例、化学成分及混层的有序度。在确定层的类型时，重要的是要说明层对于水、有机溶剂和加热的膨胀与收缩性质。

(2) 至少得观察到10级衍射线，奇、偶数衍射峰要具有相近的宽度。 $d(00l)$ 之间的整数倍关系用变动系数 $CV$ 描述， $CV$ 要小于0.75。 $CV = 100S_1/\bar{x}$ ， $S_1$ 代表标准偏差，当是10级时，由下式表示：

$$S_1 = \left[ \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{10 - 1} \right]^{1/2} \quad 3-8$$

式中  $X_i = l \times d(00l)$ ，而  $\bar{x}$  为  $x_i$  的平均值。

除化学成分外，第一点是容易做到的，而第二点则难以做到。因为在常规X射线分析中，很难观察到10级衍射线；其次，由于仪器在低角度的测量误差，将引起 $d$ 值的很大变化。一般认为有31 Å对称的衍射峰，前几级又基本上成整数比，而且 $d(060) \cong 1.53 \text{ Å}$ ，可定为柯绿泥石，见图3-11，算得其 $CV = 0.9$ 。若用标样对低角度的峰进行校准， $CV$ 值可能还要小一些。

有这样的情况：在 $N$ 片上，低角度只有峰肩，很象有序混层。但用 $Mg^{2+}$ 饱和之后，却出现了30.8 Å的很对称的反射峰。

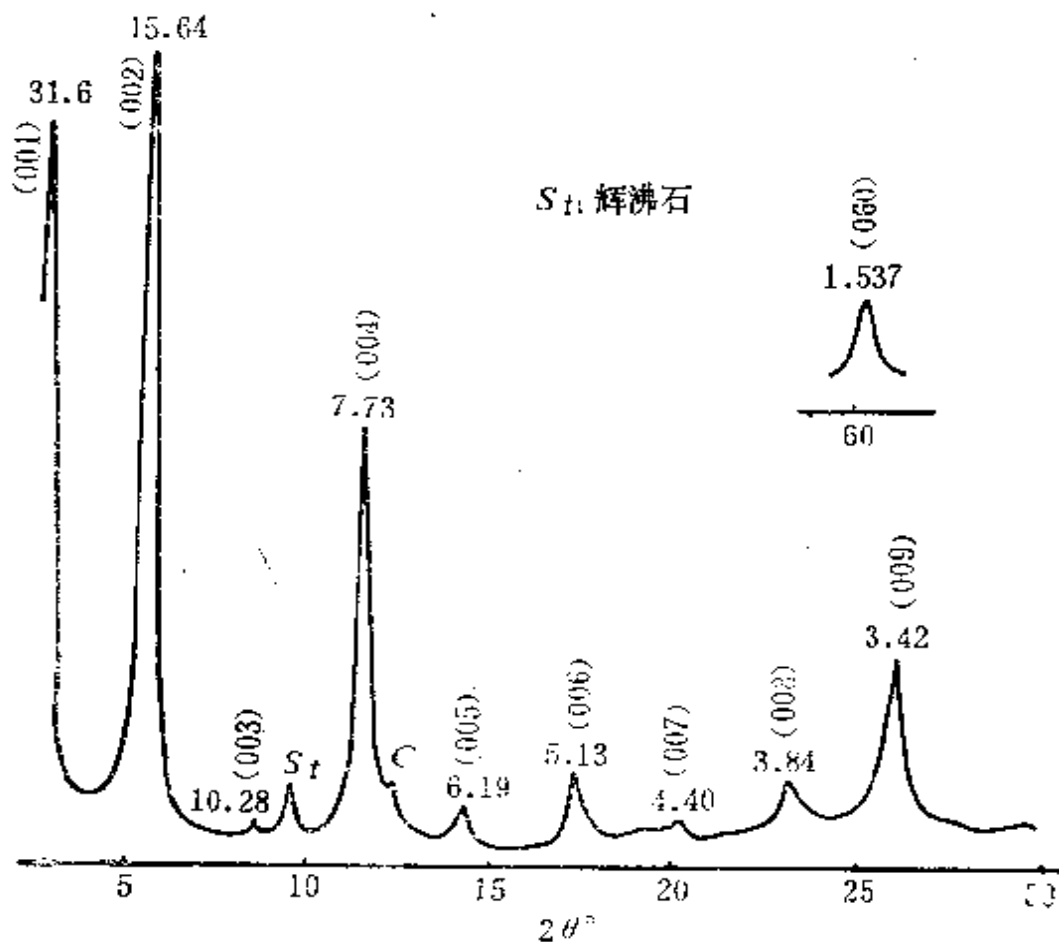


图 3-11 柯绿泥石的X射线谱图  
(新疆彩参1井，玄武岩，2804m)

在 $EG$ 片上，情况相似， $(00l)$ 反射存在整数倍关系。 $d(060) = 1.536 \text{ Å}$ 。据此，我们认为可以鉴定为柯绿泥石的。存在上述现象的原因可能是：膨胀层层间阳离子，有的是 $Ca^{2+}$ ，有的是

Na<sup>+</sup>，而这两种蒙皂石层的厚度是有明显区别的（分别为15Å与12.5Å）。这样在c方向就没有周期性。当用Mg<sup>2+</sup>饱和或EG处理之后，蒙皂石层的厚度一致了（Mg<sup>2+</sup>饱和后都是12.5Å；用EG处理后都是17Å），于是c方向恢复了周期性。据此，我们认为，确定是否是柯绿泥石用EG片才是合理的。

#### 5. 端员矿物三八面体绿泥石 (Chlorite)

绿泥石矿物十分复杂。在多矿物组合体系中，要准确定名，单用X射线手段是不行的。但它们有以下共同的衍射特性：有14Å、7Å、4.7Å和3.5Å反射，其中7Å最强，3.5Å次之；经550°C加热，14Å峰有不同程度的加强并有所收缩。因此，一般定“绿泥石”并不困难。

当样品中绿泥石含量较多时，利用峰的相对强度可对富镁、富铁和铁镁绿泥石作粗略的划分。富镁绿泥石的 $I(001)$ 与 $I(003)$ 很强，富铁绿泥石的 $I(001)$ 与 $I(003)$ 均很弱，而铁镁绿泥石则处在中间状态。这三者均属于三八面体的， $d(060) \cong 1.53 \text{ \AA}$ 。用热HCl处理，晶格均破坏。正是利用了这个性质才能鉴定出少量高岭石的存在。但是，无铁的镁绿泥石是不与热HCl起反应的。

有时绿泥石中的水镁石层 (Brucite layers) 会出现某些缺陷，这就是膨胀性绿泥石 (Swelling chlorite)，简称为胀绿泥石。它的特点是由Stephen和Mac Ewan (1950, 1951) 首先发现的。在自然状态下具有绿泥石的14Å等一系列反射，加热到500°C后，14Å略有移动 (13.6Å)，用甘油处理可得到17.8Å等一系列反射，既不同于绿泥石，也不同于蒙皂石与蛭石。Shimodas. (1970) 报导到胀绿泥石类矿物，具有14.8Å和其它次级反射，前四级都很强，直至500°C，强度保持稳定，600°C时，次级反射消失，而14.8Å移至14.2Å。用乙二醇处理，膨胀到15.5Å。Bain D.C.和Russell J.D. (1981) 也描述过胀绿泥石，用甘油处理，(001)反射从14.9Å增加到18.0Å，经550°C加热后，收缩至13.9Å。

根据以上的文献资料，我们认为胀绿泥石与蛭石、蒙皂石的区分是容易的，因为后者经 $550^{\circ}\text{C}$ 加热要分别收缩到 $9.3\text{\AA}$ 与 $9.6\text{\AA}$ ，而不是 $13.6\text{\AA}$ 。但与混层C/S区分却有点困难。因此，需从以下几个方面来考虑。

(1) 从矿物分类角度讲，胀绿泥石是一种有缺陷的绿泥石。Martin Vivaldi J.L. 和Mac Ewan (1960) 认为，缺陷出在水镁石层，可能呈“孤岛”状 (Islands)，不连续，层间的剩余空间被水化的 $\text{Mg}^{2+}$ 或其它离子所占据。正因为如此，使之具有膨胀性。而混层C/S则与此完全不同，它可以看成是在绿泥石晶体中出现了蒙皂石层，其膨胀性完全由该层引起的。

(2) 既然胀绿泥石仍然属于绿泥石范畴，因此，经 $550^{\circ}\text{C}$ 加热， $d(002)$ 应收缩，此值不可能大于自然状态下的相应峰的 $d$ 值。而有序混层C/S可以观察到 $8\text{\AA}$ 弱峰。

(3) 有序混层C/S有 $31\text{\AA}$ 峰肩，而胀绿泥石则不应该有此峰肩。

分析表明，在泌阳坳陷某些井细砂岩中有胀绿泥石存在，其衍射特征如下，在 $N$ 片上有 $14.26\text{\AA}$ 、 $7.13\text{\AA}$ 、 $4.76\text{\AA}$ 和 $3.56\text{\AA}$ 反射存在，十分象一般的绿泥石；而在 $EG$ 片上显示出膨胀性，前两个峰分别移到 $14.98\text{\AA}$ 与 $7.20\text{\AA}$ 。经 $550^{\circ}\text{C}$ 加热之后，此二峰分别收缩至 $13.54\text{\AA}$ 与 $7.12\text{\AA}$ 。但不存在 $8\text{\AA}$ 弱峰。

## 二、计算混层比的Reynolds方法

这种方法是根据双峰的位置来确定混层比% $S$ 数值的，具体见表3-12。

表 3-12 计算混层比%S的Reynolds方法

%S	C/S(EG), 无序		C/S(EG), 有序	
	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
100	17.0	8.52		
90	16.7	8.40		
80	16.5	8.27		
70	16.3	8.12		
60	16.0	7.97	15.9	7.94
50	15.75	7.80	15.5	7.83
40	15.5	7.61	15.3	7.69
30	15.2	7.40		
20	15.0	7.25		
10	14.6	7.18		
0	14.2	7.14		

### 三、混层比计算举例

例1 对柴达木盆地早2井, 我们共分析了52块泥岩样品。在80~1444m井段未发现C/S, 在1500m处出现了混层, 随着埋藏加深, 混层比值逐渐下降。在2674~3479m井段, %S值基本稳定在20%。在3822~5967m井段, 观察不到C/S。高岭石消失的位置为1638m。主要样品的分析结果见表3-13。

表 3-13 早2井粘土矿物衍射分析结果

井段(m)	层位	粘土矿物相对含量(%)				混层比 %S
		C/S	I	K	C	
1444	N <sub>2+s</sub>	20	50	11	19	100
1500	N <sub>2+s</sub>	17	50	8	25	90
1570	N <sub>2+s</sub>	10	50	5	35	85
1638	N <sub>2<sup>g</sup></sub>	6	49		45	80
1820	N <sub>2<sup>g</sup></sub>	11	51		38	70
1858	N <sub>2<sup>g</sup></sub>	19	49		32	60

续表

井段 (m)	层 位	粘土矿物相对含量 (%)				混层比 %S
		C/S	I	K	C	
2005	N <sub>2</sub> <sup>3</sup>	14	49		37	45
2175	N <sub>2</sub> <sup>2</sup>	17	50		33	40
2313	N <sub>2</sub> <sup>2</sup>	15	43		42	35
2450	N <sub>2</sub> <sup>2</sup>	15	45		40	25
2597	N <sub>2</sub> <sup>2</sup>	8	49		43	25
2674	N <sub>2</sub> <sup>2</sup>	9	50		41	20
3822	N <sub>2</sub> <sup>2</sup>		57		43	0
5932	N <sub>2</sub> <sup>1</sup>		49		51	0

例2 对酒东盆地营参1井, 我们共分析了47块样品, 其中砂岩16块, 其余为白云质泥岩。在2080m处的砂岩中有少量坡缕石, 指示着富镁环境。许多样品中有方沸石, 个别样品含有丝状的钠沸石。主要泥岩中的C/S混层比计算结果见表3-14。

表 3-14 营参1井混层C/S的混层比计算结果

井段 (m)	2139.84	3207.58	3253.25	3334.10	3468 ~ 3471	3471.15	3628.60	3754.85	3862 ~ 3873
%S	100	100	53	50 <sup>①</sup>	48	50 <sup>①</sup>	53	40	20

①是柯绿泥石。

由上述两例可以看出, 在蒙皂石向绿泥石转变过程中, 可以出现也可以不出现柯绿泥石。

下面简单介绍一下高岭石——二八面体绿泥石演变序列问题。

Boles和Frank (1979) 认为, 在成岩演变过程中, 高岭石要演变为铝绿泥石, 即二八面体绿泥石。大量的衍射分析表明, 随着埋藏的加深, 泥岩中高岭石的总趋势是减少的, 直至最后消

失，而绿泥石的含量总趋势是增加的。表3-13列出的数据就能说明这个问题。但是，这还不足以说明绿泥石就一定由高岭石演变而来，而其中是否要出现过渡矿物目前也尚不清楚。事情很明显，这个问题也不是单靠X射线就能解决的。

高岭石有 $7.18\text{ \AA}$ 、 $5.38\text{ \AA}$ 特征衍射，与热HCl不起反应，经 $550^{\circ}\text{C}$ 加热，晶格破坏，因此，它很容易鉴定。

铝绿泥石特征峰位置与三八面体绿泥石的相近，但它的 $d(060) \cong 1.51\text{ \AA}$ ，而且具有耐酸性，故可与三八面体绿泥石区别开来。

#### 第四节 多矿物体系谱图解释举例

**例 1** 图3-12为吉林梨树坳陷梨参2井粉砂岩粘土矿物的谱图解释。

在 $N$ 片上，有 $14.26\text{ \AA}$ 、 $7.18\text{ \AA}$ 、 $4.74\text{ \AA}$ 和 $3.55\text{ \AA}$ 四个峰，是绿泥石的前四级反射。经 $550^{\circ}\text{C}$ 加热后， $14\text{ \AA}$ 加强了，并有所收缩， $7\text{ \AA}$ 基本消失。在 $N$ 片上，还可以看到 $10.05\text{ \AA}$ 与 $5.01\text{ \AA}$ 两个峰，经乙二醇处理后，前者十分明显，这是伊利石。在 $2\theta \cong 7^{\circ}$ 处有一个漫散的峰，它与绿泥石和伊利石相应的峰重叠，其 $d$ 值难测准。在 $EG$ 谱图上，此峰消失了，明显地见到 $17\text{ \AA}$ 不对称的峰，同时又出现了 $8.98\text{ \AA}$ 与 $5.45\text{ \AA}$ 新峰。这显然是膨胀性矿物的特征，膨胀到 $17\text{ \AA}$ 底面反射不成整数比， $V/P$ 值又较大，是典型的无序混层I/S。在 $550^{\circ}\text{C}$ 谱图上，可以看到 $10\text{ \AA}$ 大大加强了。这是混层I/S收缩到 $10\text{ \AA}$ 与伊利石重叠的结果。如果仔细地比较一下 $N$ 片与 $EG$ 片上的 $5.01\text{ \AA}$ 强度变化，可以得出 $N$ 片上 $5.01\text{ \AA}$ 处有I/S峰存在的结论。对本样品还进行了热HCl处理，有 $7.18\text{ \AA}$ 与 $3.58\text{ \AA}$ 二峰存在，因此确定有高岭石。

谱图中还有一些弱峰，其中 $3.20\text{ \AA}$ 是钠长石， $3.24\text{ \AA}$ 是钾长石， $3.04\text{ \AA}$ 是方解石， $3.34\text{ \AA}$ 与 $4.27\text{ \AA}$ 是石英，前者与伊利石(003)反射重叠。

**例 2** 图3-13为中原油田白12井砂岩粘土矿物的谱图解释。

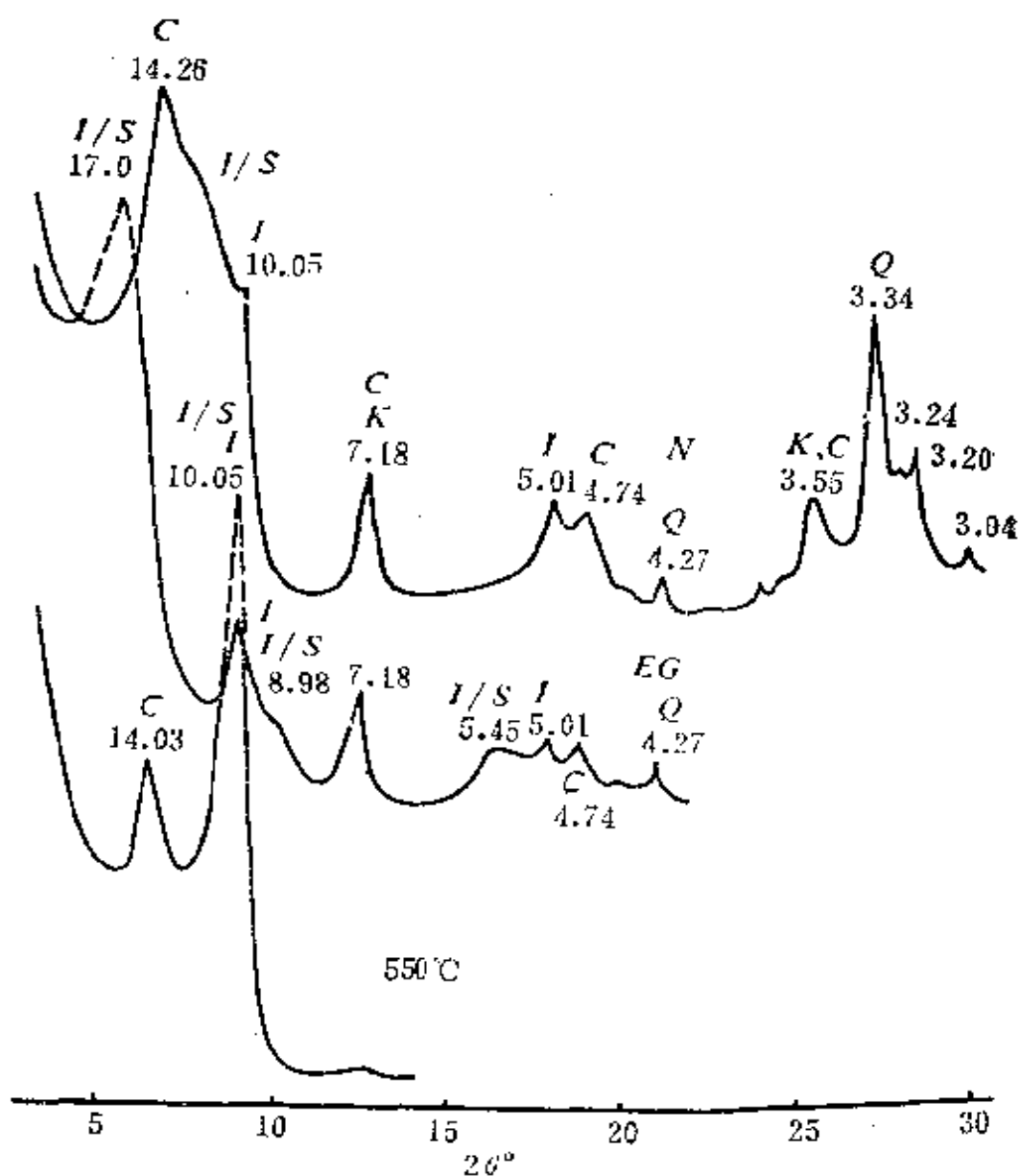


图 3-12 粘土矿物谱图解释 (例1)

(吉林梨参2井, 粉砂岩, 550~558m)

伊利石和绿泥石的鉴定同例1。N片上有 $7.18\text{ \AA}$ 与 $3.58\text{ \AA}$ 存在说明了有高岭石。 $7.18\text{ \AA}$ 峰半高宽处有明显加宽现象,这是由于绿泥石的 $7.14\text{ \AA}$ 峰影响所致。 $3.58\text{ \AA}$ 峰很窄(半高宽约为 $0.2^\circ$ ),说明高岭石的结晶度很高,应是自生的。在N片上,在 $2\theta=8.1^\circ$ 处有一个漫散的峰,经乙二醇饱和之后,该峰消失了,出现了 $11.8\text{ \AA}$ 峰,而伊利石的 $10.05\text{ \AA}$ 右下侧明显地“走形”了,说明还有一个峰存在于此。这些都是有序混层I/S存在的结果。认真

