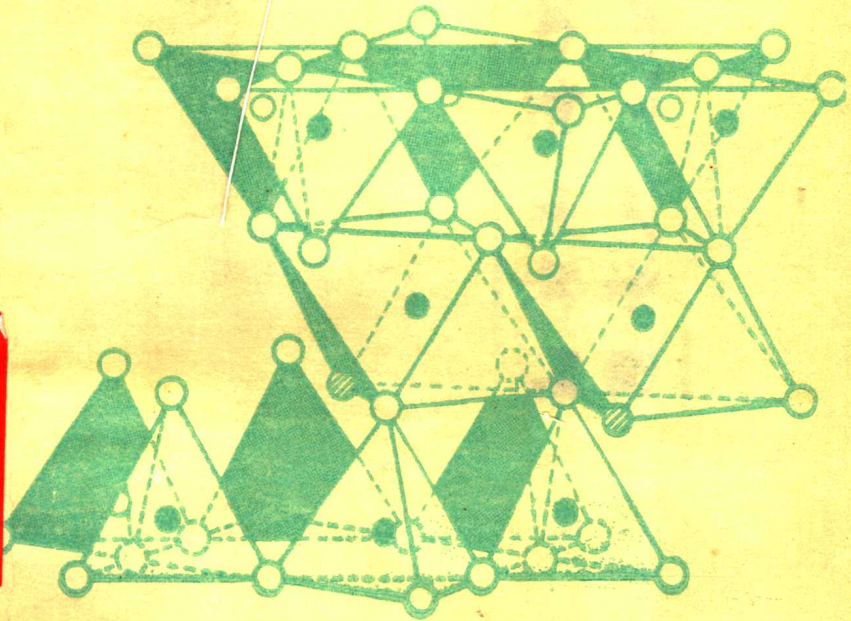


# 粘土 理化性能

孙维林 王铁军 刘庆旺



地质出版社

# 粘土理化性能

孙维林 王铁军 刘庆旺

地质出版社

(京)新登字085号

## 内 容 提 要

本书较系统地介绍了矿物的晶体结构知识,粘土矿物的结构、物理性能、电化学性能和其测定方法,为油田地质、钻井、油田开采和开发研究粘土提供了理论基础和实验方法;反映了国内外粘土矿物研究的先进科学技术水平和作者近十年的研究成果。

本书可供油田、地质、钻井、采油、开发专业师生和油田有关工程技术干部参考。

**粘 土 理 化 性 能**

孙维林 王铁军 刘庆旺

责任编辑:林雅琴 江晓庆

地质出版社出版发行

(北京和平里)

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所经销

开本: 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张: 6.5625 字数: 172000

1992年11月北京第一版·1992年11月香河第一次印刷

印数: 1—1000册 定价: 5.10元

ISBN 7-116-01172-2/P·990

## 前 言

在油气田的勘探、开发中经常遇到与粘土有关的问题，因而深入研究它的理化性能对更好地勘探、开发油气田将起着重要的作用。作者根据多年的教学经验和科研成果，为满足石油工业发展的需要，编写了这本书。本书最初是钻井工程专业学生的参考书，在内容上经过不断地充实提高后，又作为钻井工程学等专业研究生的教材使用。本书为石油地质、石油钻井、石油开采和开发工程专业对粘土的广泛研究和应用提供了基础理论和基本工作方法。

参加本书编写工作的还有孙玉学、赵黎安、张玉平和杨延生等同志。本书的全部插图由孙玉学同志完成。中国石油天然气总公司钻井局副局长工程师、大庆石油学院兼职教授徐同台同志对本书进行了审阅，并提出了宝贵的意见，对此表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，从广度、深度上写得还不够，书中也难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

