

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 5163—1995

沉积岩粘土矿物相对含量 X 射线衍射分析方法

1995-12-25 发布

1996-06-30 实施

中国石油天然气总公司 发布

目 次

前言

1 范围	1
2 引用标准	1
3 粘土分离方法	1
4 定向片制备方法	2
5 定性分析	4
6 定量分析	5
附录 A(标准的附录) 粘土分离	8
附录 B(标准的附录) 粘土矿物 X 射线衍射谱图	9
附录 C(标准的附录) 定性分析	13
附录 D(提示的附录) 定量方法	14

前 言

本标准是在 SY 5163—87《用 X 射线衍射仪测定沉积岩粘土矿物的定量分析方法》的基础上修订的。修订的主要内容如下：

粘土矿物定性分析和相应的 X 射线衍射谱图；

矿物组合为蒙皂石、绿泥石 / 蒙皂石混层、伊利石、高岭石和绿泥石时的定量计算方法；

矿物组合为伊利石 / 蒙皂石混层、绿泥石 / 蒙皂石混层、伊利石、高岭石和绿泥石时的定量计算方法；

分别测定蒙皂石和伊利石 / 蒙皂石混层含量的方法；

粘土分离步骤；

乙二醇饱和温度；

衍射峰积分强度的测定方法。

本标准从生效之日起，同时代替 SY 5163—87。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 都是标准的附录；

本标准的附录 D 是提示的附录。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：石油勘探开发科学研究院实验中心。

本标准起草人 林西生 包于进 郑乃萱 韩 慧 郭桂荣

沉积岩粘土矿物相对含量 X 射线衍射分析方法

1 范围

本标准规定了粘土分离、定向片制备和蒙皂石 (S)、伊利石 / 蒙皂石混层 (I/S)、伊利石 (It)、高岭石 (Kao)、绿泥石 (C) 和绿泥石 / 蒙皂石混层 (C/S) 的定量分析方法。

本标准适用于沉积岩粘土矿物 X 射线衍射定性和定量分析。

2 引用标准

下列标准包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

SY/T 5477—92 碎屑岩成岩阶段划分规范

SY/T 5983—94 伊利石 / 蒙皂石间层矿物 X 射线衍射鉴定方法

JJG 629—89 多晶 X 射线衍射仪

3 粘土分离方法

3.1 原理

根据斯托克斯法则，采用自然沉降法进行分离。

3.2 设备与器材

- a) 离心机；
- b) 碎样机；
- c) 电热干燥箱；
- d) 电热水浴锅；
- e) 超声波清洗器；
- f) 瓷研钵；
- g) 铜研钵；
- h) 玛瑙研钵；
- i) 高型烧杯；
- j) 低型烧杯；
- k) 虹吸管；
- l) 注射器；
- m) 标准筛。

3.3 试剂

- a) 盐酸：化学纯；
- b) 双氧水：化学纯；
- c) 乙醇：化学纯；
- d) 氨水：化学纯；
- e) 六偏磷酸钠：分析纯；
- f) 乙二醇四乙酸钠：分析纯；

- g) pH 精密试纸;
- h) 三氯甲烷: 化学纯。

3.4 泥岩粘土分离步骤

3.4.1 将样品粉碎至小于 1mm 粒径。

3.4.2 把粉碎后的样品放在高型烧杯中, 加蒸馏水浸泡, 用超声波促进分散。

3.4.3 若粘土悬浮, 吸取粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的悬浮液。不同温度下吸取 10cm 悬浮液所需的时间见附录 A (标准的附录)。

3.4.4 若粘土不悬浮可适当处理, 直到悬浮。

- a) 除去碳酸盐, 方法见 3.6.2;
- b) 用双氧水除去有机质;
- c) 湿磨;
- d) 用蒸馏水反复洗涤;
- e) 加几滴氨水或浓度为 5% 的六偏磷酸钠溶液。

3.4.5 将吸取的悬浮液离心, 使粘粒沉降。

3.4.6 将离心后的样品在低于 60°C 电热干燥箱中烘干。

3.4.7 将烘干后的样品用玛瑙研钵磨至手摸无粒感。用纸包好, 标明样品编号。

3.5 砂岩粘土分离步骤

3.5.1 粉碎样品至小于 5mm 粒径。

3.5.2 含油砂岩用三氯甲烷抽提至荧光 4 级以下。

3.5.3 其他步骤同 3.4.2~3.4.7。

3.5.4 依需要吸取粒径小于 $2\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 的粘粒。

3.6 碳酸盐岩粘土分离步骤

3.6.1 粉碎样品至小于 0.2mm 粒径。

3.6.2 除去碳酸盐采用两种方法:

3.6.2.1 稀酸法: 将样品用 2%~3% 的盐酸反复处理至无反应。白云石类矿物需在温度低于 60°C 的水浴上进行加热处理。

3.6.2.2 络合法 (EDTA): 将粉碎的样品用乙二胺四乙酸钠饱和溶液在低于 50°C 水浴上或电热干燥箱中处理至无反应。

3.6.3 把除去碳酸盐的样品用蒸馏水反复洗涤, 使粘粒悬浮。

3.6.4 其余步骤同 3.4.3, 3.4.5~3.4.7。

3.7 火山碎屑岩粘土分离步骤

参照 3.4, 3.5 进行。

4 定向片制备方法

4.1 设备和器材

- a) 离心机;
- b) 真空泵;
- c) 超声波清洗器;
- d) 分析天平: 感量 0.1mg;
- e) 马福炉;
- f) 载玻片: $75.5\text{mm}\times 25.5\text{mm}\times 1.2\text{mm}$;
- g) 玻璃试管: 10mL;
- h) 干燥器;