分析一下图3-5，自然会得出这个结论。

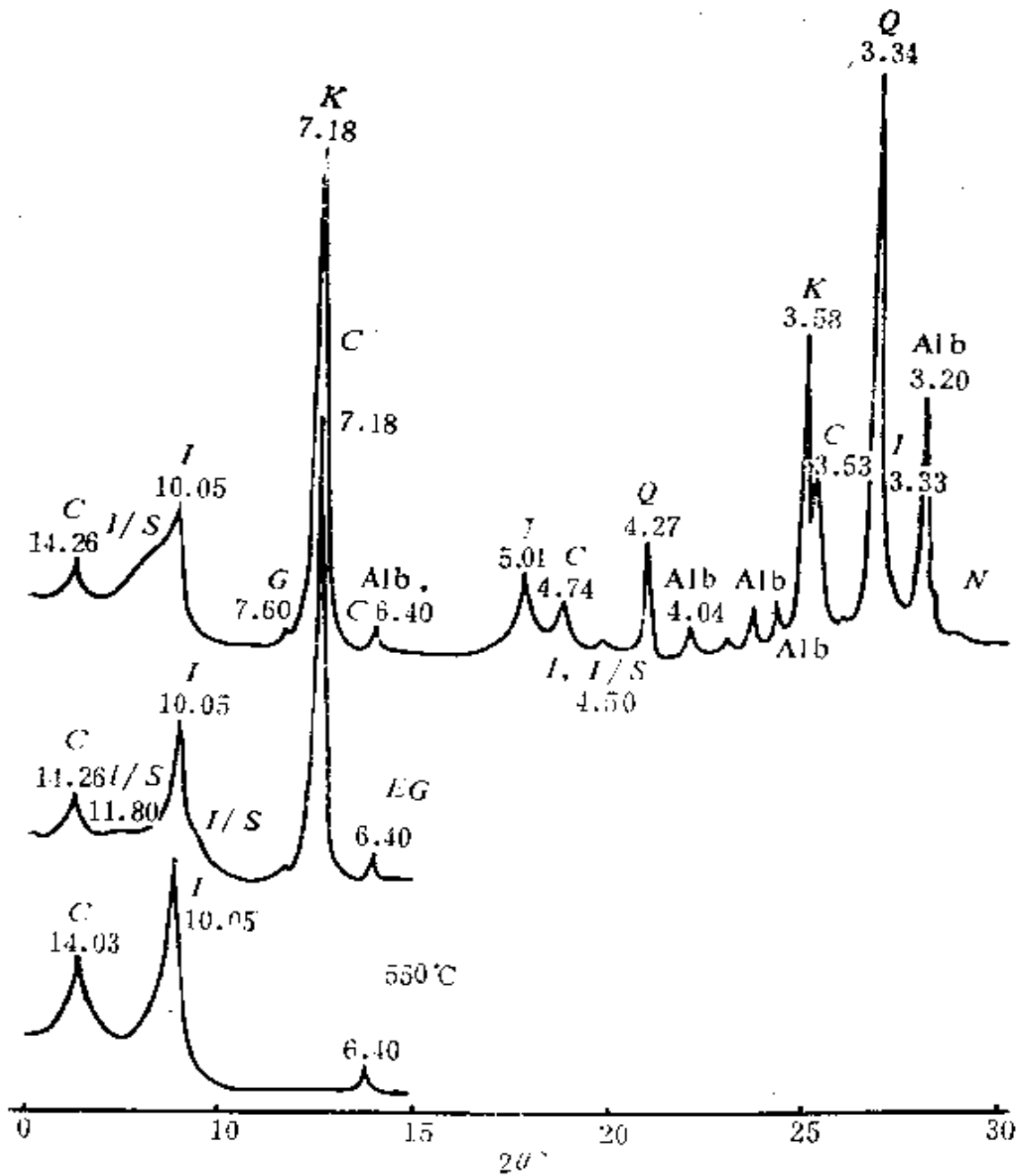


图 3-13 粘土矿物谱图解释 (例2)

1—中原油田，砂岩，3845m；2—Alb为钠长石，Q为石英，G为石膏

·本样品还含有较多的石英和钠长石，还有极少量的石膏。

**例 3** 图3-10为塔里木盆地柯克亚333井，砂岩，有序混层C/S的谱图解释。

本样品有有序混层C/S，其解释见本章有关部分。在N片上，

有 $10.05\text{ \AA}$ 、 $5.01\text{ \AA}$ 和 $3.34\text{ \AA}$ ，是伊利石的衍射特征，同时有 $7.14\text{ \AA}$ 、 $4.74\text{ \AA}$ 和 $3.53\text{ \AA}$ ，基本上肯定有绿泥石存在，但缺少 $14\text{ \AA}$ 反射。在 $EG$ 片上，原来较宽的 $14\text{ \AA}$ 分成 $15.64\text{ \AA}$ 与 $14.26\text{ \AA}$ 两个峰，后者即属于绿泥石，这样就完全肯定了绿泥石的存在。

我们从上述三个典型的多矿物组合体系谱图解释的例子可以看到，在谱图解释中，一般不可缺少 $N$ 、 $EG$ 和 $550^\circ\text{C}$ 三个片子。当然，如果样品中又有一种非膨胀性矿物，例如只有高岭石或伊利石或绿泥石，只要 $N$ 片也就够了。

## 第四章 自生矿物的X射线鉴定

在第一章中，我们已经指出X射线衍射仪是研究自生矿物的重要手段。不同自生矿物的形成都有一定的物理化学条件和特定的地质历史环境。随着成岩后生作用影响的加强以及地层温度、压力的升高和孔隙水化学性质的变化，就会出现不同类型的自生矿物，它们指示着该岩石的形成发展过程。此外，自生矿物是影响岩石物性和储集类型的重要因素，也是对保护油层、防止油层损害以及拟订合理的增产措施的重要依据。因此，研究自生矿物有重要意义。

我们这里谈的自生矿物主要是指沸石矿物、盐类矿物和碳酸盐矿物。此外，我们将主要介绍常见自生矿物的定性分析也就是谱图解释问题，至于定量分析方法将在第五章中介绍。

### 第一节 制样方法

衍射分析中的制样方法是很多的，针对不同的矿物、不同的分析目的以及样品量的多少应采取不同的方法。总的来说，对于定量分析，有比较严格的重复性要求，对于定性分析，则可放松一些要求。当样品很少时，更谈不上这个问题。我们认为，以下几种方法是比较简单实用的。

#### 一、固定压片法

泥岩全岩分析、各种矿产样品（膨润土矿、坡缕石矿、海泡石矿等泥浆材料）一般用这种方法。具体做法是：将原岩破碎研磨后再通过一次500目筛子（相当于 $<30\mu\text{m}$ 粒级），然后用铝样品架压制成形。对于砂岩样，由于主要分析胶结物成分，故要尽量排除石英、长石这类碎屑矿物，也需过500目的筛子。铝样品架及压样过程见图4-1，样品量约为400mg。若样品仅有200mg

左右，则要使用带有凹槽的玻璃样品架。此时要用另一块玻璃样品架压样，然后刮平。

## 二、薄片法

就是直接用薄片作衍射分析。此法快速简便，且易于与薄片鉴定相比较。需注意的是一定要保证X射线照在样品上。由于矿物分布不均匀，所以强度数据一般难以保证。并应以石英的 $4.27 \text{ \AA}$ 和 $3.35 \text{ \AA}$ 作内标，对自生矿物的特征峰进行校准。用这种方法，我们曾对玄武岩中的刚玉结核、砂岩中的碳酸盐和沸石矿物等作过很好的鉴定。

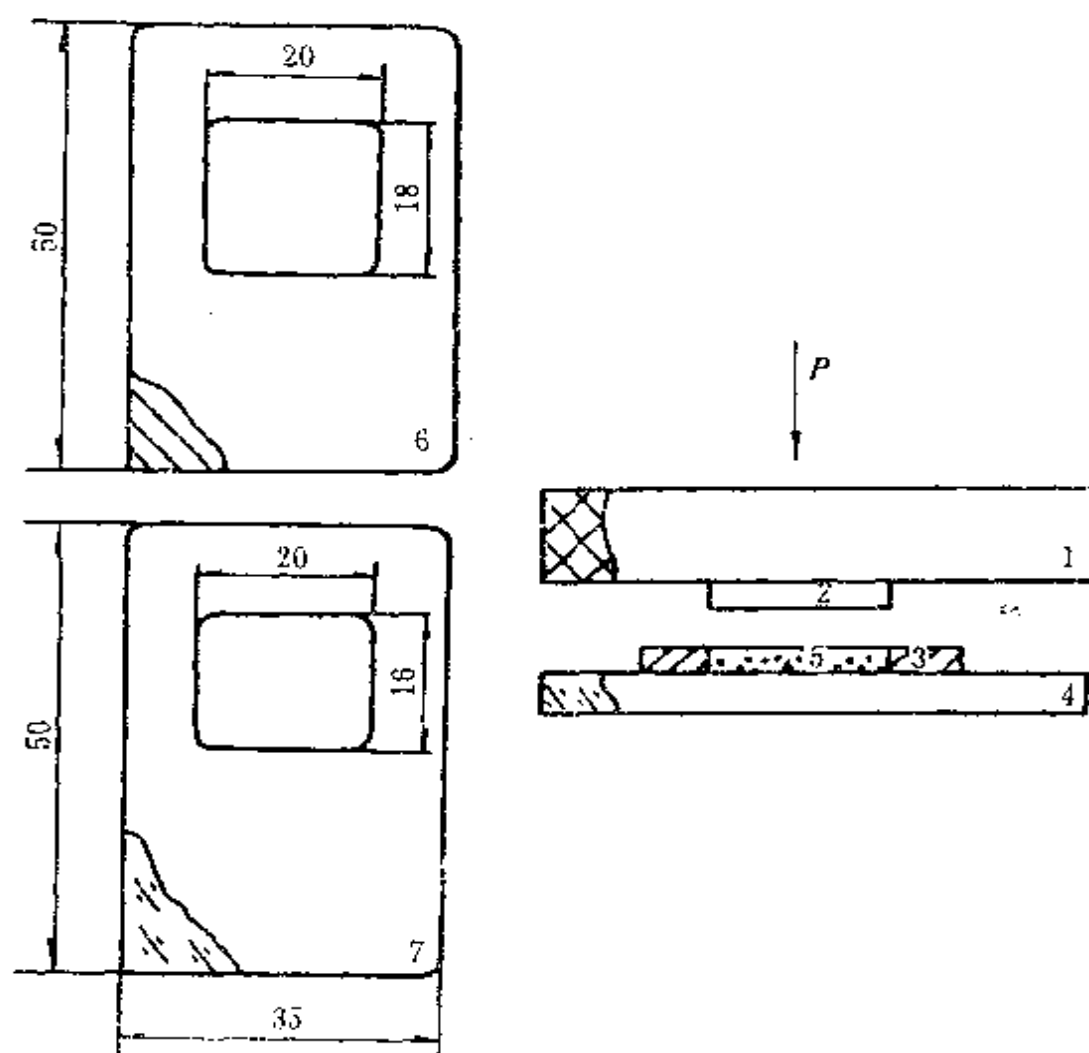


图4-1 固定压片法制样

- 1—橡胶板 $150 \times 30 \times 20 \text{ mm}$ ；2—铝合金板 $20 \times 18 \times 2 \text{ mm}$ ；3—铝样品架；  
4—玻璃板 $100 \times 80 \times 6 \text{ mm}$ ；5—样品；6—铝样品架；7—玻璃样品架

### 三、特殊情况的制样方法

这里讲的特殊情况是指分析岩石中特殊部位的样品，例如，岩脉、各种结核和岩浆岩晶洞中的矿物等。此时应将样品从目的部位上取出，然后用玛瑙研钵研细至无手感。样品一般都很少，因此可按粘土制样的方法制样。也可以将样品直接放在玻璃载片上，滴上数滴无水乙醇，用细玻璃杯搅匀，然后凉干。尽管此法难以使样品分布均匀，但对于少量样品（10~20mg）的定性分析是十分实用的。

## 第二节 沸石矿物

沸石是碱金属（Na, K）和碱土金属（Ca, Mg）含水的架状铝硅酸盐矿物。基本结构单元仍然是硅氧四面体，硅可被铝无序取代而形成铝氧四面体。这一点与粘土矿物相似，但沸石没有铝氧八面体。Si/Al值对晶胞常数和热稳定性有很大的影响，在解释谱图时要注意这一点。硅（铝）氧四面体按一定方式连接成次生结构单元（Secondary Building Units, 简称SUB），次生结构单元围成笼（Cage），笼组合成沸石的架状结构。沸石水位于笼与孔道之中，可自由进出，但不影响骨架，因此不影响d值，但影响衍射强度。可见沸石水与蒙皂石的层间水有很大差别。沸石水与石膏中的结晶水区别更大，因为石膏失水之后就变成另一种矿物——硬石膏了。

常见的沸石有方沸石、浊沸石、片沸石、斜发沸石、丝光沸石、辉沸石和钠沸石。其谱图有以下共同特点：峰对称而且尖锐，半高宽一般为 $0.15\sim 0.18^\circ$ ；经加热处理，谱图一般都要起变化。这些特征使我们很容易观察到沸石的存在，且易于与粘土矿物相区分。

### 一、方沸石

三个强峰是 $d_{(211)} = 5.61 \text{ \AA} (70)$ ①、 $d_{(100)} = 3.43 \text{ \AA} (100)$ 和 $d_{(332)} = 2.927 \text{ \AA} (50)$ 。

① 括号中的数据为相对强度 $I/I_1$ ，下同。

方沸石和铯榴石 (Pollucite) 的谱图十分相似, 但后者的第一个峰很弱, 因此, 可据此区分二者。表4-1为方沸石和铯榴石的衍射数据。

斜钙沸石 (Wairakite) 的特征峰为  $5.58 \text{ \AA}$  (80)、 $3.41 \text{ \AA}$  (100) 及  $2.90 \text{ \AA}$  (60),  $d$  值比方沸石明显的小, 故易与方沸石区分。当然它们的密度和产状的区别也很大。

Si/Al 值不同的方沸石在成因之间有一定的对应关系, 而 Si/Al 值与热稳定性又密切相关。因此, 不同成因的方沸石应该有不同热稳定性。如新疆 9571 井和二连呼参 1 井凝灰岩中的方沸石, 在  $600^{\circ}\text{C}$  条件下加热 8 小时, 其  $d_{(211)}$  峰的强度基本保持不变, 其热稳定性可与 Si/Al = 2.6 的人造高硅方沸石相比较; 而中原油田明 49 井砂岩和新疆柯克亚 333 井砂岩中的方沸石热稳定性很差, 在  $450^{\circ}\text{C}$  条件下加热 8 小时,  $d_{(211)}$  峰就被分裂成两个峰了。经用能谱仪分析表明, 中原油田明 49 井砂岩中方沸石的 Si/Al 在 2.0~2.2。还有一些方沸石, 其热稳定性处于上述二者之间。经加热后峰强度下降或者有分裂的倾向。中原油田明 48 井, 南阳油田泌 2 井等泥岩中的方沸石均属此类。

表4-1 方沸石和铯榴石衍射数据比较

hkl	方沸石 <sup>①</sup>		铯榴石 <sup>②</sup>	
	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$
211	5.61	70	5.61	3
220	4.86	12	4.86	2
321	3.67	6	3.66	33
400	3.43	100	3.43	100
332	2.927	50	2.921	41

续表

hkl	方沸石 <sup>①</sup>		钙榴石 <sup>②</sup>	
	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
422	2.801	5	2.802	2
431	2.692	13	2.689	4
521	2.506	11	2.501	5
440	2.406	8	2.423	22
611	2.227	7	2.227	12
532				
640	1.903	9	1.900	2
633	1.866	5	1.864	13
732	1.743	14	1.740	14
651				
800	1.715	4	1.712	4
741	1.689	5	1.686	2

① 长庆吉参1—11井白垩系；泥岩，2584m。

② 新疆。

## 二、浊沸石

主特征峰是 $d_{(110)} = 9.48 \text{ \AA}$  ( $d_{(100)}$ )， $d_{(200)} = 6.86 \text{ \AA}$  和  $d_{(130)} = 4.163 \text{ \AA}$ ，表4-2列出了其主要的衍射数据。在吉林梨参2井的砂岩中有很多浊沸石产出，其混层I/S的混层比 $\leq 20\%$ ，因此它的出现与成岩作用密切相关。

经加热后，浊沸石发生如下变化：①220°C-4小时，未发生分解，9.48 Å峰变高。②300°C-4小时，发生分解，产生斜钙沸石和一个未鉴定的相，其主峰为8.67 Å，它比斜钙沸石的峰强而

且尖锐。9.48 Å 还存在，但强度明显下降且变宽。③350°C-4小时和450°C-8小时，情况与②相似，但新矿物峰越来越强。这些现象与Sands D.和Drever I. (1978) 等人在研究深海沉积中的浊沸石时所描述的现象是一致的。

表4-2 新疆彩参1井浊沸石主要衍射数据

<i>hkl</i>	110	200	220	130 201	401	002 221	040	330	420 112	511 241
<i>d</i> (Å)	9.48	6.86	4.733	4.463	3.670	3.516	3.275	3.155	3.039	2.883
<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	100	40	13	30	8	14	13	10	18	7

### 三、片沸石、斜发沸石和丝光沸石

片沸石和斜发沸石属于片沸石亚族，但后者比前者更富硅和碱金属。 $d_{(020)} \cong 9 \text{ \AA}$  (强)， $d_{(002)} = 7.97 \text{ \AA}$  (弱) 和  $d_{(004)} = 3.98 \text{ \AA}$  (中) 是易观察到的峰。它们都有三对明显重叠的峰，即  $6.82 \text{ \AA}$  和  $6.68 \text{ \AA}$ ， $5.27 \text{ \AA}$  和  $5.14 \text{ \AA}$  以及  $3.98 \text{ \AA}$  和  $3.93 \text{ \AA}$ ，因此易与其它沸石相区别。

Mupton, A (1960) 指出，片沸石和斜发沸石有以下区别：对于片沸石，9 Å 峰要比其它峰强得多，而斜发沸石的3.98 Å 比9 Å 还要强；片沸石比斜发沸石少许多弱峰。我们查阅了有关资料，情况不全是这样。例如JCPDS 22-1236关于斜发沸石的卡片，9 Å 就比3.98 Å 强一倍；而《矿物X射线粉晶鉴定手册》中的片沸石，9 Å 和3.98 Å 二峰强度相当。因此，要从强度数据上区别它们是有困难的。Mupton, A提出区别二者的最明确的准则是：片沸石存在相变现象——在 $230 \pm 10^\circ \text{C}$ 时，转变为“片沸石B”，而斜发沸石则没有。他还提出一个区分二者的简单实用方法，即经450°C加热过夜 (Overnight)，若是片沸石，则衍射谱图消失，而斜发沸石原则上不受影响。

笔者选择了20块样品进行了多次的450°C-8小时的加热试

验，经对 $d_{(020)}$ 的观察，发现有三种变化情况： $d_{(020)}$ 完全消失，但出现 $8.12\sim 8.30\text{ \AA}$ 新峰； $d_{(020)}$ 还存在，但很弱，也出现 $8.12\sim 8.30\text{ \AA}$ 新峰； $d_{(020)}$ 存在，但有不同程度的下降，未出现新峰。显然，第一种情况应属于片沸石；第二种情况为斜发沸石；而第三种情况处于二者之间。这样看来，Mupton的加热 $450^{\circ}\text{C}$ 方法对于所有的片沸石亚族矿物并不都适用。正是基于这种复杂情况，Alietti A. (1972)和Bole R. (1972)根据片沸石亚族矿物的热稳定性质把它们分为三组，后来Gottardi G.等(1973)将其统一分为类型1、2、3。类型1和类型3分别是典型的片沸石和斜发沸石，类型2介于二者之间，因仍然具有相变现象，还应属于片沸石，但相变往往不完全。

试验表明，片沸石之间存在着相变点和相变速度的差异。采用 $350^{\circ}\text{C}$ -4小时的加温工艺是合适的，因为此时B相比较稳定，易于进行衍射分析。

我们在新疆准噶尔盆地东部地表二叠系安山岩晶洞中发现丝光沸石。它的主特征峰 $d_{(200)}=9.08\text{ \AA}$ ，与片沸石亚族的 $d_{(020)}$ 相邻。最强峰 $d_{(150)}=4.00\text{ \AA}$ 比片沸石亚族的 $3.98\text{ \AA}$ 的 $d$ 值明显地大。丝光沸石的热稳定性非常高，经 $450^{\circ}\text{C}$ -8小时加温，X射线谱图不发生什么变化。

#### 四、辉沸石

在新疆经常见到辉沸石，它多与片沸石共生，新疆辉沸石特征峰为 $9.18\text{ \AA}$ ， $4.07\text{ \AA}$  (36)、 $3.04\text{ \AA}$  (16)，与日本Harada K.等人(1967)测定的产于花岗斑岩晶洞中的富钠辉沸石十分接近，而与其它发表的数据相差较大。这一方面是由于矿物本身的复杂性，另一方面可能与制样方法有关。

辉沸石的热稳定性比较差，经 $150^{\circ}\text{C}$ -3小时加热，它就转变为柱沸石(Epistilbite)，其主强峰为 $8.93\text{ \AA}$ 。此时的柱沸石很不稳定。但经 $350^{\circ}\text{C}$ -4小时加热得到的柱沸石则相当稳定，在20小时之内，其 $8.93\text{ \AA}$ 峰基本保持不变。Aumento, F. (1966)曾对辉沸石进行过系统的加温实验，指出需要六个月，柱沸石才

会重新转变为辉沸石。我们作过类似的实验，表明只需五个半月可逆相变现象便发生了，也可能还不需这么长时间。辉沸石经400°C-3小时加热，晶格没有破坏，因为此时仍然可观察到8.93 Å的峰。但经450°C-8小时加热，辉沸石的晶格则完全破坏了。

### 五、钠沸石

钠沸石和中沸石 (Mesolite) 以及钙沸石 (Scolecite) 属于钠沸石亚族，表4-3列出了它们的化学式和晶体学数据，由此可看出中沸石的化学成分处于钠、钙沸石中间，并因此得名。

表4-3 钠沸石亚族的化学式和晶体学数据

名称	晶系	化学式	晶胞常数
钠沸石	正交	$\text{Na}_2(\text{Al}_3\cdot\text{Si}_3\cdot\text{O}_{10})$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a_0 = 18.295$ $b_0 = 18.615$ $c_0 = 6.603$
中沸石	单斜	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})_3$ $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$a_0 = 3 \times 18.9$ $b_0 = 6.55$ $c_0 = 18.48$ $\beta = 90^\circ (\gamma)$
钙沸石	单斜	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$a_0 = 9.85$ $b_0 = 18.98$ $c_0 = 6.52$ $\beta = 110^\circ 6'$

二连白参1井蚀变碳酸盐岩 (1272.48~1277.81m) 裂缝中有钠沸石产出。表4-4列出其衍射数据，并与JCPDS卡片19-1185进行了比较，二者是比较吻合的。它的三个强峰是 $d_{(220)} = 6.55 \text{ \AA}$  (100)， $d_{(351)} = 2.866 \text{ \AA}$  (70)， $d_{(531)} = 2.844 \text{ \AA}$  (50)。其谱图总的特点是有许多成对的峰，如 $d_{(351)}$ 与 $d_{(531)}$ ， $d_{(040)}$ 与 $d_{(400)}$ ， $d_{(131)}$ 与 $d_{(311)}$ ， $d_{(240)}$ 与 $d_{(420)}$ 。因此它很容易与其它沸石矿物相区别。造成许多“对峰”的原因在第二章“衍