1992年6月

# 目 录

<b>第一章 矿物晶体结构基本知识</b> .....	( 1 )
第一节 晶体与非晶体.....	( 1 )
第二节 晶体的空间格子.....	( 2 )
第三节 晶体的基本性质.....	( 5 )
第四节 晶体的对称性.....	( 10 )
第五节 晶体定向和晶面符号.....	( 15 )
第六节 晶体的堆积原理.....	( 25 )
<b>第二章 粘土矿物</b> .....	( 31 )
第一节 粘土矿物的基本结构.....	( 31 )
第二节 粘土矿物的分类.....	( 47 )
第三节 常见粘土矿物介绍.....	( 49 )
第四节 水在粘土矿物中的存在形式.....	( 74 )
第五节 粘土矿物的构造式、化学组分式.....	( 76 )
<b>第三章 粘土的物理性能</b> .....	( 85 )
第一节 粘土的密度及测定方法.....	( 85 )
第二节 粘土的粒度及其分析.....	( 91 )
第三节 粘土的含水性及其测定.....	( 106 )
第四节 粘土的水化、膨胀、分散和收缩性能及其测定.....	( 108 )
第五节 粘土的比表面积及其测定.....	( 118 )
<b>第四章 粘土的电化学性能</b> .....	( 127 )
第一节 粘土的带电性.....	( 127 )
第二节 粘土的 pH 值.....	( 136 )
第三节 粘土的阳离子交换容量及其测定.....	( 140 )
第四节 粘土的交换性阳离子及其测定.....	( 152 )
第五节 粘土的吸附性及其测定.....	( 163 )
第六节 粘土胶体的电动性及其测定.....	( 182 )
<b>附录 比重计的选择及校正</b> .....	( 200 )

# 第一章 矿物晶体结构基本知识

结晶学和矿物学是分别研究晶体和矿物的两门自然科学。这两门科学之间有着极为密切的关系：绝大多数矿物都是晶体，它们是结晶学研究的重要内容；而结晶学正是首先从研究矿物的晶体开始发展起来的。

根据现有资料统计，目前已发现3300多种矿物。矿物是由地质作用所形成的天然单质或化合物，绝大多数是固态，具有相对固定的化学组成和确定的内部结构，是组成岩石和矿石的基本单元。粘土矿物是矿物中的一类，可组成各种粘土岩。另外还有少数的液态矿物，如自然汞（Hg）等，以及有机矿物，如琥珀（ $C_{20}H_{32}O_2$ ）等。

粘土在钻井中的重要地位，不仅体现在它是配制泥浆的主要材料，而且体现在井眼稳定、坍塌和防止油气层的污染等方面。粘土由粘土矿物组成，这些矿物又是晶体，因此研究矿物的晶体结构知识有助于研究粘土的理化性能。

## 第一节 晶体与非晶体<sup>[1]</sup>

矿物中绝大部分是晶质矿物，粘土矿物也是晶质矿物。

晶体的定义，是内部质点在三维空间周期性地重复排列的固体，或者说是具有格子构造的固体。不同的晶体，它们的内部质点种类不同，排列的方式和间隔大小相应地也不同。不过目前仍有一种习惯，将“晶体”这一名称，专门用以指具有几何多面体外形的晶体，而将不具有几何多面体外形的晶体称为晶粒或晶块。

在矿物学中，还根据结晶颗粒的大小，将结晶体分为显晶质和

隐晶质两类。凡是结晶颗粒能用一般放大镜看清者，称为显晶质；无法分辨者则称为隐晶质。

晶体的分布是广的，并不局限于矿物的范畴。象食盐、白糖、钢铁、合金、陶瓷以及绝大多数固体化学药品等都是晶体。

非晶质体是与晶体相对立的概念，也是一种固体，但其内部质点在三维空间不作周期性重复排列。非晶质体不遵循晶体所具有的规律；在外形上，它在任何条件下都不可能自发地成长为规则的几何多面体；在内部结构上，其各个部分之间，仅仅在统计意义上是均一的，在不同方向上的性质则是同一的。所以，非晶质体在外形上是一种无定形的固态物体，在内部性质上则是统计上均一的各向同性体。其实，从这些方面的特性来看，非晶质体倒是更类似于液体。因此，非晶质体也可以被认为是过冷却的液体，或者说硬化了的液体。当加热非晶质体时，它将逐渐软化，最后变为熔体，但没有固定的熔点。

