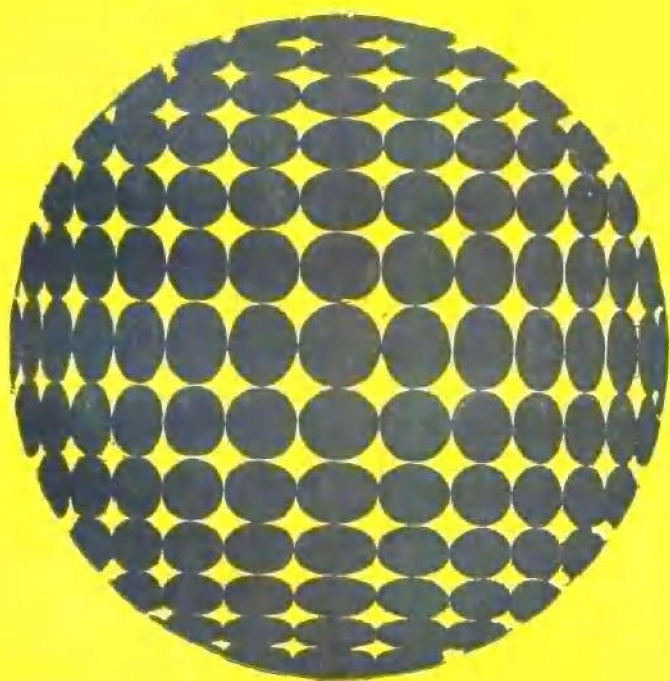


储集岩研究方法丛书

CHUJIRAN YANJIUFANGFA CONGSHU

X射线衍射分析技术及其地质应用

林西生 应凤祥 郑乃萱 编著



地质出版社

51131

SY07/03

储集岩研究方法丛书

X射线衍射分析技术及其 地质应用

林西生 应凤祥 郑乃莹 编著



200390111



00372213



石油工业出版社

内 容 提 要

本书是《储集岩研究方法丛书》之一。书中简要介绍了X射线衍射技术的一些基本概念、基本规律和特点，重点介绍混合层粘土矿物和自生矿物X射线谱图解释及其地质应用。

编写本书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。本书对于直接从事粘土矿物和自生矿物X射线分析的技术人员也有较大的参考价值。

储集岩研究方法丛书 X射线衍射分析技术及其 地 质 应 用

林西生 应凤祥 郑乃萱 编著

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京海淀昊海印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32 开本4 $\frac{3}{8}$ 印张125千字 印 1—1,500

1990年11月北京第1版 1990年11月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0475-5/TE·456

定价：1.35元

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开、发的需要，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所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,17Å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凹陷的营参1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_a 、 I_b 、 I_c 与 II 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_b 型,而在变质相则由 I_b 型转化为 II 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 Ca^+ 型、过渡型和 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、 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，其主要成分是莫来石和刚玉。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。莫来石、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大小约为 $100\mu\text{m}$ 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 Ca^{2+} -型蒙脱石层间只有两层水，其厚度约为 $5 \text{ \AA}$ ；而 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， Ca^{2+} -型蒙脱石的 $d(001) \cong 10 \text{ \AA} + 5 \text{ \AA} = 15 \text{ \AA}$ ；而 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°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 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。

I/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 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 Ca^{2+} 被 Fe^{2+} 或 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),意义是计数/秒。

2. 横坐标

为衍射角,用 2θ 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 2θ 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° 。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° 。

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 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 $I(2\theta)$