射效应的基本规律”部分已作了解释，这是由于 $a_0$ 和 $b_0$ 不相等但又相近造成的。

钙沸石不常见。新疆古65井玄武岩晶洞中有一种与浊沸石共生的 $d=6.61\text{Å}$ ， $5.88\text{Å}$ ， $4.61\text{Å}$ ， $4.42\text{Å}$ ， $4.36\text{Å}$ ， $3.93\text{Å}$ 的沸石，应该是钙沸石，因为它与JCPDS26-1048卡片较为吻合。实验表明，这种矿物热稳定性很差，经 $250^\circ\text{C}$ -2小时加热， $4.42\text{Å}$ 与 $4.36\text{Å}$ 就合并成 $4.39\text{Å}$ 一个峰了；经 $350^\circ\text{C}$ -4小时加热，所有的峰都消失了。与钙沸石相反，钠沸石是相当稳定的，经 $550^\circ\text{C}$ -2小时加热，不仅峰不消失，而且各对双峰仍分辨得十分清楚。

在这一节里我们共讨论了七种沸石，可以看到各种沸石对加热处理的反应是很不一样的。充分利用这些性质对于鉴定沸石是十分有意义的，应该讲这是沸石类矿物X射线鉴定的一大特点。其简况见表4-5。

表4-4 钠沸石的衍射数据

hkl	白 参 1 井		JCPDS 19-1185	
	$d$ ( $\text{Å}$ )	$I/I_1$	$d$ ( $\text{Å}$ )	$I/I_1$
220	6.55	100	6.49	100
110	5.90	35	5.90	65
040	4.67	40	4.65	46
400	4.58	25	4.56	25
131	4.38	30	4.37	25
311	4.36	30	4.35	30

续表

	白 参 1 井		JCPDS 19-1185	
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> <sub>1</sub>
240	4.16	40	4.15	50
420	4.11	30	4.10	25
331	/	/	3.63	4
440	/	/	3.27	10
151	3.20	25	3.20	20
022 202	3.10	15	3.10	14
260 222	2.943	25	2.945	18
351	2.866	70	2.800	45
531	2.844	50	2.837	35
460 422	2.570	8	2.569	10
171	2.449	15	2.441	12
711	2.408	24	2.406	18
080 442	2.333	23	2.321	2

表4-5 沸石矿物的X射线鉴定表

序号	矿物名称	理想化学式	晶系	三条特征线 $d(I/I_1)$	对热处理的反应
1	方沸石 (Analcime)	$\text{Na} \cdot \text{AlSi}_2\text{O}_6$ $2\text{H}_2\text{O}$	立方	$d(211) = 5.61\text{Å}(70)$ $d(400) = 3.43\text{Å}(100)$ $d(332) = 2.927\text{Å}(50)$	不同成因的方沸石的5.61Å峰对热处理反应的反应不一样
2	片沸石 (Heulandite)	$\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}$ $6\text{H}_2\text{O}$	单斜	$d(020) = 9 \text{ Å}(强)$ $d(002) = 7.97\text{Å}(弱)$ $d(004) = 3.98\text{Å}(中)$	经350°C-4小时加热, 发生相变, 出现8.35Å的“B”相
3	斜发沸石 (Clinoptilolite)	$\text{Na} \cdot \text{AlSi}_5\text{O}_{12}$ $4\text{H}_2\text{O}$	单斜	同上, 峰较宽	经350°C-4小时加热, 不发生相变, 但9Å峰有不同程度的下降
4	丝光沸石 (Mordenite)	$\text{Na}_2\text{CaK}_2 \cdot \text{Al}_2$ $\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	正交	$d(110) = 13.6(弱)$ $d(200) = 9.08(强)$ $d(150) = 4.00(强)$	热稳定性最高, 经450°C加热, $d, I$ 不变

序号	矿物名称	理想化学式	晶系	三条特征线 $d(I/I_1)$	对热处理的反应
5	辉沸石 (Stilbite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	单斜	$d(001, 020) = 9.18\text{\AA}$ (强) $d(041) = 4.07\text{\AA}$ (中) $d(T52, 330) = 3.04\text{\AA}$ (较弱)	经 $350^\circ\text{C}$ -4小时加热, $9.15\text{\AA}$ 峰消失, 出现 $8.93\text{\AA}$ 新相
6	浊沸石 (Laumontite)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	$d(110) = 9.48\text{\AA}$ (100) $d(200) = 6.86\text{\AA}$ (40) $d(130, 201) = 4.163(30)$	经 $350^\circ\text{C}$ -4小时加热, 发生分解反应, 生成斜钙沸石和 $8.67\text{\AA}$ 的未鉴定的相
7	钠沸石 (Natrolite)	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正交	$d(220) = 6.55\text{\AA}$ (100) $d(351) = 2.866\text{\AA}$ (70) $d(531) = 2.844\text{\AA}$ (50)	经 $550^\circ\text{C}$ -2小时加热, 强度略降, 但各对双峰仍分辨清楚

### 第三节 盐类矿物

盐类矿物又叫蒸发矿物，因为它们多数是由古代海盆或湖盆水遭受蒸发后盐分逐渐浓缩而沉淀析出的。因此，盐类矿物的存在表示为干燥的气候环境。在钻井工程中，若遇到盐岩、膏盐地层，在泥浆处理上也要采取相应的措施。

在用X射线鉴定盐类矿物时，要注意利用它们与水起反应的性质，这是我们十分强调的一点。

#### 一、石盐

石盐晶体的空间点阵形式是面心立方体。根据这种点阵的系统消光规律，当 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 全奇或全偶时，衍射才能出现。所以，石盐的谱图非常简单。表4-6列出了江汉油田王新西7-4井（2850m）盐岩的衍射数据，并与JCPDS5-628卡片进行了比较。石盐的 $d_{(200)}=2.821\text{\AA}$ 是非常强的，因此，样品中若有1%的石盐就有所显示。此峰与含锰的菱铁矿的主特征峰接近，因此，为了区分二者，要用热水洗涤的方法，若是石盐， $2.821\text{\AA}$ 消失，若是含锰的菱铁矿，该峰仍然存在。正是应用这种简单的方法，我们确定了中原油田文222井砂岩（3220m）与文48井粉砂岩（3235.48m）中均存在有石盐（含量1~2%）。

表4-6 石盐衍射数据

$hkl$	江汉7-4井		JCPDS 5-628	
	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$
111	3.258	7	3.258	13
200	2.821	100	2.821	100
220	1.994	35	1.994	55
311	1.700	1	1.701	2

续表

<i>hkl</i>	江 汉 7-4 井		JCPDS 5-628	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>
222	1.628	8	1.628	15
400	1.410	4	1.410	6
331	1.294	1	1.294	1
420	1.261	7	1.261	11
422	1.151	4	1.1515	7
511	1.085	1	1.0855	1
440	0.997	1	0.9969	2
531	/	/	0.9533	1

## 二、硬石膏和石膏

硬石膏属于正交晶系、化学式是 $\text{CaSO}_4$ 。我们在中原油田文22井泥岩（2893.18m）中发现有呈透镜体产出的硬石膏，其衍射数据见表4-7。其*d*值与JCPDS6-626吻合得极好，但主强峰 $d_{(002,020)} = 3.50 \text{ \AA}$ ，明显偏高，这是因为该硬石膏存在有(010)面的完全解理，因此，存在严重的择优取向的缘故。由于这种矿物的晶胞常数 $b_0 \cong c_0 = 6.99 \text{ \AA}$ ，故(002)和(020)重合，(004)与(040)也重合，而且前者的*d*值(3.50 Å)恰好是后者(1.747 Å)的两倍。

石膏的化学式是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。与硬石膏相比多了两个分子的结晶水，对称性降为单斜晶系。晶胞体积也明显地增大，因此出现了*d*值较大的峰—— $d_{(020)} = 7.61 \text{ \AA}$ 。表4-8给出了新疆帐篷沟地表泥岩中呈豆粒状产出的石膏的衍射数据。石膏也存在择优取向问题（由(010)完全解理所致），故强度与JCPDS21-816有很大差别，见表4-8。

表4-7 硬石膏的衍射数据

<i>hkl</i>	中原文 22 井		JCPDS 8-228	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>
111	3.88	1	3.87	6
002 020	3.50	100	3.49	100
200	3.12	1	3.11	4
210	2.848	8	2.849	35
121	2.796	1	2.797	4
022	2.472	3	2.473	8
202 220	2.326	5	2.328	20
212	2.207	5	2.208	20
103	2.181	3	2.183	8
113	2.085	2	2.085	10
301	1.991	1	1.993	6
222	1.937	1	1.938	4
230	1.868	3	1.869	16
123	1.851	1	1.852	4
004 040	1.747	7	1.749	22
232	1.647	3	1.648	14
133	1.593	1	1.594	4
024 042	1.563	1	1.564	6

表4-8 石膏的衍射数据

$hkl$	新 證 帳 達 沟		JCPDS 21-316	
	$d$ (Å)	$I/I_1$	$d$ (Å)	$I/I_1$
020	7.04	100	7.61	45
11 $\bar{1}$	4.70	1	4.74	4
021	4.29	34	4.28	90
130 040	3.81	14	3.80	8
111	3.18	1	3.17	4
041	3.07	31	3.07	30
200 22 $\bar{1}$	2.875	14	2.871	100
11 $\bar{2}$	2.790	3	2.788	20
150 220	2.686	10	2.684	50
002 15 $\bar{1}$	2.598	2	2.595	2
02 $\bar{2}$	2.454	2	2.454	6
24 $\bar{1}$	2.405	1	2.406	2
151	2.219	2	2.220	6
24 $\bar{2}$	2.087	5	2.087	14
311 15 $\bar{2}$	2.074	5	2.073	20
260 310	1.900	5	1.900	4
241	1.800	3	1.800	6
062	1.812	4	1.812	4

实验表明，石膏在作了类似于粘土矿物的乙二醇饱和处理后，会转变成硬石膏，而硬石膏在水中浸泡了24小时之后则会转变为石膏。利用这种性质，可以准确地鉴定石膏及硬石膏。

### 三、无水芒硝

在青海狮20井2800~3800m井段，广泛地分布有无水芒硝。其中3727~3729m井段最富集，含量高达83%，与之共生的有白云石（ $\cong 4\%$ ），石盐（ $\cong 8\%$ ），形成芒硝岩。

无水芒硝属于正交晶系，化学式是 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ （芒硝化学式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）。狮20井无水芒硝的衍射数据与JCPDS 5-631吻合得非常好，见表4-9。

表4-9 无水芒硝衍射数据

hkl	青海狮20井		JCPDS 5-631	
	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
111	4.67	79	4.68	73
022	3.84	14	3.84	18
131	3.183	48	3.178	51
040	3.079	44	3.075	47
113	2.786	100	2.783	100
220	2.647	58	2.646	48
222	2.330	26	2.329	21
151	2.212	4	2.211	5
153	1.866	32	1.864	31
260	1.680	13	1.680	12
313	1.662	9	1.662	8
333	1.553	12	1.553	10

实验表明，无水芒硝极易溶解于水中，其溶液在空气中凉干后会生成新物质。X射线分析表明，这些新物质主要是天然碱〔 $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Tronal〕，其次是水碱〔 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Thermonatrite〕。这些新物质与盐酸起剧烈的反应也证实了这一点。这说明，无水芒硝水溶液在凉干的过程中，水中的或空气中的 $\text{CO}_2$ 参加了反应。

#### 四、钙芒硝

属于复盐，化学式可写成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ，但绝不是无水芒硝和硬石膏的机械混合物，而是一种独立的矿物种属。化学成分复杂导致其对称性降为单斜晶系，因此，在五种常见盐类矿物中，钙芒硝谱图最复杂，在 $2\theta=27^\circ \sim 34^\circ$ 范围内就有8个峰。互相重叠强度相当的 $d_{(311)}=3.12 \text{ \AA}$ 与 $d_{(220)}=3.11 \text{ \AA}$ 峰是其重要特征。三个强峰为 $d_{(002)}=3.95 \text{ \AA}$  (100)， $d_{(311)}=3.12 \text{ \AA}$  (30)及 $d_{(112)}=2.676 \text{ \AA}$  (32)。表4-10列出了钙芒硝的主要衍射数据。样品采自中原油田文22井(2860~2840m)，呈粒状产于泥岩中，且与少量硬石膏共生。

钙芒硝在地层中较为常见，如在江汉王检3-9井砂岩中(1628m~1632m, 1644~1648m)，它作为胶结物的形式产出；在青海狮20井泥岩中也有钙芒硝存在，有的含量高达15%。

钙芒硝在水中会发生分解，其主要产物是石膏。因此，薄片镜下观察很难对这种矿物作出准确的鉴定。

最后简单说一下重晶石。我们在分析新疆JW-24井(4495.5m)安山岩晶洞中的沸石矿物时，意外地发现重晶石，与之共生的有黄铁矿。这种黄铁矿有的呈立方体，棱长约2mm。显然，这种重晶石的成因与火山物质有关，与一般蒸发矿物的成因有根本的差别。此外，在全岩X射线分析中，也常常鉴定出样品中有重晶石存在，这是由于泥浆中的重晶石粘在样品上的缘故。在沉积岩中我们至今未发现这种重矿物。

表4-11为盐类矿物鉴定表。

表4-10 钙芒硝的衍射数据

$hkl$	中原文 22 井		JCPDS 19-1187	
	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$
110	6.22	14	6.21	20
200	4.69	9	4.69	18
111	4.38	26	4.38	45
020	4.15	3	4.15	12
002	3.95	100	3.95	50
202	3.79	6	3.79	18
$\bar{1}12$				
$\bar{2}21$	3.17	26	3.18	75
$\bar{3}11$	3.12	30	3.13	100
220	3.11	24	3.11	80
112	3.01	17	3.01	35
310	2.923	5	2.926	16
022	2.861	19	2.861	50
$\bar{2}22$	2.806	22	2.808	65
$\bar{1}13$	2.676	32	2.677	60
221				
311	2.471	10	2.475	25
400	2.342	9	2.343	20
$\bar{1}14$	2.034	14	2.036	20
041	2.006	11	2.008	40

表4-11 盐类矿物X射线鉴定表

矿物名称 化学式	产地、产状	三条强线 $d(I/I_1)$	水、温度对矿物的作用
食盐 $\text{NaCl}$	江汉油田王新西7-4井, 2850m, 盐岩	2.821Å(100) 1.994Å(35) 1.628Å(15)	易溶于水, 借此与 $d \approx 2.82$ Å的菱铁矿相区分
硬石膏 $\text{CaSO}_4$	中原文22井, 泥岩, 2893.8m, 呈透镜体产出	3.50Å(100) 2.848Å(8) 1.747Å(7)	在水中浸泡24小时, 转变为石膏
石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	新疆乾蓬沟, 地表, 泥岩, 白色颗粒	7.62Å(100) 4.29Å(35) 3.07Å(30)	在作类似于粘土矿物乙二醇饱和处理时(60~65°C, 7小时), 转变为硬石膏
无水芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	青海狮20井, 芒硝岩, 3727~3729m	2.786Å(100) 4.67Å(80) 2.647Å(60)	易溶于水, 水溶液在空气中凉干后产物是天然碱和水碱
钙芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	中原油田文22井, 泥岩, 2860~2840m, 粒状	3.95Å(100) 3.12Å(30) 2.676Å(32)	在水中易分解, 主要产物是石膏
重晶石 $\text{BaSO}_4$	新疆JW-24井, 4495.5m, 安山岩晶洞中	3.435Å(100) 3.569Å(46) 3.096Å(48)	不溶于水

#### 第四节 碳酸盐矿物

方解石、菱铁矿、白云石和铁白云石是地层中较为常见的碳酸盐矿物。分析表明, 它们的X射线谱图有的与理论值十分吻合, 但多数却有一定的偏离。如标准方解石的 $d_{(104)}$ 应为3.036 Å。而在中原油田和珠江口番禺4-1-1井, 常常出现 $d_{(104)} = 3.02 \sim 3.00$  Å的情况, 这就是经常说的铁方解石或镁方解石。但是始终未见过 $d_{(104)} > 3.04$  Å的情况。我们把这类矿物统称为方解石类矿物。又如标准白云石的 $d_{(104)} = 2.886$  Å。它总是往 $d$ 增

大的方向偏离,  $d_{(104)}=2.89\sim 2.92\text{ \AA}$ 。这里包括了含铁白云石、铁白云石、高钙白云石(也有将其称为原白云石的)等情况。我们把它们统称为白云石类矿物。再如标准菱铁矿的  $d_{(104)}=2.791\text{ \AA}$ 。此值多数偏大, 在二连盆地白参1井, 也见到  $d_{(104)}=2.767\text{ \AA}$  的情况。对此, 笼统称其为菱铁矿, 不作细分。

菱镁矿很少见, 笔者只在新疆准噶尔盆地西北缘池表片岩中见到其与滑石共生, 可能是蛇纹岩碳酸盐化的产物。

碳酸盐矿物的上述变化特点一方面反映了地质条件的不同; 另一方面也反映了其晶体结构的特点, 为类质同象。此外, 还有同质多象现象, 这在  $\text{CaCO}_3$  存在方解石、文石和六方球方解石三种多形变体表现得十分清楚。

### 一、晶体结构简述

方解石、菱铁矿和菱镁矿属于同形结构。方解石的结构特征可归纳为以下三点: ①有一个基本结构单元即  $\text{CO}_3^{2-}$  络阴离子, 呈等边三角形, O原子在三个顶点, 而C原子位于中间, C—O距离为  $1.28\text{ \AA}$ , O—O距离为  $2.22\text{ \AA}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  中的C原子和O原子是刚性相连的, 具有很强的键强度。在方解石中, 其键强度近似等于Ca—O键强度的4倍。②沿着立方晶系NaCl晶胞的三次轴(对角线)压下, 将其中的  $\text{Cl}^-$  换成  $\text{CO}_3^{2-}$ , 将  $\text{Na}^+$  换成  $\text{Ca}^{2+}$  就是方解石的结构。于是很明显,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  是沿着三次轴作分层排列的。正是这种结构特点导致了当离子有效半径较小的  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  无序取代  $\text{Ca}^{2+}$  时使  $d_{(104)}$  往小的方向变化。(  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的有效半径分别为  $1.00\text{ \AA}$ 、 $0.78\text{ \AA}$  和  $0.72\text{ \AA}$  )。③方解石属于三方晶系, 但又可以用六方晶胞表示。在这里, 我们采用的晶体学数据和衍射指数都是对六方晶胞而言的。这一点很重要, 否则, 在阅读文献、解释谱图时均要出现混乱。

如果将上述方解石结构中  $\text{Ca}^{2+}$  层间断地换上  $\text{Mg}^{2+}$  层, 在  $C_6$  轴方向就形成  $\text{CO}_3^{2-}$  层— $\text{Mg}^{2+}$  层— $\text{CO}_3^{2-}$  层— $\text{Ca}^{2+}$  层的有序排列, 这就是白云石结构。至于铁白云石, 则可看成白云石有一半的

$\text{Mg}^{2+}$ 被 $\text{Fe}^{2+}$ 取代而形成的矿物。

## 二、标准谱图解释

既然方解石、菱铁矿和菱镁矿属于同形结构，因此，它们的谱图就有许多共同之处，主要有两方面：最强峰均为 $d_{(104)}$ ，主要衍射峰的强弱顺序也基本相同；有完全对应的 $(hkl)$ 反射。菱镁矿的 $(012)$ 和菱铁矿的 $(006)$ 反射均很弱，许多鉴定手册中未标出，我们已将它列于表4-12中。

但由于三种阳离子的有效半径存在差异，从而也导致了晶胞常数的差异。因此，相应的 $(hkl)$ 反射必然发生移动。例如，它们的 $d_{(104)}$ 分别为 $3.036 \text{ \AA}$ 、 $2.791 \text{ \AA}$ 和 $2.741 \text{ \AA}$ 。

白云石虽然也属于三方晶系，但由于其具有超结构，因此其对称性由以上三种碳酸盐的 $R\bar{3}m$ 降为 $R\bar{3}$ ，从而增加了谱图的复杂性。除了原有的 $(hkl)$ 反射外，还增加了由超结构引起的 $(003)$ 、 $(101)$ 、 $(015)$ 、 $(021)$ 和 $(107)$ 等反射。其中 $(003)$ 反射很弱，一般观察不到。Lippman F. (1970)指出，单晶衍射表明了它的存在。

表4-12列出了我们测定的四种碳酸盐矿物的衍射，并与Lippman F. 的数据进行了比较。由此可以看到，除了菱铁矿的 $d$ 值偏大外，其余则十分一致。

## 三、 $d_{(104)}$ 值变化举例及其解释

### 1. 方解石类

例1 样品采自胜利油田3-5-11井三块砂岩。

$d_{(104)}$ 值明显偏小。原子吸收方法给出主要阳离子的定量数据表明， $d$ 值偏小的原因在于晶格中有 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的缘故，见表4-13。