非晶质体与晶体相比，其分布远不如晶体那么广泛。玻璃、塑料、树脂、沥青等少数物质属于非晶质体的范畴。

晶体与非晶质体在一定的条件下是可以相互转化的。使非晶质体调整其内部质点的排列方式向晶体转化的作用，称之为脱玻化或晶化作用；相反，使晶体内部质点的规则排列遭到破坏并向非晶质体转化的作用，称之为玻璃化或非晶化作用。

## 第二节 晶体的空间格子〔2〕

晶体内部构造的最基本的特征是质点在三维空间作有规律的周期重复。空间格子是表示晶体内部构造中质点重复规律的几何图形。

在历史上，人们第一个实际测定的具体晶体结构就是NaCl的晶体结构(见图1-1)。圆圈与黑点分别代表 $\text{Cl}^-$ 离子和 $\text{Na}^+$ 离子。这个立方体小方块，是从食盐内部结构中割取出来的极小部分，图中

已放大了若干倍。实际上在 $1\text{mm}^3$ 体积内，包含了大约 $7 \times 10^{17}$ 个这样的立方体小块。沿着这个立方体小块棱的方向， $\text{Cl}^-$ 离子和 $\text{Na}^+$ 离子以相等的间隔交替排列，每隔 $0.5628\text{nm}$ 重复一次；在相互平行的立方体的面对角线上， $\text{Cl}^-$ 或 $\text{Na}^+$ 离子各自均以 $0.3978\text{nm}$ 的相等间隔连续排列；在其它任何方向上，情况也完全类似。在食盐的内部结构中，每个离子被6个异性离子以最短的距离包围着，即配位数等于6；所有的 $\text{Cl}^-$ 离子和 $\text{Na}^+$ 离子在三维空间作周期性重复排列，构成一种格子状的构造。

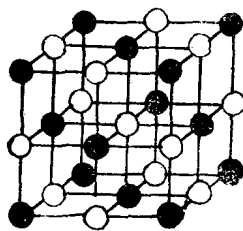


图 1-1 氯化钠晶体结构

●— $\text{Na}^+$ 离子；○— $\text{Cl}^-$ 离子

对于任何一种晶体，不论外形是否规则，它们的内部质点在三维空间都有规律地作周期性重复排列，构成格子状构造，这是一切晶体共有的性质。不同晶体的质点种类不同，它们的排列方式和间隔大小也不同。

在我们掌握了食盐的晶体结构之后，我们对它可作某种抽象：在晶体结构中任选出一个几何点（这个几何点可取在 $\text{Cl}^-$ 离子或 $\text{Na}^+$ 离子中心），然后在构造中找出与此几何点相当的几何点（或称相当点）。相当点的分布可以体现晶体构造中所有质点的重复规律。相当点在三维空间中作格子状排列，由其组成的格子称为空间格子（见图1-2）。

空间格子的要素如下。

1. 结点 为空间格子中的点，代表晶体构造中的相当点。在实际晶体中，结点的位置可为同种质点所占据。但就结点本身而言，它们并不代表任何质点，它们只有几何意义，为几何点。

2. 行列 结点在直线上的排列，即构成行列，如图1-3所示。空间格子中任意两个结点联起来就是一条行列的方向。行列中相



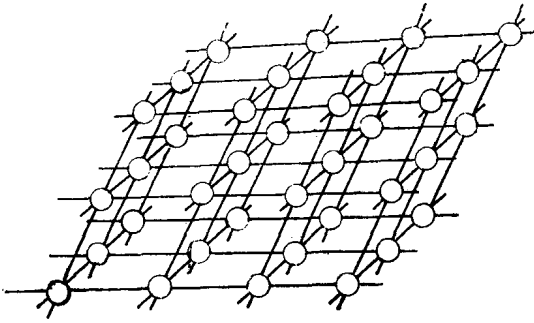


图 1-2 空间格子

邻结点间的距离称为该行列的结点距,如图1-3中的 $a$ 。在同一行列中结点距是相等的,在平行的行列上结点距也是相等的;不同方向的行列,其结点距一般是不等的,某些方向的行列上结点分布较密,而另一些则较稀(参见图1-2)。