例2 样品采自中原油田明48井等五块泥岩。

其中三块各有两个 $d_{(104)}$ ，表明方解石和方解石类共生，见表4-14。

### 2. 白云石类

例1 样品采自柴达木盆地早2井钙质泥岩。

表4-12 常见碳酸盐矿物的衍射数据

hkl	方解石 <sup>①</sup>			菱铁矿 <sup>②</sup>			菱镁矿 <sup>③</sup>			白云石 <sup>④</sup>			
	测定		Lippmann	测定		Lippmann	测定		Lippmann	测定		Lippmann	
	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	
003											5.34	/	
101										4.03	VW	3	
012	3.86	W <sup>⑤</sup>	3.86	12	3.61	25	3.54	VW	3.54	/	3.70	W	5
104	3.034	VS	3.036	100	2.803	100	2.742	VS	2.741	100	2.885	VS	100
006	2.843	VW	2.844	3	2.562	2	2.504	W	2.503	17	2.669	W	100
015											2.537	W	8
110	2.494	W	2.495	14	2.351	13	2.317	VW	2.317	4	2.403	W	10
113	2.284	M	2.285	18	2.139	12	2.103	M	2.102	43	2.191	M	30

hh1	方解石①			菱铁矿②			菱镁矿③			白云石④						
	测定	Lippmann		测定	Lippmann		测定	Lippmann		测定	Lippmann					
	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>	d	I/I <sub>1</sub>				
021										2.064	VW	2.065	5			
202	2.094	M	2.095	18	1.969	12	1.963	30	1.939	W	1.938	12	2.015	M	2.015	15
107															2.005	15
024	1.927	W	1.928	5	1.801	4	1.785	15	1.770	VW	1.769	3	1.847	W	1.847	5
018	1.912	M	1.913	17	1.744	10	1.737	35	1.701	M	1.7002	34	1.804	M	1.804	20
116	1.875	M	1.876	17	1.730	13	1.730	44	1.701	M	1.7000	34	1.786	M	1.786	30
009													1.780	M	1.779	30

①样品采自新疆9571井, 泥岩、砂岩(?) 晶洞中, 1936~1940.2m;

②样品采自南海岛16-1-1井, 泥岩, 2468m;

③样品采自辽宁草河口, 矿产;

④样品采自玉门鸭西549井, 白云岩, 3431~3451m;

⑤VS表示非常强, S表示强, M表示中等, W表示弱, VW表示非常弱。

表4-13 方解石类 $d_{(104)}$ 变化情况

NO.	井 段 (m)	$d_{(104)}$ ( $\text{Å}$ )	阳离子含量(%)			
			$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$
1	1853.6	3.035 3.028	13.69	0.24	0.43	0.08
2	1869.8	3.022	16.41	0.34	0.32	0.185
3	1912.5	3.017	12.84	0.65	0.19	0.077

表4-14 中原油田方解石类 $d_{(104)}$ 变化情况

井号	卫20井	文140井	明 48 井		
井段 (m)	2428~ 2425.5	3130~ 3144.15	2071~2080	2105~2110	2153~2180
$d_{(104)}$	3.031 3.005	3.031 3.003	3.015	3.021	3.029 3.002
说明	峰重叠		峰重叠		

许多样品同时出现 $d_{(104)} = 2.886 \text{ \AA}$ 与 $d_{(104)} \cong 2.91 \text{ \AA}$ 的重叠峰,用HCl处理后全部消失,这进一步证实了白云石与白云石类共生的事实,见表4-15。

例2 样品采自中原油田文248井,56块砂岩,3000~3376m。

每块样品都有白云石类矿物, $d_{(104)} = 2.906 \sim 2.918 \text{ \AA}$ 。岩矿薄片鉴定表明均为铁白云石。但从衍射分析结果看,应是 $\text{Fe}/\text{Mg} > 1$ 的铁白云石。因为当 $\text{Fe}/\text{Mg} = 1$ 时, $d_{(104)} \cong 2.899 \text{ \AA}$ 。

白云石类矿物的 $d_{(104)} \geq 2.89 \text{ \AA}$ 的原因是 $\text{Mg}^{2+}$ 层中有一定

表4-15 早2井的白云石和白云石类的 $d_{(104)}$ 

NO.	井 段 (m)	$d_{(104)}$	
		白 云 石	白云石类
1	1086	2.885	2.905
2	1318	2.885	2.922
3	1500	2.886	2.914
4	1710	2.886	2.907
5	1780	2.887	2.909
6	2382	2.887	2.911

数量的 $\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Fe}^{2+}$ 。这里有几种情况：当 $\text{Mg}^{2+}$ 层出现了一定量的 $\text{Ca}^{2+}$ 时，即为高钙白云石；当 $\text{Mg}^{2+}$ 层出现了一定量的 $\text{Fe}^{2+}$ 时，就是含铁白云石或铁白云石；白云石和白云石类共生，两个峰互相重叠。因此，在解释谱图时就不能简单地把 $d_{(104)} \geq 2.90 \text{ \AA}$ 全部定为铁白云石，这一点要注意。

#### 四、文石和六方球方解石

##### 1. 文石

属于正交晶系， $a_0 = 4.96 \text{ \AA}$ ， $b_0 = 7.97 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 5.74 \text{ \AA}$ 。在文石中， $\text{Ca}^{2+}$ 有效半径为 $1.18 \text{ \AA}$ 。既然文石和方解石的化学成分完全相同，而前者的对称性比后者低，因此，文石的谱图比方解石的谱图来得复杂是理所当然的。其最强峰是 $d_{(111)} = 3.40 \text{ \AA}$ ，详细数据见表2-2。

文石在 $400^\circ\text{C}$ 时会转变为方解石。正是利用文石这一性质我们才进一步确定了中原油田沙河街组有文石存在。本书提到的早2井第四系钙质泥岩中也有少量文石存在。

##### 2. 六方球方解石

属于六方晶系，在自然界极少产出。我们在分析岭35-1-1井（1076m）和乌26-4-1井（1025~1035m）的岩屑样品时均见到

这种矿物，它与方解石共生。峰较宽，其半高宽约为 $0.4^\circ$ 。表4-16是岭35-1-1井六方球方解石的衍射数据，与Meyer H.J (1969)的数据相当吻合。用HCl处理后，反应剧烈，相应的峰全部消失。

碳酸盐矿物的X射线鉴定见表4-17。

表4-16 南海六方球方解石衍射数据

<i>hkl</i>	35-1-1井		Meyer (1969) ①	
	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> <sub>1</sub>
004	4.26	14	4.23	21
110	3.58	62	3.57	57
112	3.30	100	3.30	100
114 203	2.739	98	2.73	94
211	2.330	8	2.32	6
205	2.290	20②	2.29	2
116	2.222	7	2.22	6
213			2.16	4
008			2.117	15
300	2.065	52	2.065	62
304	1.858	22	1.858	26
118	1.829	43	1.823	72

① 见Lippman F., "Sedimentary Carbonate Minerals", 1973.

② 与石英峰重叠。

表4-17 碳酸盐矿物X射线鉴定表

序号	矿物名称	化学式	晶系	特征峰	说明
1	方解石 (Calcite)	CaCO <sub>3</sub>	三方	$d(104) = 3.036\text{Å}$	$d(104) = 3.03 \sim 3.04\text{Å}$ 均可
2	方解石类 含铁方解石 铁方解石 镁方解石		三方		是个类质同象问题, 可看成是方解石晶体内的Ca <sup>2+</sup> 被Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> 无序取代而成的。由于Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> 半径均比Ca <sup>2+</sup> 的小, 所以 $d(104)$ 均要减小, 一般是3.03~3.00Å。
3	菱铁矿 (Siderite)	FeCO <sub>3</sub>	三方	$d(104) = 2.791\text{Å}$	存在含Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> 问题
4	菱镁矿 (Magnesite)	MgCO <sub>3</sub>	三方	$d(104) = 2.741\text{Å}$	
5	白云石 (Dolomite)	(CaMg)CO <sub>3</sub>	三方	$d(104) = 2.886\text{Å}$	
6	白云石类 含铁白云石 铁白云石 原白云石		三方		也是个类质同象问题, 但 $d$ 值都要大于白云石的2.866Å, 要完全区分三者, 需应用别的分析手段, 方解石类矿物也如此

续表

序号	矿物名称	化学式	晶系	特征峰	说明
7	文石(Aragonite)	$\text{CaCO}_3$	正交	$d(111) = 3.40(100)$ , $d(021) = 3.273(50)$ , $d(221) = 1.977(70)$	经400°C加热转变为方解石
8	六方球方解石(Vaterite)	$\text{CaCO}_3$	六方	$d(112) = 3.30(100)$ , $d(114) = 2.73(95)$ , $d(200) = 2.085(60)$	极少见
9	片钠铝石(Dawsonite)	$\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	正交	$d(110) = 5.67(100)$ , $d(211) = 2.784(90)$ , $d(040) = 2.601$	

## 第五节 谱图解释注意事项

在本章和前一章，我们介绍了三大类自生矿物和三个序列粘土矿物的谱图解释问题。下面，我们简要地说明一下在谱图解释中应注意的若干问题，这对于一个初学者来说是十分重要的。

### 一、应注意样品经过什么样的处理、制样方法及实验条件

对于粘土矿物，这点显得特别重要。我们曾分析了华北油田宁47井的一块泥岩样品（2689m），用乙二醇饱和之后，其 $17\text{Å}$ 的 $V/P$ 值为0.65，这意味着混层比 $\%S=82\%$ ；当用 $K^+$ 交换后又用乙二醇饱和， $V/P$ 值减少到0.06，这相当于 $\%S$ 降到43%。若未注明 $K^+$ 处理这个条件，就难以解释上述现象。这属于无序混层I/S的情况。对于有序混层I/S，经 $K^+$ 饱和后又经乙二醇处理，主峰 $d$ 值收缩，双峰发生了移动，这也相当于混层比在减少，图4-2表明了这种情况。在研究粘土稳定剂时，会经常遇到这类问题。比如，Ca-型蒙皂石在经多核羟基铝处理后， $d_{(001)}\cong 19.5\text{Å}$ ；再经NaCl和KCl处理，此值保持恒定。有些有机阳离子聚合物能使蒙皂石保持原有的 $d_{(001)}$ 值，即使在水中浸泡24小时乃至更长时间，晶格亦不膨胀。这说明这种有机阳离子聚合物具有很好的抑制水化膨胀的性能。所有这些事先若不清楚，谱图解释也无法进行。

此外，在进行含水矿物的衍射分析时，要特别注意室内相对湿度的变化，否则，谱图解释就会出现差错。比如，由Na-型和Ca-型蒙皂石组成的过渡型膨润土在 $R\cdot H\cong 50\%$ 下的谱图与纯Na-型蒙皂石在 $R\cdot H\cong 70\%$ 下的谱图就十分相似。在 $2\theta=5.8\sim 7^\circ$ 范围中都有一个宽的峰，有时是两个互相重叠的峰，同时都有 $6.3\text{Å}$ 和 $5.1\text{Å}$ 弱峰。若事先不知道测试时的湿度，很容易把二者搞混了。

### 二、注意峰形及其变化

在第一章讲到峰形函数 $I(2\theta)$ 时，我们已经指出了它的重要性。图3-8是4块泥岩样品纵向变化情况的谱图，前3块的 $17\text{Å}$ 峰

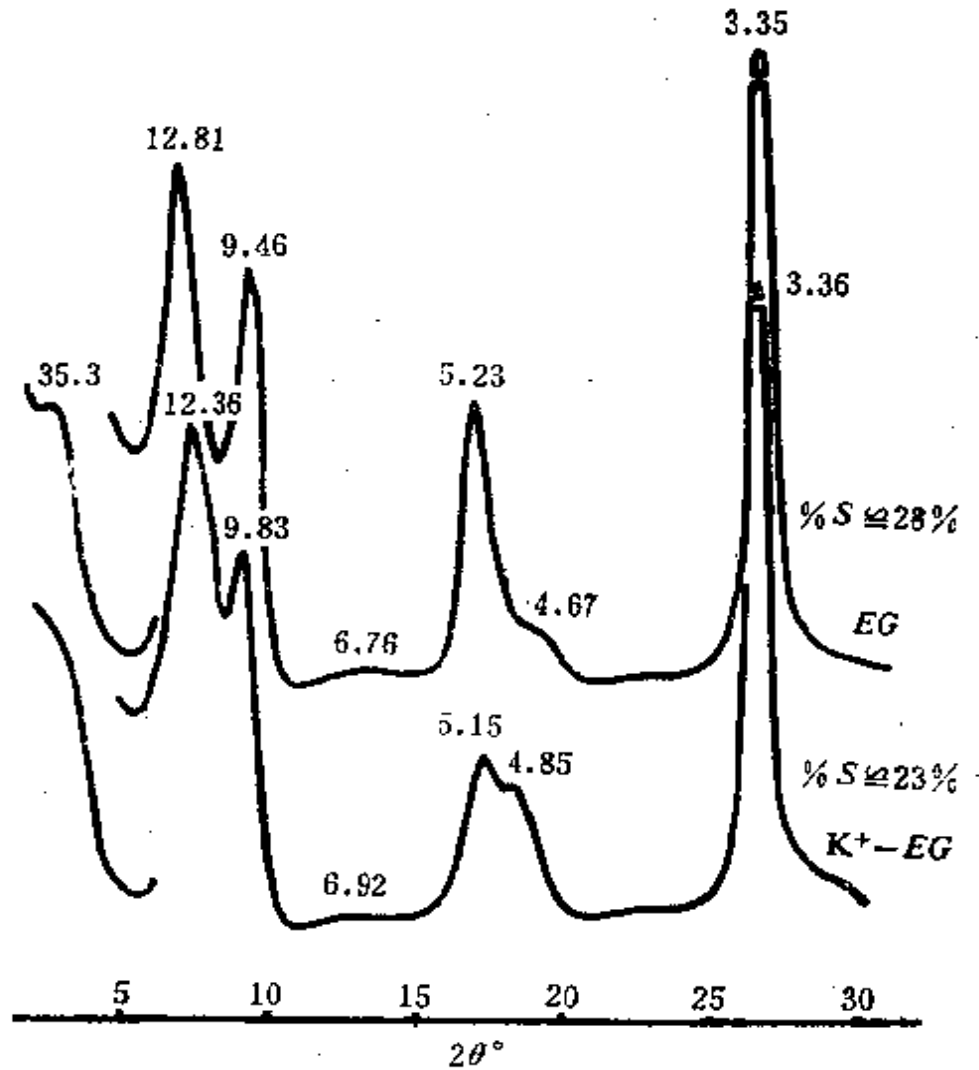


图4-2 有序混层I/S经K<sup>+</sup>饱和后的变化(二连盆地哈5井泥岩  
1771.83~1777.13m)

形越来越不对称,混层比分别为67%、49%和43%,这反映了蒙皂石向伊利石转化过程中出现的混层I/S中的膨胀层在逐渐减少。其地质意义就是成岩作用在加强。

一般说来,粘土矿物尤其是混层I/S的峰比较漫散,而许多非粘土矿物,尤其是沸石矿物、盐类矿物以及长石类矿物的峰都比较尖锐。单一的碳酸盐矿物的峰也是比较尖锐的,但当出现多层次交代现象时,例如中间是白云石,外面是含铁白云石,再外面是铁白云石时,其主峰显得十分宽,这是因为它们的 $d_{(104)}$ 十分接近的缘故。此时仪器给出的 $d$ 值只有平均的意义,我们不

能以此值来确定究竟是什么矿物。

### 三、要注意矿物的地质产状和共生组合规律

矿物是地壳中的化学元素在各种地质作用下具有一定化学组成和物理性质的均质体，因此，它们有自己的产出和共生组合规律。了解了这一点，一方面可指导鉴定工作，另一方面也可以用来检查鉴定结果。例如京津地区曹8井一块样品(3903~3912m)，用X射线方法很快分析出有透辉石和符山石，但谱图中明显地存在着2.65 Å和其它一些未能解释的弱峰，根据上述这种矿物可与石榴子石系矿物能共生的规律，查得了钙铝榴石的衍射数据，与实际谱图上的2.65 Å等一组峰十分吻合，从而确定了钙铝榴石的存在。再如山西甸下红土样品(离地表5~6m)，其中含多水高岭石是知道的。问题在于杂质矿物，这是送样人最关心的，以便采取相应的分离措施。我们查得其谱图与JCPDS14-130卡片相当一致，是钠明矾石。显然，这个鉴定结果是正确的，因为上述两种矿物是经常共生的。这种例子很多，如在准噶尔盆地西北缘地表片岩中，滑石和菱镁矿共生；新疆彩参1井玄武岩晶洞中，浊沸石、辉沸石和片沸石共生；膨润土中蒙皂石与 $\alpha$ -方英石共生。

### 四、对标准图版时要注意的问题

①  $d$ 值与  $I$ 值相比较， $d$ 值是主要的，但又不能忽视  $I$ 值。强度数据  $I$ 有时成为区分两种相近矿物的主要依据。方沸石和铯榴石的鉴定就是典型的例子(详见本章沸石部分)。当高岭石向地开石转化时，其底面反射也显得特别强。如果忽视了这一点就忽视了矿物本身已发生的变化，这样的鉴定工作不能算是成功的。

② 对于高级晶系，一般能对上三个峰就可以了。但对于其它晶系，尤其是低级晶级，则需对上八个峰，但如该矿物具有特殊性质，则不需要那么多峰。比如，石膏和硬石膏，斜发沸石和片沸石，粘土矿物等，都属于这种情况。

③ 同一种矿物可能存在多种图版。在鉴定新疆辉沸石时就遇到过这样的问题，已发表的图版很多，但我们的数据与它们吻合

得都不好。最后查到日本辉沸石数据。再根据该矿物具有的相变性质，最后才定名为辉沸石。矿物的复杂性在这个问题上体现得十分清楚。因此，在讨论某一矿物时，一定要注明其产地、产状和年代。

④不同矿物（或化合物）具有相近图版的问题。在分离干酪根时会出现一种附产物，其衍射数据与JCPDS24-45卡片比较一致，是化合物 $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$ 。从该卡片给出的说明来看，它是在 $\text{MgCl}_2$ ， $\text{AlCl}_3$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中加入HF后析出的，与干酪根处理过程有点相似。但附产物存在氮元素是不合理的。我们又查到氟钠镁铝石的卡片JCPDS18-1085，与干酪根附产物的数据也相当一致。显然，定名为氟钠镁铝石才是合理的，因为它不含氮元素。在这种情况下，元素信息显得十分重要。

#### 五、要注意峰之间的整数倍关系

在二连盆地哈301井凝灰岩中有一种混层I/S，在N片上，有 $d=28.05\text{Å}$ 峰，此外还有 $12.36\text{Å}$ ， $9\text{Å}$ 和 $5.08\text{Å}$ 等峰；在EG片上，有 $29.25\text{Å}$ ， $13.35\text{Å}$ ， $9.36\text{Å}$ 和 $5.31\text{Å}$ 。无论在N片上还是在EG片上，底面反射均不成整数比，见图4-3。此时要特别注意不要误认为是累脱石。因为后者 $d_{(001)}=25\text{Å}$ （N）与 $d_{(001)}=27\text{Å}$ （EG），而且底面反射成整数比，即 $d_{(001)}=d_{(001)}/l$ 。按Regnolds的意见，上述矿物叫作完全有序的混层I/S（Fully Ordered Interstratification I/S），其混层比由 $9.36\text{Å}$ 与 $5.31\text{Å}$ 来确定，约为35%。

综上所述，X射线谱图的解释是个比较复杂的问题。作为一个X射线衍射分析工作者，除了应充分掌握本方法的基本理论和实验技能之外，还应努力掌握矿物学，地质学等多方面的知识。此外，还应多分析样品，积累经验。这样才能对矿物作出快速准确的鉴定。

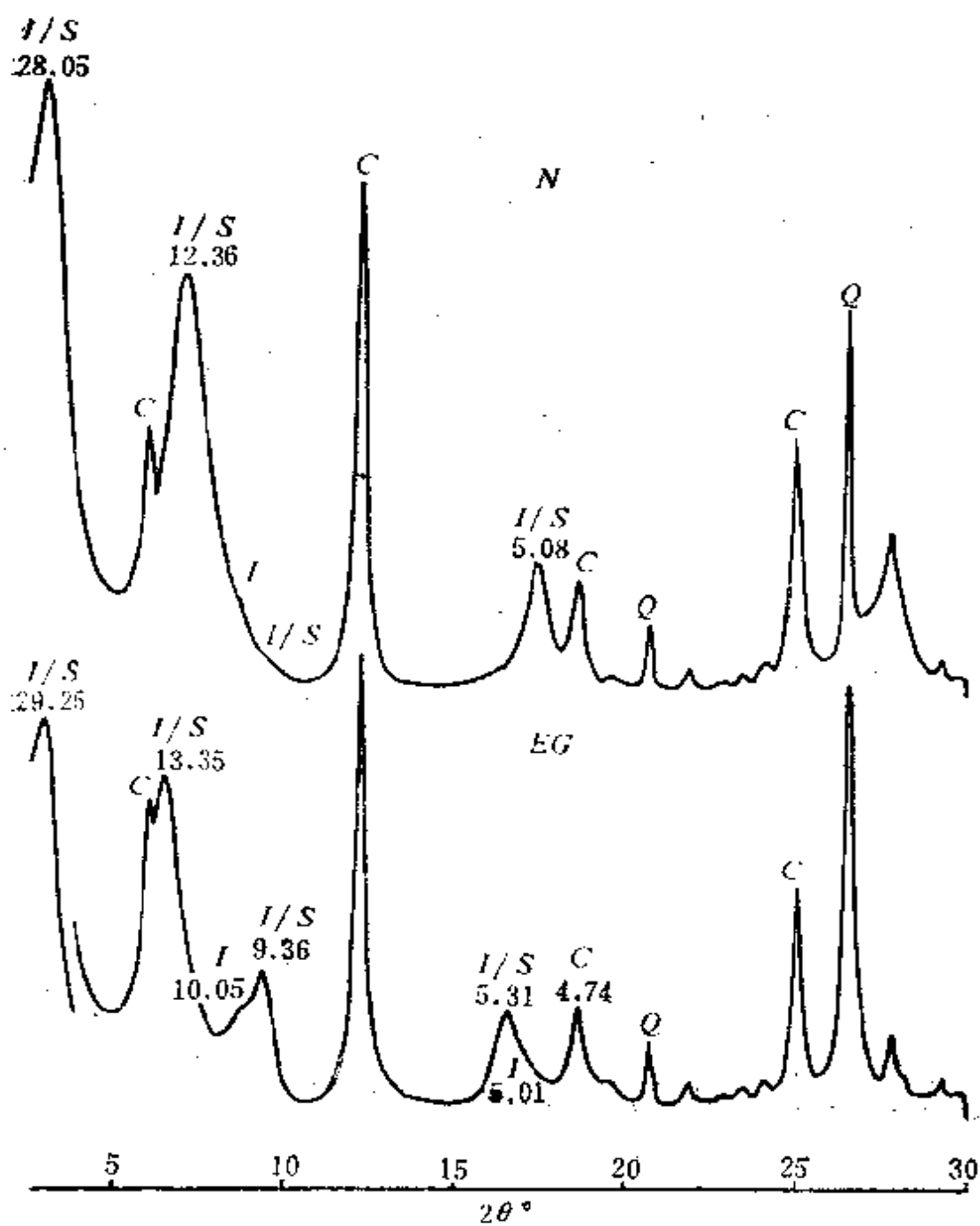


图4-3 完全有序混层I/S的谱图（二连盆地哈301井，  
凝灰岩，1815.53m）

## 第五章 全岩X射线定量分析

这里讲的全岩X射线定量分析主要是针对泥、页岩和斑脱岩（即膨润土）而言的，其分析方法是一样的，但测定的对象不同。前者只是测定非粘土矿物的绝对含量，而后者则是直接测定蒙脱石在膨润土中的绝对含量。