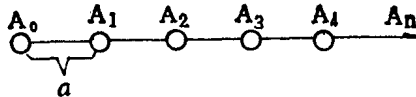


图 1-3 空间格子的行列

3. 面网 结点在平面上的分布即构成面网,如图1-4所示。空间格子中不在同一行列上的任意三个结点都可联成一个面网,换句话说,任意两个相交的行列就可组成一个面网。面网上单位面积内结点的密度称为面网密度。相互平行的面网,面网密度相同;相互不平行的面网,面网密度一般不同。

4. 平行六面体 从三维空间来看,空间格子可以划出一个最小单位来,那就是平行六面体(如图1-5所示)。平行六面体是由3对平行而且面积相等的面组成的。

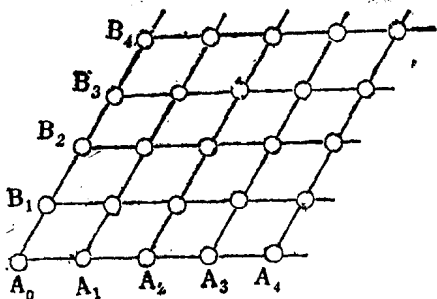


图 1-4 空间格子的面网

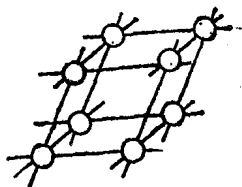


图 1-5 平行六面体

### 第三节 晶体的基本性质〔2〕

#### 一、自限性

晶体在适当的条件下可以自发地形成几何多面体的性质，为晶体的自限性。由图1-1看出，晶体为平的晶面所包围，晶面相交成直的晶棱，晶棱汇集成尖的角顶。晶体的多面体形态，是其格子构造在外形上的直接反映。晶面、晶棱与角顶分别与格子构造中的面网、行列及结点相对应。

晶体多面体形态受格子构造的制约，服从于一定的结晶学规律。

#### 1. 晶面发育的顺序——布拉维法则

晶体的生长过程，实质上是物质质点向晶体上粘结的过程。晶面的面网密度不同，其对介质中质点的引力就不同，因而其发育程度也就不一样。图1-6是晶面对物质质点的引力与面网密度的关系示意图。该图表示晶体的一个截面，其上有垂直纸面的AD、AB、BC、CD四个晶面。这些晶面的面网密度之间的关系是  $AB = AD > BC > CD$ ，而它们对介质中质点的引力大小顺序则正好与其面网密度的大小顺序相反，因为质点间的引力与它们之间的

距离的平方成反比。在AB面上联系介质中质点的是两个较远的质点和一个最近的质点，在BC面上为两个最近的和一个较远的质点，CD面上则为两个较远的和两个较远的质点。显然，晶面的面网密度愈小，其对介质中质点的引力愈大，因而其生长速度（指单位时间内垂直晶面方向所增长的厚度）也就愈快。晶体的生长具体表现为晶面的平行向外增生，如图1-7所示。生长速度快的晶面a逐渐缩小，以至于消失；生长速度慢的晶面b逐渐扩大，最后保留在晶体上。因此，晶体被面网密度大的晶面所包围，这就是所谓布拉维法则。这一法则很重要，但是比较粗略，它的缺点是只考虑了面网本身，没有考虑晶体生长的环境。因此，它不能解释为什么在不同的条件下，同种晶体可以具有不同的形态。

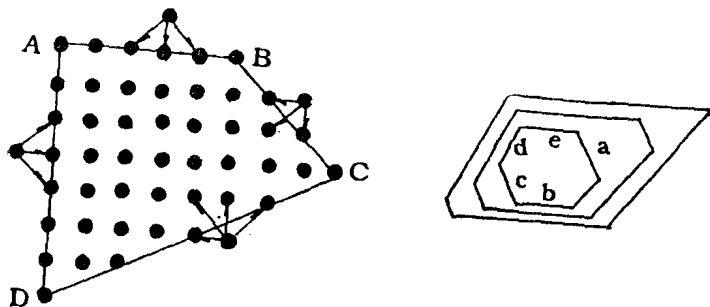


图 1-6 晶面对质点的引力与面网密度的关系 图 1-7 晶面的生长速度

严格地讲，晶面生长速度与其比表面能大小成正比关系。处于晶体内部的质点，为四周的离子所包围，电价饱和，在结晶过程中已把可以放出的能量全部放出，使晶体内具有最小内能。但是处于晶体表面上的质点，电价则是不饱和的，与晶体内部质点相比较具有较多的能量，这就构成了晶体的表面能。 $1\text{cm}^2$ 晶面的表面能称为该晶面的比表面能。由于一个表面至少是两种介质的界面（如晶体处于溶液中时其表面是晶体的晶面与溶液的界面），因此比表面能一方面决定于晶面本身的构造（如面网密

度、质点的种类等），同时也决定于介质的成分、浓度以及温度、压力等。

晶体常趋向于具有最小的表面能，因为这样它才最稳定。

居理和吴里夫对晶体生长时应有的形态拟定了下列的法则：当晶体与溶液或溶体处于平衡状态时，它所具有的形态（平衡形态）应使其总的表面能最小。

综上所述，可得如下结论。

（1）晶面的发育与面网结构有关。一种晶体具有一定的成分和内部结构，因而常显示出一定的晶体形态，它可以作为我们识别物质的一种标志。

（2）同种晶体在不同的条件下（介质性质不同）生长时，晶体形态上有时可能出现某些不同的特征，因此晶体形态特征可以帮助我们推断晶体的生成条件。

## 2. 面角恒等定律

尽管晶体形态千变万化，但是同种物质（成分、构造相同）的所有晶体，其对应晶面间的夹角恒等。这一规律称为面角恒等定律。

从晶体的格子构造来看，成分和构造相同的晶体的对应晶面的面网应当是相同的，故其夹角必然恒等。同时，晶体的生长过程是面网平行向外增生的过程（见图1-7），因此不论晶体生长形态如何，其晶面的夹角是不会改变的。

## 二、均一性

由于晶体是具有格子构造的固体，且在同一晶体的各个不同部分质点的分布是一样的，所以晶体各部分的物理性质与化学性质是相同的，这个性质称为晶体的均一性。

应该指出，非晶质体也具有其均一性，如玻璃的不同部分的折射率、膨胀系数、导电率等都是相同的。由于非晶质体的质点排列不具有远程规律，即不具有格子构造，因而其均一性是统计的、平均近似的均一性，即统计均一性。

### 三、异向性（各向异性）

在晶体的同一格子构造中，不同的方向上质点的排列规律一般是不同的，因此晶体的性质也随方向的不同而有所差异，这就是晶体的异向性。如云母、方解石等矿物晶体，受力后可沿一定的方向裂开成光滑的平面。矿物晶体的力学、光学、热学、电学等性质也都有明显的异向性。

非晶质体一般是具有等向性的，其性质不因方向变化而有所差别。

### 四、对称性

晶体具有异向性，但并不排斥在某些特定方向上具有相同性。在晶体的外形上，也常有相等的晶面、晶棱和角顶重复出现。这种相同的部分在不同的方向或位置上作有规律地重复出现的性质称为晶体的对称性。晶体的对称性取决于它的格子构造，格子构造本身就是质点重复规律的体现。对称性是晶体极重要的性质，是晶体分类的基础，以后还将专门叙述。