泥、页岩的主要矿物成分是粘土矿物，这使得用电子显微镜和偏光显微镜去研究泥、页岩就产生了困难。因此，X射线方法就成为研究这类岩石的最重要手段。

泥、页岩的X射线定量分析有以下几方面的意义：

1. 配合粘土矿物的相对定量分析及非晶态物质的定量测定，估算各种粘土矿物的绝对含量，从而为钻井工程选择最佳泥浆设计方案提供依据。有些非粘土矿物，如石盐、方解石的存在对泥浆性能也会产生影响。

2. 泥、页岩的准确定名，如石灰岩、白云质泥岩、粉砂质泥岩等，只有测定了方解石、白云石和石英的含量之后才能最后确定。

3. 研究某些非粘土矿物的纵向与横向变化规律，为成岩作用和沉积环境研究提供一些依据。

4. 研究砂岩中的微粒对岩芯渗透率的影响。

本章重点叙述全岩X射线定量分析技术中的若干问题及分析工艺流程。在此基础上列举一些实际例子来说明本方法的应用情况。最后对膨润土定量分析中的一些特殊问题也作了简要说明。

### 第一节 泥、页岩全岩X射线定量分析

我们已经讲过，在全岩X射线定量分析中，采用以刚玉为冲

洗剂的基体冲洗法，其工作方程由  $X_i = \frac{1}{K_i} \cdot \frac{I_i}{I_s}$  确定。要特别强调的是该公式仅适用于待测样品与刚玉之比等于1（重量比）的情况。通过对2000多块样品分析表明，此法具有简单、实用的优点，十分适用于常规的大批量样品的X射线分析。

我们知道，每种矿物的参比强度 $K$ 是必须事先测定好的，这就要求有标样。与粘土矿物一样，我们是不可能从实际样品中分离出每种非粘土矿物的标样的，例如纯的方解石，纯的菱铁矿，纯的食盐等。事实上即使能做到这一点，对于大量的常规分析也不适用。但是，由于非粘土矿物本身结晶度一般都比较高，而且 $d$ 值变化不大就近似地认为是属于同一种矿物，并具有近似相等的 $K$ 值。这是建立全岩X射线定量分析方法的基本前提。我们认为，应该更多地注意数据本身的平行性，而不应该过份地要求难以达到的精度。解决平行性问题的关键是样品的粒度和制样方法。

### 一、粉末样品粒度的确定

在X射线定量分析中，对样品的粒度要求较为严格。

在强度 $I_i$ 测量中，只有使样品接受X射线照射的体积中，晶粒的取向完全视为无序时，才能保证数据的重复性。要满足“完全无序”这一条件，首先就必须要求样品在接受X射线照射的体积中有足够多的晶粒数目。因此晶粒尺寸就需要足够的细小。

实验表明，对于石英的 $d_{(101)}$ 峰而言，当粒度为5~50 $\mu\text{m}$ 时，其十次制样测量的 $I_{(101)}$ 的变动系数为10%；当粒度为5~15 $\mu\text{m}$ ，其变动系数降到2%。因此，粉末样品的粒度不能太粗，否则强度测量的重复性就得不到很好的保证。

细粒度的粉末样品总是通过充分破碎及研磨后得到的，在这个过程中，晶体会形成嵌镶结构，从而避免了消光现象。同时，只有足够细的晶粒，才能保证各相之间充分混合均匀，从而尽量避免了微吸收效应。

美国劳伦斯放射实验室在“通过X射线衍射进行岩石定量分

析”的报告中指出，样品经过研磨，当其粒度小于 $40\mu\text{m}$ 时，其产生的微吸收和消光现象给强度带来的影响可以减小到忽略的程度。

鉴于上述两种原因，并考虑到实际分析工作中的具体情况，确定在泥、页岩X射线定量分析中所有样品的粒度为 $30\mu\text{m}$ 是适宜的。这一点靠充分破碎，研磨之后通过500目分样筛加以保证。对于所用的参考物质（刚玉）亦如此。

## 二、制样方法

应用日本Rigaku株式会社生产的X射线衍射仪时，其样品是垂直放置的。因此，简单适用的制样方法是压片法，即把粉末样品均匀放入铝样品架的窗口中用一定的压力使之成型。

这种方法的直接后果是使样品产生择优取向，由此而引起的强度测量误差往往比粒度大小所产生的误差更为严重，这种择优取向与矿物本身的结晶习性有关。如片沸石、石膏等矿物就明显地存在这个问题，而且随着压力增大，择优取向越严重。

因此，对于类似石膏一类的样品，用普通手压方式制样，由于压力大小很难控制得相同，使得强度的重复性变得很差。为了减小择优取向的影响，粉末衍射标准委员会(JCPDS)则采用美国国家标准局(NBS)1971年提出的侧装法作为统一的制样方法。这种方法固然可以避免或减小择优取向，但作为大批量的常规X射线分析，具有一定的困难，而且这种方法本身也存在样品固定不牢固的缺点。

实验表明，采用图4-1所示的“固定压片法”可以得到比较满意的效果。因为只要每次压样时压力是相同的，那么就可以把样品的择优取向控制在相同的程度。表5-1为两种压片方法对方解石 $d_{(104)}$ 强度测量的比较。可以看出，固定压片法的重复性比普通手压法的重复性要好得多。

## 三、参考物质的选择及制备

参考物质是测定矿物 $K_i$ 值时用的材料。要求必须稳定、纯净、无毒、均匀、容易制备、重复性好，并容易制得较细的粒

表 5-1 两种制样方法强度测量重复性比较  
(方解石 $d_{(104)}$ 峰)

序 号	普通手压法		固定压片法	
	$I_{(104)}$	说 明	$I_{(104)}$	说 明
1	12601	$\bar{I}_{(104)}^{\text{①}}=12921$	25926	$\bar{I}_{(104)}=26312$
2	11669	标准偏差: 1143	27584	标准偏差: 743
3	12551	变动系数: 8.8%	26744	变动系数: 2.8%
4	14501		26140	
5	12951		25973	
6	11704		25499	
7	12482			
8	14757			
9	13606			

① $\bar{I}_{(104)}$ 表示平均值。

度。此外,还要求其衍射线较均匀地分布在 $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$ (Cu- $K\alpha$ )范围之内,衍射线不多,强度相近,峰形不明显宽化,没有取向影响。

目前已发表的近500种矿物的 $K_i$ 值,都是以刚玉( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )为标准参考物质,并按1:1重量比例与标样混合,直接用衍射仪测定的。

结合常见非粘土矿物衍射线的分布情况,选用刚玉作参考物质是合适的。

刚玉的制备比较简单,将北京化工厂生产的分析纯氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )在 $1250^\circ\text{C}$ 条件下加热2小时,待自然冷却至室温后再充分研磨,最后过500目分样筛即可。

实验表明,按上述方法制得的刚玉主要衍射线的重复性是很

好的，并与JCPDS卡片10-173十分吻合。其最强峰 $d=2.085\text{Å}$ 的五次测量平均值 $\bar{I}_{2.085\text{Å}}$ 为13847，变动系数仅为1.3%。半高宽为 $0.19\sim 0.20^\circ$ 说明结晶度也很高。详况见表5-2。

表 5-2 刚玉主要衍射峰强度重复性测量结果

序号	相对强度 ( $\times 100$ )	$I_{2.55\text{Å}} /$ $I_{2.085\text{Å}}$	$I_{2.379\text{Å}} /$ $I_{2.085\text{Å}}$	$I_{1.74\text{Å}} /$ $I_{2.085\text{Å}}$	$I_{1.602\text{Å}} /$ $I_{2.085\text{Å}}$
	1	92.5	40.1	43.9	85.0
2	93.2	40.2	44	83.6	
3	94.4	40.5	43.7	84.9	
4	94.3	39.6	42.8	82.3	
5	93.8	39.8	43.9	83.4	
平均值	93.6	40.0	43.7	83.8	
标准偏差	0.8	0.4	0.5	1.1	
变动系数(%)	0.9	0.9	1.2	1.4	
JCPDS 10-173 相对强度	90	40	45	80	

#### 四、几种非粘土矿物的K值测定结果

上机测试之前，要采用酒精混样的方法将标样与刚玉充分混匀。当标样与刚玉的粒度充分细小之后，混样均匀是避免微吸收效应的最主要措施。

对于非粘土矿物定量分析而言，采用步进扫描、X-Y描绘仪记录X射线谱图是十分方便的，因该仪器会自动打印出 $2\theta$ 、 $d$ 、强度 $I$ 和半高宽数值。这里的强度 $I$ 是按峰高计算的。步长为 $0.01^\circ$  ( $2\theta$ )，预置时间为 $0.2\text{s}$ ，角跨距 (Angle Zoom) 为 $1(9.5\text{mm}/1^\circ)$ ， $D.S.=S.S=1^\circ$ ， $RS=0.3\text{mm}$ ， $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射。

几种常见非粘土矿物的K值测量结果如表5-3所示。为了得到较为可信的K值数据，这里采用了多次制样测量然后取平均值的方法。对于无水芒硝，还测定了三个强峰的K值，这三个K值之间的比值与表4-9中相应峰的强度比值基本上是一致的。

为了检验该方法的精度，曾对南海乌16-1-1井一块富含菱铁矿的泥岩样品（2640m）进行了全岩分析，其中石英、高岭石、伊利石的含量分别为5.30%、20.66%和5.76%，于是菱铁矿的含量为66.28%。对于这块样品，曾用原子吸收法测量出铁的含量，然后换算出菱铁矿的含量，其结果是62.82%。由此可见，两种方法测定的结果是相当接近的，详见表5-4。

表 5-3 几种非粘土矿物K值测量结果

矿物名称	石英	钠长石	方解石	菱铁矿	白云石	方沸石	黄铁矿	无水芒硝	
测试峰	2θ(°)	28.6	27.9	29.4	32.1	31.05	25.98	33.05	32.2
	d(Å)	3.35	3.20	3.04	2.79	2.88	3.43	2.71	2.78
K	4.98	2.73	4.38	2.01	2.64	2.39	1.63	1.10	

表 5-4 X射线方法和原子吸收法测量结果比较

X射线方法（11次制样测量）（%）				原子吸收法测菱铁矿（%）
石英	高岭石	伊利石	菱铁矿（计算）	
5.30 (4.80~6.10)	22.66 (20.85~24.05)	5.76 (4.34~7.68)	66.28	62.82

注：括弧内的数据是范围值，括弧外的是平均值。

## 五、工艺流程

见图5-1，对此作如下说明。

①图中有两个“上机分析”。第一次是不加刚玉的，样品量

约为400mg，其目的在于作定性分析。此时峰的强度约为加刚玉之后相应峰强度的1.6倍，因此对定性分析十分有利。

②在谱图解释时要特别注意下列问题：

方解石有2.095 Å峰，当含量较多，此峰对刚玉的2.085 Å会有干扰，故计算时要加以修正；

钾长石有2.90 Å反射，不能把它误认为是白云石类矿物的(104)反射；

若样品中有硬石膏存在，它的3.50 Å将与刚玉的3.48 Å重叠，在这种情况下，应改用金红石作参考物质。

赤铁矿和黄铁矿的主特征峰十分接近(~2.70 Å)，在含量不多时，二者难以区分，此时可用热HCl处理。经处理后，若2.70 Å仍然存在，说明是黄铁矿，否则就是赤铁矿。同时也可根据颜色作初步判断，因为赤铁矿是褐红色的。

③第二次上机分析的样品是加了刚玉的，总样品量也是400mg，待测样与刚玉各占一半。仍然采用酒精湿法混样，而且要混合十分均匀。

④所有实验条件与K值测定时的条件相同。

⑤这里所建立的定量分析方法主要用于泥、页岩。但当偏光显微镜在区分泥晶灰岩和白云岩发生困难时，用本方法会收到很满意的效果。如对登封嵩山两块碳酸盐岩样品，原定名为准同生白云岩。X射线定量分析表明，其中一块含方解石60%，含白云岩12%，故应为石灰岩；另一块含方解石量高达87%，不含白云岩，更应定名为石灰岩。对于主矿物为可溶性盐类矿物的蒸发岩样品，是无法制备薄片的，因此就无法用薄片鉴定的方法来确定岩性。在这种情况下，X射线方法显得十分有效。例如青海狮20井，在3458~3467m井段，X射线定量分析表明含石盐65%，故应是盐岩；在3723~3729m井段，无水芒硝含量高达83%，应属于无水芒硝岩。

⑥在一般情况下，对某一矿物进行定量分析，采用其最强峰进行测量就可以了。但是，如果要得到最准确的数据，可采用以

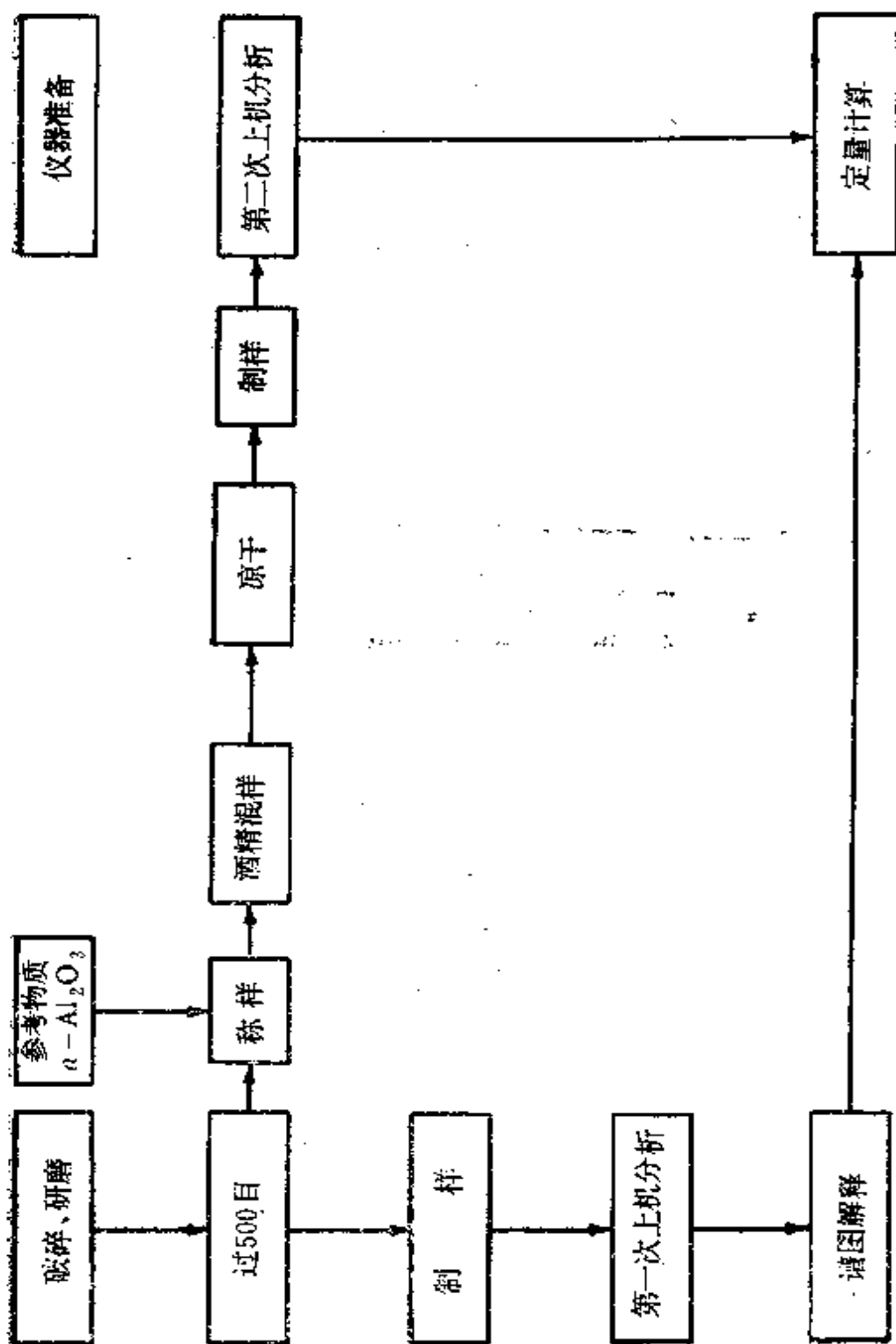


图 5-1 泥、页岩X射线定量分析工艺流程框图

下两种办法。其一是采用几个峰作为测试峰，应预先测定的相应的 $K$ 值进行定量计算。例如对狮20井18号样品，就采用了 $d=4.66\text{Å}$ ， $d=2.78\text{Å}$ 和 $d=2.645\text{Å}$ 三个峰对无水芒硝进行定量分析，其计算结果分别为58%，58%和59%。这一方面说明了无水芒硝没有择优取向问题，另一方面也说明计算结果是十分可信的。其二是多次制样测量，然后取其平均值，正象测参比强度 $K$ 时所做的那样。

⑦有时会遇到非粘土矿物种类多，许多测试峰相互重叠等复杂情况。如中原油田濮63井灰色页岩（2389.5m）样品就属于此类。这里有文石、黄铁矿、方沸石、方解石、石盐、石英和纳长石七种非粘土矿物。其中对后4种定量分析并不困难，而方沸石含量较多，可选择第一个峰（ $5.61\text{Å}$ ）作为定量测试峰，问题在于黄铁矿和文石。谱图上有 $3.13\text{Å}$ 弱峰，预示着有黄铁矿，但其主峰 $d_{(200)}=2.71\text{Å}$ 与文石的 $d_{(012)}$ 完全重叠了，一时难以判断。而文石本身的主强峰 $d_{(111)}=3.40\text{Å}$ 与方沸石的主强峰 $d=3.43\text{Å}$ 也严重重叠了。在这种情况下，最好的办法是应用化学分析的方法对所有的碳酸盐矿物（文石和方解石）进行定量分析。既然方解石已用X射线方法求出，那末，文石的含量也就知道了。最后再用X射线方法对去掉碳酸盐矿物的样品（黄铁矿）再进行一次分析。这个例子清楚地表明，在某些情况下，X射线方法应与其它方法相配合，无论定性和定量分析都如此。

⑧我们已经把基体冲洗法应用于石灰岩、白云岩和蒸发岩，实际上也可用于凝灰岩。如新疆9571井一块样品（1944.33~1948.50m），薄片鉴定为凝灰岩，X射线定量分析表明含有22%的方解石，因此原岩可定为沸石化的凝灰岩，表明火山灰在碱性条件下已发生了部分蚀变。又如二连盆地呼参1井（667m）的一块凝灰岩，镜下观察表明它发生了蚀变。X射线分析表明，其中含方沸石35%，方解石50%。这就定量地描述了这块凝灰岩的蚀变程度。

基体冲洗法之所以能应用于以上岩性样品，首先是因为该方

法本身与岩性无关，其次是这些样品经破碎及研磨后均容易制成 $<30\mu\text{m}$ 的粉末，并且与泥、页岩一样容易压片成形。这里一直未涉及到砂岩问题，其原因是对砂岩中各种非粘土矿物的分析，一般可用薄片鉴定的方法加以解决，既迅速又能揭示矿物的产状；砂岩破碎研磨成小于 $30\mu\text{m}$ 粉末是十分困难的，即使能做到这一点，压片成形也有问题，特别是含胶接物很少的砂岩。

在研究油层保护工作中，十分需要了解砂岩中泥质总量的数据，其目的在于结合粘土矿物的相对定量来求出每种粘土矿物的绝对含量。由于这类岩石中泥质含量很少（不多于10%，有时只有1~2%）在全岩X射线定量分析累积误差范围之内，因此不能用X射线方法加以解决。正确的技术途径只能是通过制备悬浮液来提净其中的泥质。然后用X射线方法求出各种非粘土矿物的相对含量，再换算成绝对含量。现举南阳油田J210井一块砂岩样品为例来说明这个问题。用提取悬浮液的方法求得 $<5\mu\text{m}$ 的泥质总量为3.21%，于是非粘土矿物总量即为96.79%（不考虑非晶态物质）。应用绝热方程测得各种非粘土矿物相对含量为石英：钾长石：钠长石：方解石：铁白云石=36.8:3.4:44.9:0.5:14.4，于是它们的绝对含量分别为35.62%，3.29%，43.46%，0.48%和13.94%。

⑨同一块样品，有时既要分析粘土矿物，又要分析非粘土矿物。在这种情况下，正确的分析顺序应该是先做全岩分析，后做粘土矿物分析。这是因为通过全岩分析可知道样品中是否含有可溶性的盐类矿物和各种碳酸盐矿物，这对于指导粘土分离具有重要意义。

## 第二节 应用举例

实际上我们在前面已经谈到全岩X射线定量分析的应用问题，例如，确定泥晶灰岩、泥晶白云岩和某些蒸发岩的岩性，定量说明一些凝灰岩的沸石化程度等。下面将举一些例子说明全岩X射线定量分析在石油地质和油藏工程中的应用情况。

例1 对东濮拗陷不同沉积环境的30块泥岩样品进行了分析, 结果表明碳酸盐和硫酸盐矿物总含量与沉积环境之间有一定的对应关系, 并与稀土元素丰度之间有负相关关系(详见表5-5)。从表中可看出, 在淤塞湖平原, 上述两类非粘土矿物含量最高, 平均值达45%, 此时稀土元素丰度最低, 仅有60PPM; 而在浅滩和泛滥平原, 碳酸盐和硫酸盐矿物最少, 平均值仅有7.3%, 而此时的稀土元素丰度最高, 达250PPM。对于三角洲前缘和前三角洲—深湖环境, 情况则处于前二者之间。非粘土矿物含量的增加意味着粘土矿物的减少, 而稀土元素的含量与粘土矿物对之吸附密切相关, 因此, 上述定量分析结果是符合道理的。Ca元素是富集在碳酸盐与硫酸盐当中的, 因此它的丰度是随着这两类非粘土矿物的增加而增加的。

表 5-5 东濮拗陷不同沉积环境中非粘土矿物含量  
与Ca、稀土元素之间的关系

沉积环境	样品数	Ca (%)	稀土 (PPm)	硫酸盐和碳酸盐(%)
三角洲前缘	11		228(187.2~252)	11(5~15)
前三角洲— 深湖	8		183(145.9~212.9)	17.8(9~28)
浅滩	4		249(230~264.9)	7.3(8)
泛滥平原	5	3.4(1.52~4.6)	250(217.7~252)	7.2(3~10)
淤塞性湖泊	2	24.1(23.6~24.6)	60(43.5~74.6)	45(31~59)

注: 括号内数据为区间值, 括号外数据为平均值。

由石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院地质研究所薛淑浩提供

例2 蒙皂石向伊利石转化需要富钾环境, 而钾长石的崩解是钾的重要来源。对京津地区曹5井的7块泥岩衍射分析很能说明这个问题。在2810~2820m井段, 已出现有序混层I/S(%)=35%), 此时泥岩中还有3%的钾长石; 而在3150~4450m井段, 混层I/S的混层比在25~20%, 此时钾长石完全消失了。蒙

皂石向伊利石转化过程中，有 $Fe^{3+}$ 释出，它可能交代白云石中的部分 $Mg^{2+}$ 从而形成含铁的白云石或铁白云石。曹5井的2130~3160m井段，有标准的 $d_{(104)}=2.885\text{ \AA}$ 的白云石存在；而在3660~4445m井段， $d_{(104)}$ 的平均值为 $2.895\text{ \AA}$ ，相当接近于铁白云石了。碎屑矿物石英、钠长石以及方解石随井深没有什么变化。此外，每块样品都含有少量的黄铁矿，详见表5-6。

表 5-6 京津地区曹5井泥岩中非粘土矿物纵向变化与混层I/S的混层比变化关系

井段 (m)	非粘土矿物含量 (%)						混层I/S %S	
	石英	钾长石	钠长石	方解石	白云石	白云石类		黄铁矿
2130~2150	16	3	2	8	4 (2.885)		1	60
2810~2820	20	3	3	7	5 (2.885)		2	46 35
3150~3160	21		3	7	9 (2.885)		1	25
3660~3670	22		2	10		10 (2.896)	2	20
3970~3980	20		4	10		13 (2.895)	2	20
4230~4250	20		3	11		14 (2.893)	2	20
4440~4450	19		4	10		10 (2.893)	2	20

注：括号内的数据是 $d_{(104)}$ 值。

例3 对柴达木盆地旱2井，我们已计算过泥岩中的C/S的混层比。为了研究其沉积环境条件，对该剖面的22块泥岩样品

(565~5967m)进行了全岩X射线定量分析,现将结果简述如下。

①每块样品均含方解石,  $d_{(104)}$  变化范围是 3.030~3.034 Å, 其中有15块样品的  $d_{(104)}$  在 3.030~3.032 Å, 可能预示着其中含有少量的铁, 方解石平均含量为8.5%。

②每块样品都有白云石类矿物,  $d_{(104)}=2.893\sim 2.915$  Å; 其中有10块样品还同时含有白云石。这一点与京津地区曹5井不同。白云石与白云石类矿物平均含量为8.5%。

③在1318~2534m井段, 分布有方沸石(1%), 在565~2524m范围, 同时存在少量文石(5%)和石盐(1%)。

④碎屑矿物石英、钾长石和钠长石随井深没有什么变化规律, 其平均值分别为15%、2.7%与6.8%, 直至5967m仍然存在。这一点与曹5井也不同。

⑤非粘土矿物总含量在38~54%, 平均值为46%。也就是说, 如果无非晶态物质, 粘土矿物和非粘土矿物平均总含量是相当的。

以上分析表明为碱性富镁环境, 这对蒙皂石向绿泥石转化是十分有利的。此外, 既然粘土矿物含量约占一半, 每块样品中还均含有一定量的碳酸盐矿物, 因此, 早2井是一个典型的灰质、白云质泥岩剖面, 在钻井液配制上应采取相应的措施。

例4 在油层保护工作中, 不仅需要考虑水敏性问题, 而且也要注意微粒迁移问题。为此需要从砂岩中提取 $<16\mu\text{m}$ 的微粒进行矿物分析。在这种粒级的微粒中, 不仅含有粘土矿物, 而且还含有大量的非粘土矿物。应用全岩X射线定量方法很容易求出各种非粘土矿物, 再结合粘土矿物的相对定量分析, 进一步估算出各种粘土矿物的绝对含量。现以江苏油田富31井一块砂岩来说明微粒迁移对渗透率的影响, 其矿物分析数据见表5-7。我们对这块岩芯进行了渗透率的测定, 在16500ppm盐水和8250ppm盐水条件下, 其正反渗透率的比值分别为0.694和0.667。既然反向渗透率比正向渗透率低得多, 那么就说明了微粒迁移对渗透率存

在影响。而在这块样品中,非粘土矿物的总量约为粘土矿物总量的3.5倍,从而说明了非粘土微粒迁移对油层的损害。鉴于这种情况,在油藏工程中,就要采取相应的措施,比如使用小油嘴来控制产量和流速,以减轻微粒迁移。

表 5-7 砂岩中 <16 $\mu\text{m}$  微粒的矿物组成

16 $\mu\text{m}$ 微粒含量 (%)	非粘土矿物微粒 (%)				粘土矿物微粒 (%)			
	石英	钾长石	钠长石	总量	I/S	I	C	总量
12.6 <sup>①</sup>	4.92	2.65	2.27	9.84	0.47	0.97	1.33	2.77

①.数据由石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院张达明提供。

### 第三节 膨润土的定量分析

所谓膨润土的定量分析是指用X射线方法求出主矿物蒙脱石在膨润土中的绝对含量。

我们已经讲过,膨润土的定量分析方法与全岩X射线定量分析方法基本上是一样的,都是采用以刚玉作冲洗剂的基体冲洗法,因而具有相同的工作方程即  $X_i = \frac{1}{K_i} \cdot \frac{I_i}{I_s}$ ; 待测样和刚玉的粒级均应小于30 $\mu\text{m}$ ; 都采用酒精湿法混样和固定压片法制样等。

但是,既然样品中的主矿物蒙脱石具有某些特殊性质,例如,受湿度影响大; 晶格径研磨易损坏等,因此,在它的定量分析中也需解决一些特殊的技术问题。

#### 一、峰强度测量

$d_{(001)}$  峰的强度  $I_{(001)}$  是必须测量的数据。为了提高分析精度,采用峰面积而不采用峰高。目前测定  $I_{(001)}$  的方法有三种,见图5-2。我们认为右图的方法最好,这是因为它既避免了画基线BL和画辅助线AL时的人为性,又可充分发挥D/MAX系列衍

射仪所具有的自动作积分强度测量的功能。

## 二、相对湿度

蒙脱石尤其是Na-型蒙脱石,  $d_{(001)}$ 与 $I_{(001)}$ 受湿度影响很大。因此, 标样参比强度 $K$ 值的测定与实际样品的定量分析均应在 $R \cdot H \cong 50\%$ 条件下进行。这在干燥气候下问题不太突出, 但在潮湿气候下应特别注意。用去湿机恒湿是个好办法。

## 三、标样

制取标样的方法与粘土分离是一样的, 即从原岩中提取 $<2\mu\text{m}$ 或更细粒级的蒙脱石。对于Ca-型膨润土, 分散较为困难, 可用超声波促进分散。

## 四、研磨

为了防止蒙脱石晶格的损坏, 应采用湿磨的方法进行研磨, 样品量有200mg即够。

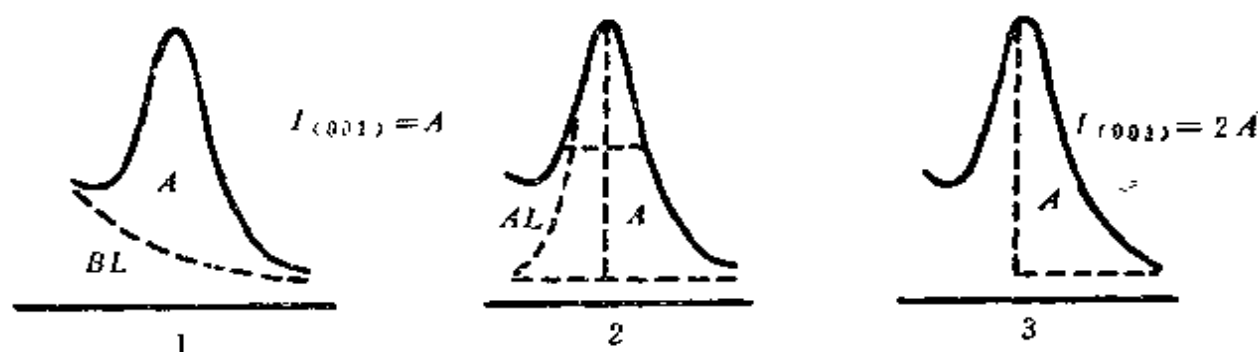


图 5-2 三种计算 $I_{(001)}$ 的方法

1—弧线基线法; 2—十字交叉法; 3—半峰面积法

应用上述方法对辽宁凌源等三块膨润土进行 $K$ 值的测定, 其重复性是很好的, 标准偏差为 $0.6 \sim 0.16$ , 变动系数为 $2.5 \sim 3.8\%$ , 详见表5-8。

为了检查本方法的可靠性, 用凌源Ca-型土标样与石英、长石按同样的比例配成A、B、C三个样品, 同时也配一个标样(标样: 刚玉=1:1), 然后在 $R \cdot H \cong 52\%$ 条件下上机测量, 结果如表5-9。可以看到三个样品的测量结果是相近的, 平均相对误差为 $6.2\%$ 。因此得出本方法是可行的。

表 5-8 蒙脱石参比强度测量结果

样 品	测量 次数	参比强度 (平均值)	标准偏差	变动系数 (%)	R·H (%)
凌源Ca-型土	15	3.61	0.11	3.1	46~49
安邱Ca-型土	50	4.18	0.16	3.8	46~54
复子街Na-型土	15	2.47	0.03	2.4	43~46

表 5-9 膨润土定量方法准确度检查

矿物成分		Ca-型蒙脱石	石英	钠长石	Σ (%)
配 样 (%)		59.4	23.1	17.5	100
测量结果 (%)	A	63.1	22.9	16.8	102.8
	B	64.6	22.3	21.5	108.2
	C	61.6	18.6	16.8	97
	平均	63.1	21.3	18.4	102.8
相对误差 (%)		6.2	7.8	5.1	/

## 第六章 研究混层粘土矿物的石油地质意义

通过对我国十多个含油盆地三十多口井的泥岩进行系统的 X 射线衍射分析表明, 随着埋深和温度的增加, 泥岩中的蒙皂石将向混层 I/S 或 C/S 转变, 在此过程中伴随有孔隙水和层间水的脱出。从我们的分析资料也证实了蒙皂石存在两种演化途径, 即在富钾的水介质条件下向混层 I/S 转变; 而在富镁的水介质条件下向混层 C/S 转变。我国绝大多数盆地包括松辽、渤海湾、南襄 (泌阳凹陷)、北部湾、东海、陕甘宁、酒西盆地等, 都属于向混层 I/S 演化途径类型; 而只有少数盆地, 如柴达木盆地一里坪凹陷早二井上第三系、塔里木盆地柯克亚油田的 333 井、428 井的上第三系以及酒东盆地营参 1 井的白垩系属于由蒙皂石向混层 C/S 演化途径的类型。

我们采用第三章讲到的  $V/P$  法与表 3-3 来计算混层比, 然后绘制各井的混层比 %S 与井深的关系图, 如图 6-1 所示。根据蒙皂石层含量随井深的变化, 我们划分了五个转化带, 即蒙皂石带、渐变带、第一迅速转化带、第二迅速转化带和第三转化带。与此同时, 我们还进行了自生矿物、粘土矿物组合、岩石物性以及次生孔隙发育情况的分析和观察, 再结合有机地球化学资料, 对用上述方法计算的混层比与其它各项分析资料进行对照。对比结果说明, 这一计算方法所得到混层比数据变化是很有规律的, 可以与其它分析资料相对应, 因此是可信的。

### 第一节 I/S 混层粘土矿物转化带的划分与特点

我们根据混层比的变化, 即蒙皂石层含量的变化, 并结合自生矿物、岩石物性、有机质热成熟度和成岩阶段的关系划分出五个转化带, 见表 6-1。

#### 一、各带的划分及特点

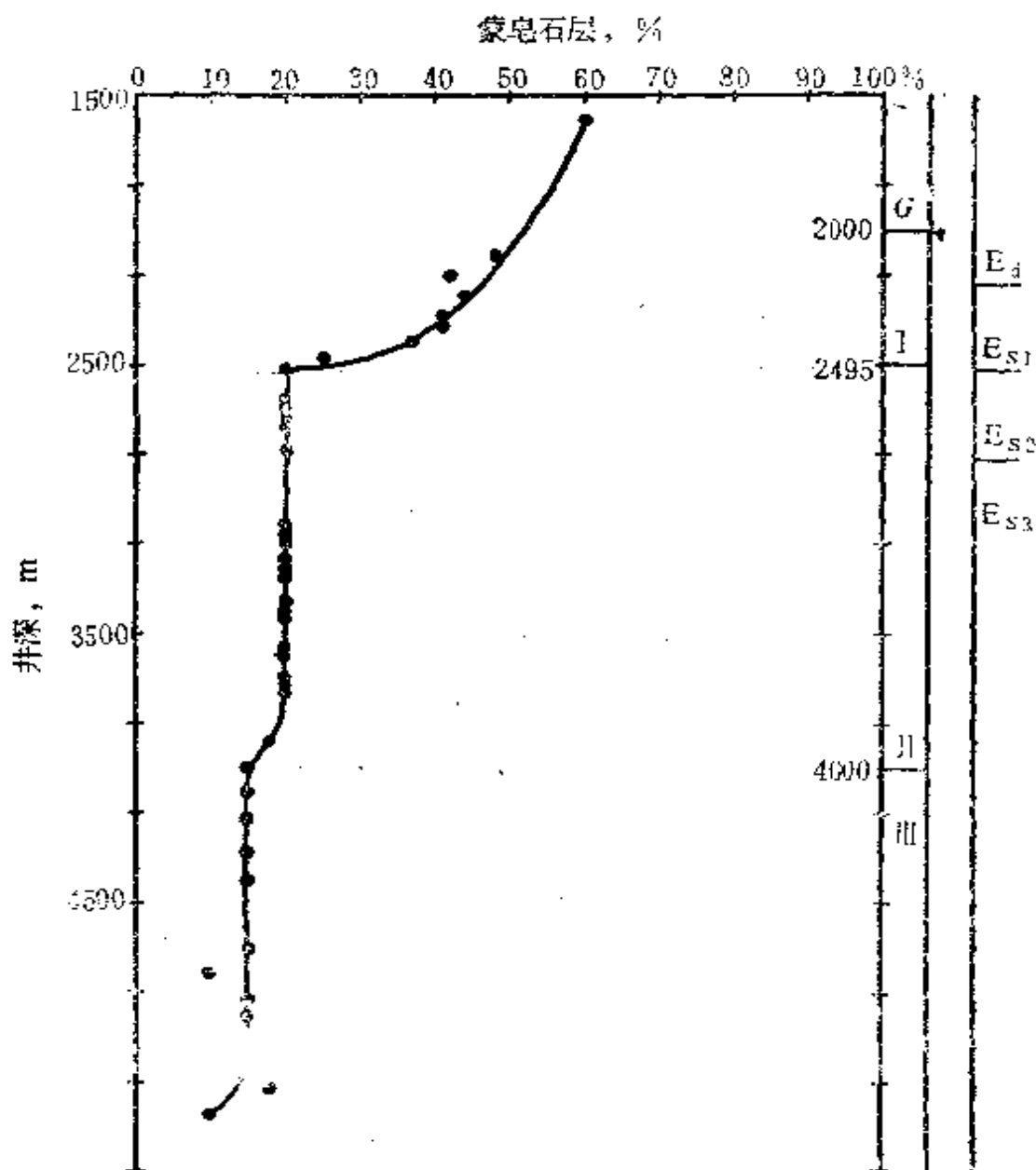


图 6-1 东濮凹陷濮4井混层I/S演化曲线

G—渐变带；I—第一迅速转化带；II—第二迅速转化带，III—第三转化带

### 1. 蒙皂石带

该带包括分散状蒙皂石及蒙皂石层占70%以上的混层粘土矿物。在该带脱出的主要是孔隙水和过量的层间水。有机地球化学分析资料表明有机质未成熟，镜质体反射率 $R_o < 0.35\%$ 。按成岩作用阶段划分，它处于成岩期，岩石疏松，物性很好，多为原生孔隙。

### 2. 渐变带

表6-1 伊利石/蒙皂石(I/S)混层类型及其转化带与成岩阶段及有机质成熟阶段关系表

伊利石/蒙皂石(I/S) 混层类型	混层有序 度类型	混层 转化带	S层在I/S 混层中% S	有机质 成熟阶段	与不同成岩阶段 划分方案的对应关系
蒙皂石(S) 无序混层	R <sub>0</sub>	蒙皂石带	>70	未成熟	成岩
		渐变带	70~50	半成熟	
		第一迅速转化带	50~35	低成熟	中后生
第二迅速转化带	20	成熟	晚成岩		
第三转化带	<15	高成熟		过成熟	晚后生
有序混层 部分有序 有序 卡尔克博塔有序	R <sub>0</sub> /R <sub>1</sub> R <sub>1</sub> R <sub>≥3</sub>				
伊利石					

蒙皂石已开始明显地向混层转化,属于无序混层,蒙皂石层占70~50%。处于该带的有机质属于半成熟阶段, $R_o$ 为0.35~<0.5%。按成岩作用阶段划分,它处于后生作用早期,这一阶段的砂质岩多为含铁方解石所胶结,具原生孔隙,并可有部分次生孔隙,在砂岩中可见到自生高岭石及石英次生加大。

### 3. 第一迅速转化带

是泥岩中层间水第一次迅速脱出带,这时的蒙皂石层占50~35%,所以混层已明显地由无序混层向部分有序混层转化。随着脱水排烃的进行,生成了少量的重质油,有机质属于低成熟阶段, $R_o$ 在0.5%~0.6%。成岩作用阶段已属于后生作用中期,砂岩胶结物中有粉晶-细晶铁白云石的出现和次生孔隙的分布,自生高岭石和石英次生加大的量较上一阶段明显增加和普遍。

### 4. 第二迅速转化带

这时混层矿物已变为有序的,蒙皂石层占35~15%,一般是20%左右。这一带代表层间水的第二次迅速脱出阶段,有机质已成熟,可有油气生成, $R_o$ 为0.6~1.2%左右。成岩作用阶段属后生作用中期,砂质岩中有较多的铁白云石分布,次生孔隙主要发育在本带,自生高岭石及石英次生加大更为普遍。岩石中可见微裂缝。

### 5. 第三转化带

蒙皂石层含量<15%,有机质处于高成熟阶段, $R_o$ 为1.2~2.0%,岩石緻密,物性变差并有微裂缝,可有轻质油及天然气产出。

当混层消失时,表示岩石已进入后生作用晚期, $R_o$ >2%,粘土矿物较为单一,其代表性矿物为伊利石和绿泥石。

## 二、I/S混层粘土矿物转化带的分布特点及其控制因素

从我们所分析的松辽盆地、辽河西部凹陷、东营凹陷、廊固凹陷、东濮凹陷、泌阳凹陷、二连盆地及酒西盆地青西凹陷等地区钻井剖面的资料表明,泥岩中均存在蒙皂石带或不同混层转化带,我们也发现两个迅速转化带可以出现在不同地质时代和不同

埋深的泥岩中。

以第二迅速转化带顶界在各盆地分布的层位为例，它既可以出现在年代较老的泥岩中（如松辽盆地和酒西盆地青西凹陷的白垩纪泥岩，陕甘宁盆地的侏罗纪和三叠纪泥岩），也可以出现在年代较新的泥岩中（如泌阳凹陷，辽河西部凹陷、廊固凹陷第三纪等泥岩中），而且在第三系中还可以出现在不同层段（如有的出现在沙河街组四段，有的出现在沙河街组三段和二段）。

另外，我们还发现它们出现的埋深也有很大变化，有埋藏很浅的，也有埋深很大的。现以第二迅速转化带为例，在泌阳凹陷古城地区出现于1008m，在双河油田出现于1500m，在下二门地区出现于2000m，在廊固凹陷曹五井出现于3150m，在辽河西部凹陷锦101井出现于3400m，而在青西凹陷的西参一井和隆二井则出现于3700m，详况见图6-2。