### 五、最小内能

在相同的热力学条件下，晶体物质与非晶体物质、液体、气体相比，其内能最小。所谓内能包括质点的动能与势能（位能）。动能与物体所处的热力学条件有关，温度越高质点运动越强烈，动能也就越大，因此动能不能直接用来比较物体内能的大小；势能仅取决于质点间的距离与排列，可以用来比较物体内能的大小。

晶体内部质点有规律的排列是质点间的引力和斥力达到平衡的结果，因此质点间的距离无论增大或缩小，都将引起质点相对势能的增加。非晶体、液体、气体由于其内部质点排列的不规律性，质点间的距离不可能是平衡距离，因此它们的势能都比晶体的大，就是说在相同的热力学条件下，它们的内能都比晶体的大。实验证明，当物体由非晶体状态、液态和气态过渡到结晶体状态时，都有热能放出；相反，晶体状态的破坏都要吸热。

图1-8表明，当加热晶体时，最初期间温度是随时间增加而逐

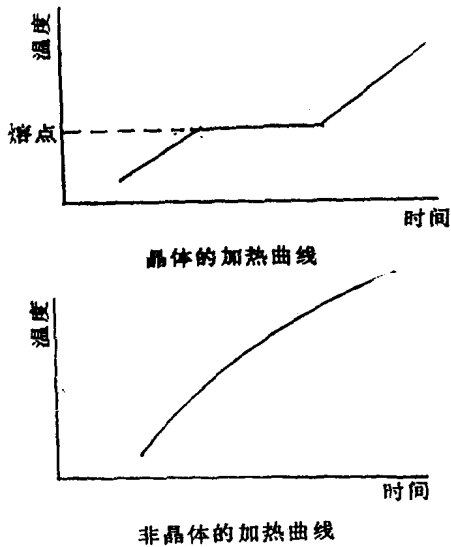


图 1-8 晶体与非晶体的加热曲线

渐上升的,当达到某一温度时,晶体开始熔解,同时温度不随时间上升,此时所加的热量全部用于破坏晶体的格子构造,直到晶体完全熔解,温度才开始继续上升。在温度停止上升的时间内,晶体吸收一定的热量而使自己转化为液体,这些热量称为熔解潜热。由于晶体格子构造中各部分的质点是按同一方式排列的,破坏晶体各个部分需要的温度相同,因此晶体具有一定的熔点。

非晶体与晶体不同,由于它们不具有格子构造,所以它们没有一定的熔点。例如,玻璃被加热时,它首先变软,然后逐渐变为粘稠液体,最后变为真正的液体。在加热过程中温度一直上升,其加热曲线为一光滑的曲线。

## 六、稳定性

由于晶体的内能最小,因此其结晶状态是一个相对稳定的状态,这就是晶体的稳定性。其稳定性可以由晶体、气体、液体中质点运动状态的不同来说明。

在气体中,质点作直线运动,其运动方向只有与其它质点相碰撞时才改变。因此气体有扩散性质,趋向于占有空间最大的体积。

在液体中,质点运动时彼此不分离。质点运动具有双重性,即质点一方面振动,另一方面也在相对移动,因此液体可以流动,其形态决定于容器的形状。

晶体具有格子构造,质点只在平衡位置上振动,而不脱离其平衡位置,因此晶体是一个相对稳定的体系。结晶状态是一个相对稳定的状态,要使它向液态或气态转化必须从外界给予能量。晶体的稳定性使其具有规则的几何外形。

固态非晶体从质点运动的角度来看类似晶体或粘度极大的液体。固态非晶体的质点处于振动状态,质点的相对移动极为困难,但时间长了或温度较高时这种移动变得明显。因此非晶体相对于晶体而言是不稳定的,有自发的向晶体转变的趋向。

#### 第四节 晶体的对称性<sup>[2]</sup>

对称现象在自然界和我们生活中都是常见的。如图形的对称必须具有两个以上的相同部分,而且相同的部分通过一定的操作彼此可以重合起来。

对称就是物体相同部分有规律的重复。晶体是具有对称性的,晶体外形的对称表现为相同的晶面、晶棱和角顶的规律性的重复。

欲使对称物体中相同部分重复,必须通过一定操作,这种操作称之为对称操作。在进行对称操作时所应用的辅助几何要素(如点、线、面),称为对称要素。

对于晶体的对称性,可能存在的对称要素和相应的对称操作如下。

##### 一、对称面( $P$ )

对称面(一个假想的平面)为对称要素,而对称操作为此

平面的反映。

对称面是一个假想的平面，它将晶体图形平分分为互为镜像的两个相等部分。

图1-9a中 $P_1$ 和 $P_2$ 都是图形的对称面（垂直于纸面），因为 $P_1$ 和 $P_2$ 面都可以把图形ABDE平分成两个互为镜像的相等部分；但是在图1-9b，AD面（垂直于低面）不是图形ABDE的对称面，因为它虽然把图形ABDE平分分为两个相等的三角形AED和ABD，但是两个三角形并不互为镜像。三角形AED的镜像是三角形 $AE_1D$ 。

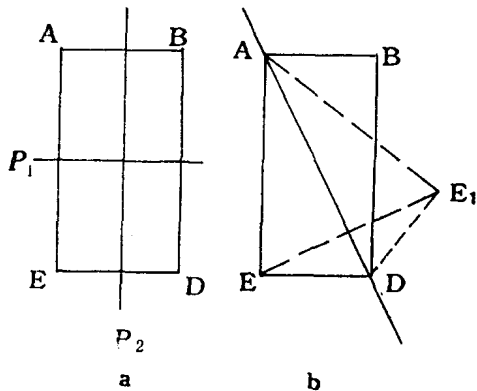


图 1-9

a— $P_1$ 和 $P_2$ 为对称面，b—AD为非对称面

图1-10显示了立方体的九个对称面，其中a表示垂直晶面和通过晶棱中点并彼此互相垂直的三个对称面，b表示包含一对晶棱、互相垂直且斜切晶面的六个对称面。

在晶体中，对称面与晶面、晶棱有如下的关系：1. 对称面垂直平分晶面（如图1-10的a和b）；2. 对称面垂直晶棱并通过它的中点（如图1-10中的a）；3. 对称面包含晶棱（如图1-10中的b）。



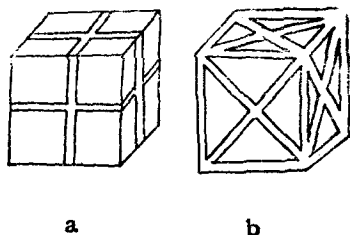


图 1-10 立方体的九个对称面

对称面以 $P$ 表示。晶体中的对称面可以有1到9个,最多为9个。一般把对称面的数目写在对称面符号 $P$ 的前面,如立方体的对称面有9个,可记作 $9P$ (图1-10)。

## 二、对称轴( $L^n$ )

对称轴为对称要素,相应的对称操作是围绕一根直线的旋转。

对称轴是一根假想的直线,当图形围绕此直线旋转一定角度后,可使相等图形重复。旋转一周重复的次数称为轴次( $n$ ),重复时所旋转的最小角度称基转角 $\alpha$ ,两者之间的关系为 $n = 360^\circ / \alpha$ 。

对称轴以 $L$ 表示,轴次写在它的右上角,记作 $L^n$ 。晶体在外形上可能出现的对称轴和轴次如表1-1所示。

一次对称轴 $L^1$ 无实际意义,因为任何晶体围绕任意直线旋转 $360^\circ$ 都可以恢复原状。轴次高于2的对称轴为高次对称轴,即 $L^2$ 、 $L^4$ 、 $L^6$ 。

图1-11列举了晶体中的对称轴 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ 和 $L^6$ 。图1-11表示垂直相应对称轴的切面图形。

在晶体中不可能出现五次对称轴及高于六次的对称轴,这一规律称为晶体对称规律。五次或高于六次的对称轴不符合空间格子的规律。在空间格子中,垂直对称轴一定有面网存在,围绕该