这一分布特点表明，泥岩中两个迅速转化带的分布，不受泥岩所处地层年代新老和埋藏深浅的控制，而主要的控制因素是温度。也就是说，只有当这些泥岩达到一定温度时，蒙皂石才开始转变并脱水，第一和第二迅速转化带的顶界分别代表了两次层间水的脱出。

Burst (1969) 认为蒙皂石在压实作用下层间水的排出主要取决于温度，他提出这一温度范围为 $93\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。Boles和Franks (1979) 在研究湾岸地区第三纪始新世页岩时，认为由无序混层向有序混层转变的温度大致在 $100^{\circ}\text{C}$ 左右。Hungk·Chang和F·T·Mackenzie以及Jane Schoonmarker (1986) 将其定为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。Perry (1970) 和Weaver (1973) 等人也提出了类似的温度界限。

我们按部分地区测温资料所得的地温梯度推算的I/S混层各转化带的温度，初步确定第一迅速转化带顶界温度为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，第二迅速转化带顶界温度为 $95\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，第三转化带顶界定为 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。

应该指出，蒙皂石在向I/S混层转变时，温度虽是主要的，

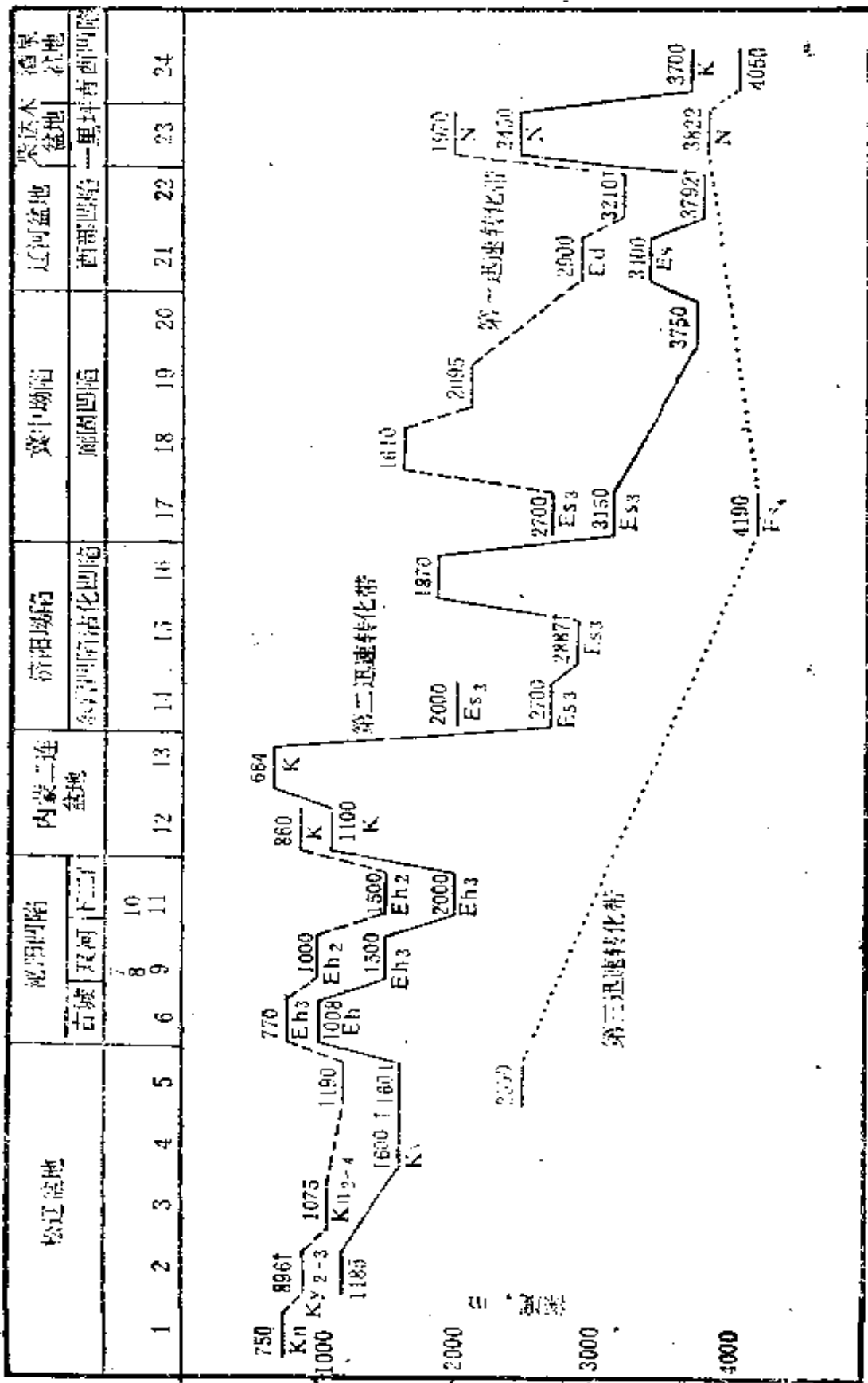


图 6-2 各油田伊利石/蒙皂石或绿泥石/蒙皂石混层第一、第二迅速转化带分布深度图

1—杜611井; 2—中检7-3井; 3—龙8井; 4—徐17井; 5—英15、13井; 6—124-2井; 7—双浅一井; 8—双1009井; 9—双3115井; 10—下浅1井; 11—下5-10井; 12—阿3井; 13—阿100井; 14—3-5-11井; 15—义11-4井; 16—大43-14井; 17—曹5井; 18—京271井; 19—京40井; 20—宁古102井; 21—锦101井; 22—双9E井; 23—早2井; 24—西参4井

但沉积或成岩过程中孔隙水的性质，特别是钾的富集程度对蒙皂石的转化也有明显的影响。如我们用浓度分别为0.5%，1%，2%，3%，5%和10%的KCl溶液来处理蒙皂石就可以得到不同混层比的I/S，用电子探针测定其K<sub>2</sub>O含量分别为2.62%，2.9%，3.25%，3.72%，3.87%和4.26%。这标志着蒙皂石层的含量是在逐步减少，而伊利石层的含量在逐渐增加，其蒙皂石层大致由80%减少至45%左右。这一试验表明，在富含钾的水介质条件下，蒙皂石可能易转化为混层矿物。Hung K. Chang等<sup>[4]</sup>还提出除温度这个主要影响因素外，岩石成分和渗透性也有影响。我们也发现富含喷出岩岩屑的地层有较多的蒙皂石，如地温低转化也较慢。此外，Anjob (1986) 还提到年代对混层转化的影响。所以研究混层转化时，还应结合具体地质条件进行分析，特别是在含钾盐或富钾的水介质盆地里，可能有其独特的演化规律和矿物组合特征。而在一般沉积盆地里，上述的I/S混层演化规律是普遍存在的。

## 第二节 研究I/S混层转化带的石油地质意义

### 一、划分成岩阶段

我们综合自生矿物、粘土矿物及其混层比的变化，并参考有机质热成熟度和岩石物性资料，将我国陆相碎屑岩的成岩作用阶段分为成岩和后生两期，将后生期又分为早、中、晚三个亚期。其中后生作用中期包括I/S混层粘土矿物的三个转化带，它们分别与有机质的低成熟，成熟和高成熟相对应，见图6-3。

#### 1. 成岩期

岩石疏松，原生孔隙发育，有早期菱铁矿、泥晶碳酸盐胶结。泥岩中粘土矿物有大量蒙皂石以及蒙皂石层占70%以上的混层粘土矿物。有机质未成熟，孢粉颜色为浅黄色，热变指数 $<2$ ，镜质体反射率 $R_o < 0.35\%$ ，孔隙度可达30~40%。

#### 2. 后生早期

蒙皂石开始明显地向I/S混层转化，混层中的蒙皂石层占



50~70%。可见自生高岭石和少量石英加大，有粉晶—细晶碳酸盐胶结物。岩石的原生孔隙仍较发育，但已可见部分次生孔隙。有机质开始向成熟过渡，属半成熟阶段，孢粉颜色为深黄色，热变指数 $<2.5$ ，镜质体反射率 $R_o$ 为0.35~0.5%，最高热解峰温 $T_{max}<435^{\circ}\text{C}$ 。本阶段储集层孔隙度一般在15~30%。

### 3. 后生中期

按混层中蒙皂石含量的变化，分为三个转化带，即第一迅速转化带，其蒙皂石层占50~35%，有机质已进入低成熟阶段；第二迅速转化带的蒙皂石层占35~15%，一般在20%左右，混层I/S是有序的；第三转化带的蒙皂石层 $<15\%$ 。后生中期的 $R_o$ 为0.5±~2%，孢粉颜色为橙褐—暗褐色，热变指数2.5~4，最大热解峰温为 $435^{\circ}\text{C}\sim 480^{\circ}\text{C}$ 。

进入第二迅速转化带时，其顶界温度可达 $95\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，标志着泥岩中的有机质已进入生油门限，各项地球化学指标均已成熟。自生矿物中细晶铁白云石的出现是本阶段的重要标志，它呈交代，加大或孔隙充填三种形式出现。石英等碎屑颗粒边缘常不规则，次生孔隙发育，在阴极发光显微镜下有时可见碳酸盐矿物的溶解残余，石英次生加大及自生高岭石在本阶段较普遍，扫描电镜下可见丝状自生伊利石和绒球状或小叶片状自生绿泥石。本阶段储集层的孔隙度一般为10~30%，但各地情况有所不同。渗透率变化很大，大的可达数千平方微米，小的只有10~100或 $<1\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ ，所以产能在各地有很大差别。

但当蒙皂石层含量 $<15\%$ 而进入第三转化带时，有机质已进入高成熟阶段，这时岩石明显变得緻密，物性变差而出现裂缝，孔隙度 $<10\%$ ，渗透率也低。

### 4. 后生晚期

岩石緻密，孔隙少而裂缝发育。绿泥石和伊利石为标志性粘土矿物，未见混层粘土矿物和高岭石。镜质体反射率 $>2\%$ ，孢粉颜色为黑色，最大热解峰温为 $500^{\circ}\text{C}$ 以上。

经对我国各含油盆地储集层成岩阶段划分发现，成岩期及后

生期的储集层都有油气分布，而后生早期和中期的储集层则是我国主要含油盆地的主力产层。如胜利油田下第三系沙河街组二段油层和大庆油田黑帝庙油层属于后生早期的储集层，而渤海湾地区沙河街组三段油层、泌阳凹陷下第三系核桃园组三段油层、中原油田沙河街组三段油层、南海下第三系流沙港组油层均属后生中期的储集层。

## 二、预测次生孔隙和油气分布

我国陆相碎屑岩储集层中普遍存在次生孔隙，主要是由方解石、菱铁矿及长石溶解形成的，也有少量次生孔隙是由方沸石、浊沸石或暗色矿物（火成岩中的辉石、角闪石、云母）的溶解而形成的，使原来较为緻密的岩石物性变好。

我们综合各地储集层资料发现，次生孔隙的分布在空间上与砂体所处的相带有密切关系。处于水动力条件较强、分选度较好的相带，（如三角洲前缘砂体、水下扇的扇中水道砂体等），由于泥质等杂基含量较少，往往有较高的原始孔隙，早期被碳酸盐所胶结，后期又被溶解，因而是次生孔隙发育的有利地带。次生孔隙在纵向上的分布，与泥岩中混层粘土矿物的转化和脱水过程中层间水的脱出时期有关。其主要分布段正是泥岩处于突变压实阶段，并是第一和第二两次层间水迅速脱出时期。与此同时，也正是生油岩开始成熟并有烃类形成的阶段，油气的初次运移与生油岩的脱水排烃有关。蒙皂石经混层向伊利石转化过程中的两个迅速转化带，正是代表了两次主要脱水排烃过程。因此，油气的分布往往邻近于I/S混层粘土矿物第一、第二迅速转化带。这由松辽盆地、渤海湾盆地各油田以及东濮凹陷、泌阳凹陷等各井的油层和油气显示多分布在两个迅速转化带附近的实际资料可以得到证明，详见表6-2。

在第三转化带里，由于再胶结作用，所以次生孔隙减少而微裂缝开始发育，在裂缝发育处也伴有次生孔隙的发育。这时由于地层温度较高，可能经受过的温度已达 $140^{\circ}\text{C}$ 以上，所以有轻质油及气的产出。

从我国各油区次生孔隙的纵向分布规律来看，它们与I/S混

表 6-2 油气与转化带分布关系表

地区		第一 速转化 带顶 界(m)	第二 速转化 带顶 界(m)	第三 速转化 带顶 界(m)	油层分布井段 (m)	油气分布与转化带 关系	生油门限 (m)	分析井
泌 阳 凹 陷	双河 油田	1000	1500		955-1000 1340-1487 1582-1720	在第一、第二两个 转化带之间	1400	双浅1井 双1009井 双3115井
	下二 门油 田	1500	2000		1036-1091 1151-1167 1218-1277 1415-1528 1834-1890 2218-2247	在第一、第二两个 转化带之间及第一 转化带之上	2000	下5-10 下浅1 下气1
东营凹陷		2000			1887-1970 2035-2180	在第一转化带附近	2200	3-5-11
廣固凹陷		2700	3150	4190	3105-3113 3150-3175 3621-3672 3808-3833 3949-3951 4014-4017 (气) 4444-4445 (气)	在第二转化带 附近, 第二、第 三两个转化带 之间及第三转 化带之下	2800	曹5井
辽河西部凹陷		2900	3400		3416-3444	在第二转化带		锦101
松 辽 盆 地			1185		896-938 1003-1029 1053-1063 1185-1191	在第二转化带附近		萨尔图油 田中检7-3
		1075			1116-1120	在第一转化带附近		龙虎泡红 岗龙8井
			1602		1623-1633	在第二转化带附近		徐17
		750						杜611
		1190	1604					古龙地区英15
			2468					英3

续表

地区	第一 转化带 顶界 (m)	第二 转化带 顶界 (m)	第三 转化带 顶界 (m)	油层分布井段 (m)	油气分布与转化带 关系	生油门限 (m)	分析井
二连盆地	860	1100				1200	阿三井
柴达木盆地	1970	2450	3822	5384-5522	在第三转化带		早二
东濮凹陷	2000	2495	4000	2700-4100 见数层油 气显示 4100-5500 见多层气层	第二、第三两个转 化带之间为油层， 第三转化带之下为 气层	2500	濮深4、 前参二
酒西盆地 育西凹陷		3721	3990	3900~4120 (油斑)	在第三转化带	3800	隆二
		3690	4025	3968.4-3986 4385-4509 见油流	在第三转化带	3800	西参一

表 6-3 次生孔隙发育段与泥岩压实、脱水和混层转化带关系表

成岩阶段	有机质 成熟度	混层粘土矿物		砂岩孔隙 类型	泥岩脱水	泥岩压实 阶段
		转化带	混层中蒙 皂石层等			
成岩期	未成熟	蒙皂石带	>70	原生孔隙	孔隙水脱出带	初期压实   稳定压实
后 生 期	早 半成熟	渐变带	70-50	混合孔隙	层间水稳定带	突变压实
	中 成熟	第一迅速 转化带	50-35	次生孔隙	层间水快速脱出带	
		第二迅速 转化带	20±		深埋缓慢脱水带	
	晚 过成熟	第三转化 带	<15	少量次生 孔隙及裂缝		紧密压实
		混层消失		裂缝		

层粘土矿物第一、第二迅速转化带和泥岩的突变压实带的分布往往是一致的。这一现象标志着泥岩中由混层粘土矿物脱出的层间水和由有机质成熟产生的酸性水、对碳酸盐胶结物及碎屑颗粒的溶解作用是同时发生的，因此次生孔隙也就在这个时期发育，见表6-3。

### 三、确定生油门限和粗略估算地温梯度

混层粘土矿物转化带和自生矿物的出现，可以作为地质温度计，以了解岩石在成岩过程中所经受过热变史，从而为确定生油门限、计算地温梯度和了解地层的沉积埋藏史提供依据，并可预测生、储油层埋深。

我国各含油盆地的生、储油层埋深有很大差别，浅的不到1000m，深的达4000m以上，一般多在2000~3000m。对I/S混层转化带与有机质成熟度关系的研究表明，第一迅速转化带顶界也刚好是生油层进入低成熟阶段的门限，第二迅速转化带顶界为成熟生油门限。

图6-2中，第一和第二迅速转化带的深度分布表明，松辽盆地、泌阳凹陷和二连盆地两个迅速转化带的分布深度较浅，第一迅速转化带顶界大多 $<1000\text{m}$ ，第二迅速转化带顶界在1000~2000m左右。而其它盆地则较深，如东营凹陷第一转化带顶界在2000m左右，廊固凹陷曹五井在2700m，辽河锦101井在2900m；第二迅速转化带顶界东营凹陷在2700m左右，锦101井为3400m，酒西盆地西参1井为3700m。

造成这一差别的原因，显然与各盆地生、储油层的沉积埋藏历史（构造活动）和地温场的高低有密切关系。

#### 1. 沉积埋藏史的影响

继承性长期稳定下沉，并有深湖和较深湖相多个二级沉积旋回相继发育的湖盆，有利于有机质的深埋、转化和保存。而早期强烈沉降，后期多次抬升或地层有明显沉积间断的湖盆或地区，不能使早期的生油层继续深埋，因而不利于有机质转化。只有待其上覆地层继续堆积深埋后，才能使早期沉积的生油层达到有机

质转化所需的温度时才有油气的生成和聚集。如松辽盆地白垩系包括登娄库组、泉头组—青山口组、姚家组—嫩江组和四方台组—明水组四个二级旋回、发育有多套生、储组合和多套油气层。而酒西盆地的青西凹陷，其生油层时代和松辽盆地一样都是白垩纪，但它的生油门限要比松辽盆地深得多。造成这一差别的原因之一是青西凹陷白垩纪生油层沉积之后，湖盆上升，其间有很长时间的沉积间断而没有接受沉积，没有使早期沉积的白垩纪生油岩继续深埋，因而不能使有机质迅速转化，直至上覆的第三系沉积之后，才深埋下去，使白垩纪生油层成熟。

## 2. 地温场的影响

根据混层转化带分布的深度，并参考各盆地实测的井温资料和地温梯度大小，认为地温梯度较高的盆地，生油层埋深较浅，两个迅速转化带的深度亦浅，反之则深。

我们按地温梯度的大小与混层转化带分布深度的关系，将含油气盆地分为高地温梯度区（ $>3.7^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ）、中等地温梯度区（ $3\sim 3.7^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ）和低地温梯度区（ $<3^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ）。不同地温梯度区的第一、第二迅速转化带和第三转化带的顶界分布不同，并以此来预测次生孔隙和油气的分布，见表6-4。如高地温梯度区，次生孔隙及油层主要分布在1000~2500m内，轻质油和气层可能分布在2500m以下。所以根据混层转化带的出现就可预测油气及次生孔隙的分布，这对新区勘探是有指导意义的。当然，在预测时还应考虑自生矿物、岩石物性、有机质热成熟度指标以及其它有关地质资料进行综合解释。

## 四、为保护油层、防止损害及拟订增产措施提供依据

不同成岩阶段所形成的自生矿物组合，对油层的损害是不同的。所以了解储集层中各种粘土矿物和自生矿物组合及其分布和产状特点是十分必要的。按各种矿物损害油层的方式分为以下几种类型。

### 1. 水敏性矿物

主要是蒙皂石和蒙皂石层占50%以上的I/S与C/S混层粘土

表 6-4 不同地温区混层转化带、次生孔隙和油气分布预测表

地温梯度分级	各混层转化带顶界深度(m)			预测次生孔隙及油层分布深度(m)	预测轻质油和气层分布深度(m)	备注
	第一迅速转化带(m)	第二迅速转化带(m)	第三转化带(m)			
高地温梯度区 >3.7°C/100m	1000 ? 1500	1500 ? 2000	>2500	1000 ? 2500	>2500	次生油气藏除外
中等地温梯度区 3~3.7°C/100m	2000 ? 2700	2500 ? 3100	3800 ? 4200	2000 ? 4000	>4000	
低地温梯度区 <3°C/100m	2900 ? 3200	3400 ? 3700	>4000	2900 ? 4000+	>4000	

矿物。它们遇水后会膨胀，在钻井过程中会引起缩径或井壁垮塌，在注水过程中会影响注水效果。

目前，尚未对蒙皂石层占50%以上的无序混层矿物的膨胀率作深入研究。按混层比的变化来看，它们应该是有差别的，这在钻井、注水等工艺过程中应加以考虑。此外，盐类矿物的溶解以及硬石膏的吸水膨胀也会引起井塌，由于自生丝状伊利石和小叶片状绿泥石的微孔隙束缚了孔隙水，将会影响测井的油水层解释。

### 2. 速敏性矿物

主要有自生高岭石、自生伊利石、自生绿泥石以及长在孔隙壁上的自生石英、自生钠长石小晶体和胶结疏松的陆源碎屑矿物（石英、长石等），它们在较高流速液体的流动压力下，可能会产生晶体碎片、晶粒脱落和迁移而堵塞孔喉。由于陆源碎屑矿物胶结松散还会引起出砂。

### 3. 酸敏性矿物

表 6-5 不同成岩阶段损害油层的潜在问题及因素

成岩阶段	潜在问题	引起损害的矿物和其它因素
成岩期	水敏; 膨胀为主 速敏; 出砂及晶粒迁移	蒙皂石及蒙皂石层占70%以上的混层粘土矿物 碳酸盐胶结物(方解石、菱铁矿), 由于胶结物松散, 陆源 碎屑颗粒出砂及自生高岭石晶片迁移
早期	水敏、膨胀为主 速敏; 晶粒迁移	无序I/S混层矿物的膨胀, 其蒙皂石层占50~70%, 且预计其膨 胀率比蒙皂石低 有碳酸盐胶结物(方解石等) 自生高岭石晶片迁移
中生期	速敏; 晶粒迁移 酸敏; 钙的氟化物和Fe(OH) <sub>2</sub> 的沉淀 微裂缝及异常高压带引起的地层垮塌 水敏	自生高岭石、自生丝状伊利石, 自生纤维球状绿泥石及有时有 自生石英和钠长石晶体的迁移 碳酸盐矿物(方解石、铁白云石), 富铁绿泥石及C/S混层矿物 由于I/S或C/S混层粘土矿物脱水排烃及地层温度、压力的 增加, 使岩石致密, 变硬变脆, 在应力作用下微裂缝发育 岩石的溶解及遇水膨胀, 引起地层垮塌 自生丝状伊利石及小叶片状绿泥石晶间微孔隙束缚孔隙 水影响测井油水层的解释
晚期	酸敏; 钙的氟化物和Fe(OH) <sub>2</sub> 沉淀 裂缝, 漏失泥聚	绿泥石及碳酸盐矿物 岩石致密坚硬易产生裂缝

富铁绿泥石、鲕绿泥石、C/S混层粘土矿物、菱铁矿、海绿石、方解石、白云石、铁白云石等都属于酸敏性矿物。

富铁的自生绿泥石与盐酸反应生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀。有些碳酸盐矿物，如方解石、白云石等与氢氟酸反应生成钙的氟化物。它们对堵塞孔隙都有影响。

以上论述了各种矿物对损害油层可能造成的各种潜在危险，所以了解和掌握这些矿物的分布规律就显得十分重要。只有这样，才能预测钻井及开发油田过程中不同储油层所存在的潜在问题，进而采取相应的措施以保护油层。故而研究成岩作用也引起了人们的重视，因为它可以了解各种自生矿物的形成顺序及其分布规律。

根据对我国碎屑岩成岩阶段划分的结果，各成岩阶段损害油层的主要潜在问题见表6-5。

### 第三节 一个完整的C/S 混层粘土矿物演化实例

我们所分析的早二井位于柴达木盆地一里坪凹陷，井深达6108m。钻遇的地层为第四系至上第三系中新统中部。岩性总的变化特点是自上而下变粗，由粉砂岩变为砂岩，至井底见到砾岩。颜色也往下变红，在4204m处首次见到紫红色薄层泥岩，往下逐渐增多，现将岩性特征综述如下。

第四系( $Q_{1+2}$ )：顶部有盐壳，以灰色淤泥为主。

上新统狮子沟组( $N_2^3$ )：以灰色、深灰色灰质泥岩、粉砂质泥岩为主。

上新统上油砂山组( $N_2^2$ )：灰色、深灰色灰质泥岩、粉砂质泥岩夹泥灰岩。

中新统下油砂山组( $N_2^1$ )：灰色、深灰色粉砂岩和粉砂质泥岩为主夹泥灰岩，下部变为暗紫色，并有较多砂质岩，其底部见砾岩。

我们分析的井段为80~5967m, 共分析了52块样品。除作了粘土矿物X射线衍射分析外, 还作了全岩的X射线衍射分析, 以了解泥岩中碎屑矿物和自生矿物的含量。分析表明, 泥岩中除含有蒙皂石、伊利石、高岭石和绿泥石外, 还含有C/S混层粘土矿物。应用Reynolds方法对C/S的混层比进行计算, 由计算结果发现一个由蒙皂石向绿泥石转变的较为完整的演化过程, 并具有与蒙皂石向伊利石转变的类似的演化规律。

### 一、演化阶段

应用第三章表3-13的数据, 绘制了混层比与深度关系图(图6-4)。由此可以看出C/S混层中的蒙皂石层随井深增加而存在一个明显的演变过程, 并可划分出几个演化阶段。因此, 我们参照I/S混层粘土矿物所划分的几个转化带, 对早二井C/S混层转化带作如下划分。

#### 1. 蒙皂石带

井深由80~1830m, 混层中的蒙皂石层占100~70%, 层位为第四系至狮子沟组上部。

#### 2. 渐变带

井深由1830~1970m, 混层比%S为70~50%, 属于无序混层, 层位为狮子沟组下部。

#### 3. 第一迅速转化带

井深由1970~2450m, 蒙皂石层占50~35%, 相当于I/S混层的部分有序混层, 层位为狮子沟组底部至上油砂山组顶部。

#### 4. 第二迅速转化带

井深2450~3822m, 蒙皂石层占20%左右, 层位为上油砂山组。

#### 5. 第三转化带

井深在3822m以下, 此时C/S混层的衍射峰与绿泥石的衍射峰严重重叠, 所以不能计算出混层比。因此, 混层究竟在多大井深消失而完全转变为绿泥石的界线难以确定。

在第三章中我们已经谈到, 对早二井52块泥岩粘土矿物X射

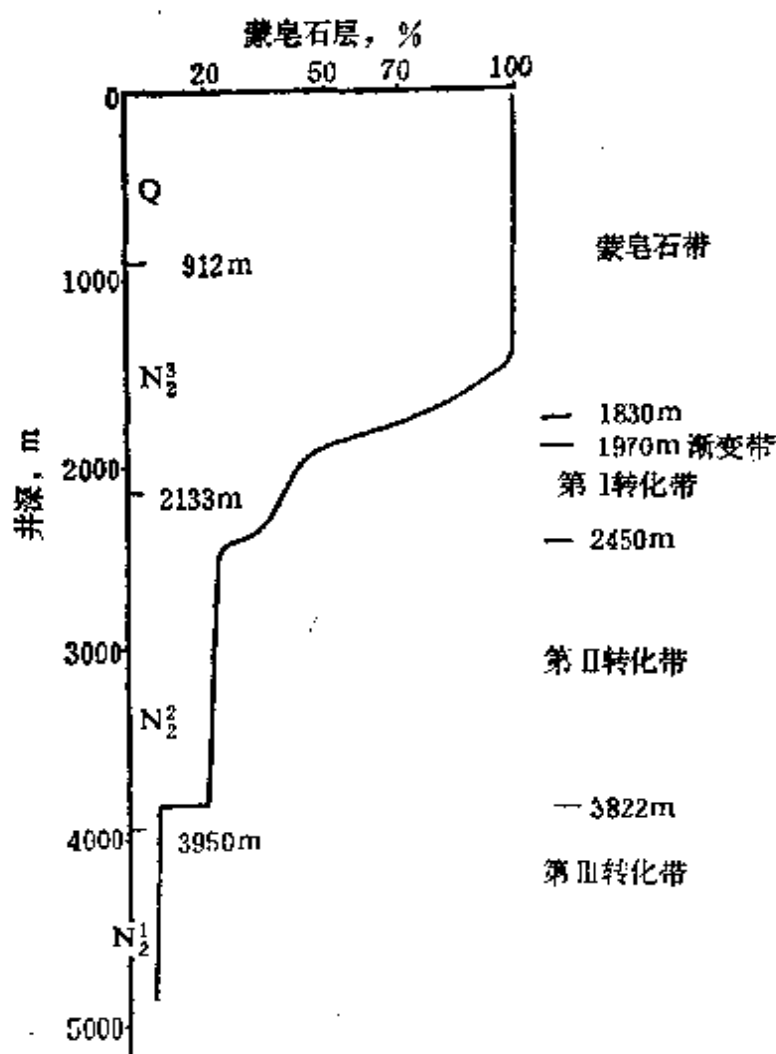
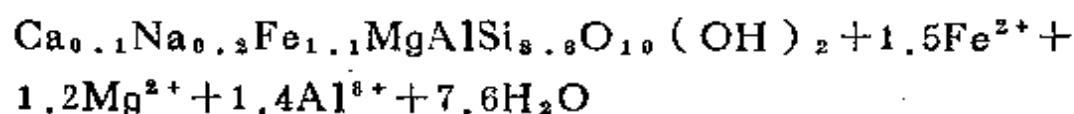


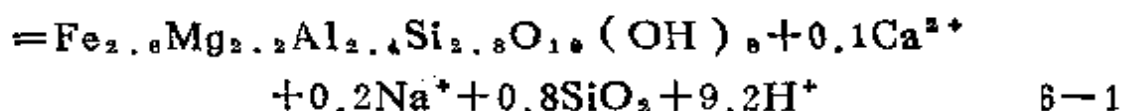
图 6-4 早二井C/S混层中蒙皂石层的演变

线谱图的解释中，没有发现柯绿泥石。因此可以得出这样的结论，即蒙皂石向绿泥石转化过程中并不一定非要经过柯绿泥石这个阶段。

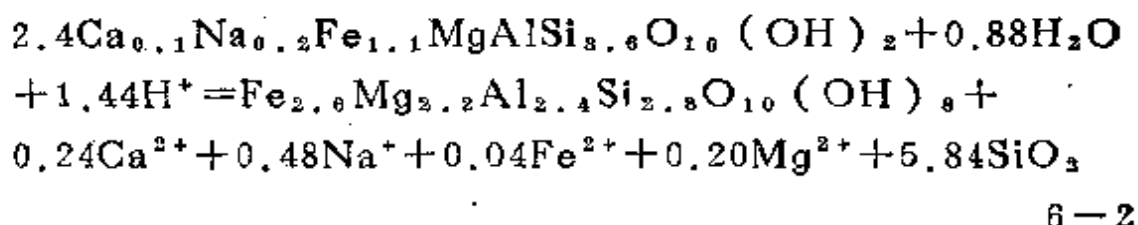
## 二、蒙皂石向绿泥石转变机理

美国伊利诺易斯州西北大学的 H.K.Chang 等人 (1986) 介绍了蒙皂石向绿泥石转化的两个途径：第一种途径是由 Hower 等人 (1976) 提出的，他们认为蒙皂石在转变时，原来的蒙皂石的 2:1 层结构保持不变而仅仅是结构内的离子交换使矿物发生变化。其反应式为





另一途径是由Boles和Franks (1979) 提出的, 他们认为蒙皂石向绿泥石转变时不保持原来的2:1层结构, 而只要有H<sub>2</sub>O和H<sup>+</sup>的加入就能发生转变。其反应式为



从早二井实际分析资料来看, 泥岩中富含碳酸盐类矿物, 包括方解石、白云石类等, 其含量普遍较高, 可达10~30%, 并有少量石盐和方沸石, 因此具备蒙皂石向绿泥石转变时所需的Mg、Fe和碱性的水介质条件。因此第一种反应式的转变条件是具备的。

此外, 高岭石的含量自80~1570m为5~19%, 1638m以下消失, 与此同时绿泥石含量有明显增加, 由20%左右增至30~40%, 到2600m以下增至40~50%左右, 因此部分绿泥石由高岭石转来的可能性也是存在的。绿泥石含量的变化趋势与C/S的三个转化带也大致对应: 在第一迅速转化带附近含量明显增加; 第二迅速转化带的绿泥石含量比第一转化带有所增加; 而到第三转化带时含量较高, 在5600m左右绿泥石含量达51%。按有机地球化学资料, 此时的有机质已进入过成熟阶段, 标志着成岩阶段已接近或进入后生作用晚期。

### 三、测算C/S各转化带顶界地温

实测的早二井井底温度为198°C。根据黄第藩等人的计算, 上部的地温梯度为3.6°C/100m, 向下逐渐变小, 下部为2.5°C/100m。根据该井的井温资料, 我们计算了C/S各转化带顶界的相应地温值。

第一迅速转化带顶的井深为1970m, 混层比%S为50%, 其温度为88°C。

第二迅速转化带顶的井深为 2450m, 混层比 % S 为 20% 左右, 其温度为 101.5°C。

第三转化带顶的井深为 3822m, 其温度为 141°C。

由上述三个转化带的顶界地温值计算表明, C/S 这三个顶界温度与 I/S 混层三个转化带顶界温度基本一致, 说明蒙皂石向绿泥石转变时的脱水排烃和氢氧化物层的固定以及由膨胀到不膨胀, 都具有与蒙皂石向伊利石转变时的脱水排烃、钾的固定以及由膨胀到不膨胀的类似演变过程和机理。

根据上述所测的三个转化带顶界温度, 并结合混层粘土矿物的系统演化过程, 即可计算地温梯度, 经计算井底与渐变带间的平均地温梯度为 3.1°C/100m, 第三转化带到井底(6018m)的平均地温梯度为 2.6°C/100m。因此也可看出自上而下地温梯度有降低的趋势。显然这一变化趋势与岩性有关。由砂、泥岩厚度统计表明, 随着深度增加砂岩所占比例加大, 由 7% 到 20%, 最后增至 45%, 由于砂岩导热系数大, 所以地温梯度降低。

#### 四、C/S混层各转化带与有机质成熟度的关系

关于早二井的生油岩, 过去青海石油管理局已作过研究, 进行了较为系统的各项生油指标分析, 并由黄第藩等同志作过总结, 并出版了专著。我们在这引用他们的分析数据并对赋存有机质的泥岩粘土矿物作了系统的衍射分析, 以找出混层比的演变与有机质成熟度之间的关系。

为了解 C/S 混层演变与有机质热成熟度的演化关系, 我们把混层粘土矿物转化带和有机质的演变作了对照, 发现二者有着明显的对应关系。虽然早二井有机炭含量仅为 0.1~0.2%, 氯仿沥青“A”的含量也很低, 仅为 0.0041~0.0373%, 按照生油指标它已不属生油岩范围, 但有机质的演变和混层粘土矿物演变一样, 存在着明显的热演变阶段性, 在不同混层粘土矿物转化带, 有机质也存在相应变化, 详见表 6-6、6-7 和 6-8。

80~2000m 为蒙皂石带至渐变带, 有机质为未成熟到半成熟。地球化学指标表现为氯仿沥青“A”含量、烃含量以及芳烃

表 6-6 混层粘土矿物分带标志与有机质成熟度对比

混层 转化带	混层中蒙 皂石层%	镜质体反射率 %	有机质 成熟度	温度 °C (顶界)	成岩阶段划分		早二井并 段(m)
蒙皂石带	>70		未成熟		成岩期		80 ? 1830
渐变带	70 ? 50		半成熟	80 ? 70	后 生 期	早	? 1970
第一迅速 转化带	50 ? 35		低成熟	80+			? 2450
第二迅速 转化带	35 ? 20±		成熟	100+		中	? 3822
第三 转化带	<15	0.95-1.1 (4608~4610m)	高成熟	140+			>3822
绿泥石	混层消失	1.85 (6012~6014m)	过成熟	175 220		晚	

结构指标中的取代比值均低。

2000~2450m为第一迅速转化带，有机质属低成熟，表现为芳香烃的稠化和取代比值加强，氯仿沥青“A”、烃含量和氢指数开始增加而氧指数降低。

2450~3822m为第二迅速转化带，有机质成熟。表现在芳香烃的稠化和取代加强，氯仿沥青“A”、烃含量、饱和烃含量、氢指数、烃指数均明显增加，而氧指数、脂/芳比及脱氧比则下降。

3822m以下至井底（即第三转化带以下）有机质为高成熟至过成熟。由于温度的升高，有机质出现裂解。表现在饱和烃含量、烃指数、低炭数藿烷与高炭数藿烷比值增高，而芳香烃的稠化和取代比值降低，氧指数也继续降低。大致在5600m，有机质达过成熟阶段，其裂解作用加强，表现在氯仿沥青“A”、烃含

量、烃指数、甲基取代、脂/芳比及最大热解峰温 ( $T_{max}$  °C) 明显增加。

所以，上述分析资料表明，C/S混层的转化带和 I/S 混层的转化带一样，可以用来划分成岩阶段，确定生油门限，粗略估算地温梯度。由于这次未对砂质岩进行分析，因此也未对混层转化带与油气分布关系作深入研究。此外，对C/S混层的这一演化规律是否具有普遍性也有待进一步研究。

表6-7 绿泥石/蒙皂石转化带与

井深 (m)	C/S混层 转化带	有机质 成熟度	氯仿 沥青A 含量 %	烃含量 ppm
80 ~ 2000	蒙皂石 ~ 渐变带	未成熟 ↓ 半成熟	0.004~0.014 (一般0.009)	18~54 (32~36)
2000 ~ 2450	第一迅速 转化带	低成熟	0.009~0.016 (0.0104)	31~70 (41)
2450 ~ 3822	第二迅速 转化带	成熟	0.008~0.037 (0.0104~0.0199)	32~143 (86)
>3822	第三转化带	高成熟 ↓ 过成熟	0.007~0.018 (0.0109~0.016)  0.01~0.03 (0.0273)	27~81 (46~45)  52~113 (100)

各项地球化学参数综合表

红外芳香烃结构指标				
取代比值 (I) $\frac{806\text{cm}^{-1}}{750\text{cm}^{-1}}$	取代比值 (II) $\frac{880+806\text{cm}^{-1}}{750\text{cm}^{-1}}$	甲基化比值 $\frac{1380\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$	脂芳比 $\frac{1460\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$	脱氧比 $\frac{1710\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$
0.4~0.1	0.58~1.2	2~3.6	5~8.6	0.95~2.0
0.68~0.72	0.9~1.0	1.5~2.7	3.7~6.1	1.15~1.74
0.77~1.09	0.98~1.35	1.8~2.6	4.1~5.6	0.8~2
0.48~0.9	0.54~1.18	1~2	2.6~4.0	0.71~0.93
0.54~0.6	0.75~0.99	2.5~5	5.3~11.76	0.84~1.1

表 6-8 绿泥石/蒙皂石转化带

井 深 (m)	饱和 烃 %	萜 烷 类		
		$T_m/T_s$	$\frac{C_{29}+C_{30}}{C_{27}+C_{28}}$	$\frac{C_{30}}{C_{28}}$
80   2000	31 (26.7~36.6)			
2000   2450	37~40 (33.7~37.7)	1.6	7.69	0.41
2450   3822	37~40 (24.5~37.2)	1.75~2.15	4.3~4.5	0.50~0.63
>3822	35~41 (18~41.3) 26~30.7	0.7~0.9 0.83~0.93	3.03~3.45 2.83~2.86	0.67~0.74 0.7

与各项地球化学参数综合表

热解色谱综合性参数				R <sub>o</sub> %	孢粉颜色
烃指数 mg烃/g 有机碳	氢指数 mg烃/g 有机碳	氧指数 mgCO <sub>2</sub> /g 有机碳	T <sub>max</sub> °C		
1~2.2	1.5~16.7 (一般5~8)	611~1487	417~432		黄
1.3	14.5	622	424		浅棕黄
2.3~15.5	14~58.3	214~650	430~441		棕黄
9.6~18.4	18~32	162~277	439~470	1.0	棕黄—棕黑 —棕
29~37.7	16~25.9	121~219	480~488	1.86	

## 参 考 文 献

- 〔1〕 任磊夫, “试论粘土矿物转化过渡结构”, 沉积学报, 第6卷, 第1期, 1988年。
- 〔2〕 黄第藩等, 《陆相有机质演化和成烃机理》, 石油工业出版社, 1984年。
- 〔3〕 南京大学地质系矿物岩石学教研室, 《粉晶X射线物相分析》, 地质出版社, 1980年。
- 〔4〕 H. 范、奥尔芬, 《粘土胶体化学导论》, 农业出版社, 1982年。
- 〔5〕 Hiemenz P. C., 《胶体和表面化学原理》, 北京大学出版社, 1983年。
- 〔6〕 Alietti A., American Mineralogist, Vol.57, 1972.
- 〔7〕 Anjob, Clays and clay Minerals, Vol.34, No.4, 1986.
- 〔8〕 Aumento F., Canadian Journal of Earth Sciences, Vol.3, 1966.
- 〔9〕 Bailey S. W., Clay Minerals, 17, 1982.
- 〔10〕 Bain D. C. and Russell J. D., Clay Minerals, 16, 1981.
- 〔11〕 Bole R., American Mineralogist, Vol.57, 1972.
- 〔12〕 Boles and Franks S. G., Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 49, No. 1, 1979.
- 〔13〕 Chang H. K., Mackenzie F. T. and Schoonmarker J., Clays and Clay Minerals, Vol. 34, No. 4, 1986.
- 〔14〕 Coombs D. S. and Whetten J. T., Geological Society of America Bulletin, Vol. 78, 1967.
- 〔15〕 Gottardi G., “Molecular Sieves”, 3rd International Conference on Molecular Sieves, 1973.
- 〔16〕 Harada K., American Mineralogist, Vol. 52, 1967.
- 〔17〕 Horton G., Contributions to Mineralogy and

- Petrology, Vol. 91, 1985.
- [ 18 ] Hower J., "X Ray Diffraction Identification of Mixed Layer Clay Minerals" , in. "Longstaffe F. T., "Short Course in Clays and Resource Geologist" , Mineralogical Association of Canada, 1981.
- [ 19 ] Lippmann F., "Sedimentary Carbonate Minerals" , 1973.
- [ 20 ] Martin Vivaildi J. L. and Mac Ewan D. M., Clay Minerals, Vol. 4, 1960.
- [ 21 ] Mupton A. "Clinoptilolite Redefined" American Mineralogist, Vol.45, 1960.
- [ 22 ] Perry E. and Hower J., Clays and Clay Minerals, Vol.18 1970.
- [ 23 ] Reeder R. J., "Carbonates, Mineralogy and Chemistry" , 1983.
- [ 24 ] Rieke H. H. and Chiligarian G. V., "Compaction of Argillaceous Sediments" , 1974.
- [ 25 ] Reynolds R. C. and Hower J., Clays and Clay Minerals, Vol. 18, 1970.
- [ 26 ] Reynolds R. C., "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification" , Chapter 4, 1980.
- [ 27 ] Sands D. and Drever I., "Authigenic Laumontite in Deep Sea Sediments" , In, Sand B. and Mupton A., "Natural Zeolites Occurrence, Properties Use" , 1978.
- [ 28 ] Schults L. G., Clays and Clay Minerals, Vol. 17, 1969.
- [ 29 ] Shimoda S., Clays and Clay Minerals, Vol. 18, 1970.
- [ 30 ] Srodon J., Clays and Clay Minerals, Vol. 28, 1980.
- [ 31 ] Stephen I. and Mac Ewan D. M., Geotechnique, 1950.
- [ 32 ] Stephen I. and Mac Ewan D. M., Clay Minerals

51131

Bulletin, 1, 1951.

(33) Weaver C. E. and Pollard L. D., "the Chemistry of Clay Minerals", 1974.