- i) 抽滤漏斗;
- j) 抽滤瓶;
- k) 微孔滤膜: 孔径 $0.45\mu\text{m}$;
- l) 定性滤纸。

4.2 试剂

- a) 乙二醇: 化学纯;
- b) 氯化钾: 化学纯;
- c) 盐酸: 化学纯;
- d) 水合联氨: 化学纯。

4.3 自然定向片(N)制备

4.3.1 干样法

将 40mg 干样放入 10mL 试管中, 加入 0.7mL 蒸馏水, 搅匀, 用超声波使粘粒充分分散, 迅速将悬浮液倒在载玻片上, 风干。

4.3.2 悬浮液法

加适量蒸馏水于经离心沉降获得的粘土中, 搅匀, 吸取 0.7~0.8mL 的悬浮液于载玻片上, 风干。

4.3.3 抽滤法

装置如图 1、图 2 所示。

启动真空泵, 将浸泡过的微孔滤膜放在漏斗上。分几次倒入悬浮液, 每次倒入的悬浮液 10min 内抽完。待粘土膜达 $30\sim 40\mu\text{m}$ 厚时取下滤膜, 将滤膜反贴在载玻片上, 然后置于培养皿中干燥。

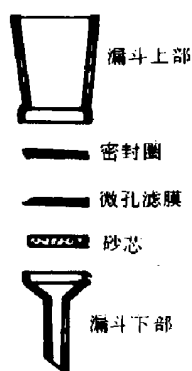


图 1 抽滤漏头

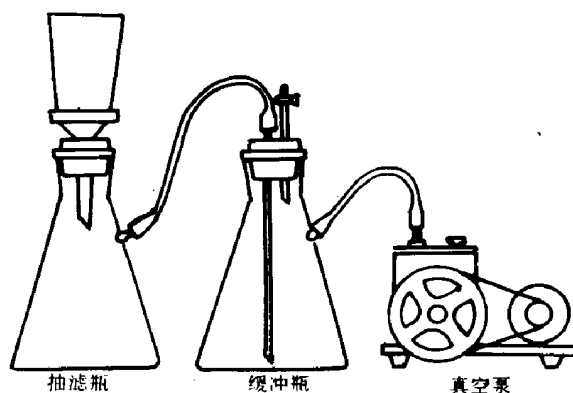


图 2 抽滤装置

4.4 自然定向片处理

4.4.1 乙二醇饱和片 (EG)

用乙二醇蒸气在 40~50℃ 条件下将自然定向片恒温 7h, 冷却至室温。

4.4.2 加热片 (550℃)

在 (550±10)℃ 条件下将乙二醇饱和片恒温 2h, 自然冷却至室温。

经处理后若伊利石的 1.0nm 峰强度下降太大, 则应通过实验确定加热温度与恒温时间。

4.5 特殊片制备

4.5.1 盐酸片 (HCl)

加 6mol/L 的盐酸于 40~50mg 样品中, 在 80~100℃ 水浴上处理 15min, 冷却后离心洗涤至无氯离子。制片方法同 4.3.1。

4.5.2 联氨片 (NH₂·NH₂)

在装有 6mL 联氨的试管中放进一些干样, 使粘土充分分散, 15h 后经离心并倾出清液, 将湿样均匀地涂在载玻片上, 立即上机分析。

4.5.3 钾离子饱和片 (KCl)

称 40mg 样品放入试管中, 加入 1mol/L 的氯化钾溶液 7mL, 饱和三次后用蒸馏水洗涤至无氯离子。制片方法同 4.3.1。

5 定性分析

常见粘土矿物 X 射线鉴定特征见表 1, 其典型 X 射线谱图见附录 B (标准的附录)。谱图中, 峰顶所标的数值是晶面间距, 所标的矿物符号表示该峰属于这个矿物。

表 1 粘土矿物 X 射线鉴定表

矿物	谱 图 特 征			
	N	EG	550℃	HCl
Kao	有 0.72nm 和 0.358nm 两个衍射峰	0.72nm 和 0.358nm 二峰无变化	晶格破坏, 峰消失	峰位置无变化
C	有 1.42nm, 0.71nm, 0.48nm 和 0.353nm 四个衍射峰, 其中 0.71nm 峰最强, 0.353nm 峰次之	1.42nm, 0.71nm, 0.48nm 和 0.353nm 四峰无变化	1.42nm 峰移动到 1.38nm, 其余各峰强度大大减弱以至消失	大多数晶格破坏, 峰消失
S	在相对湿度为 50% 时, 钙蒙皂石有 1.50nm 峰, 钠蒙皂石有 1.25nm 峰	有 1.70nm, 0.852nm 和 0.562nm 峰	1.70nm 峰移动到 1.00nm	—
It	有 1.00nm, 0.500nm 和 0.333nm 峰, 其中 0.500nm 峰强度约为 1.00nm 峰强度的 1/3	1.00nm, 0.500nm 和 0.333nm 峰无变化	1.00nm 峰位不变, 强度不变或略有变化	峰位置无变化
I/S	见 SY/T 5983 和 SY/T 5477			—
C/S	绿泥石 / 钙蒙皂石: 在 1.50nm 与 1.42nm 之间有峰; 绿泥石 / 钠蒙皂石: 在 1.42nm 与 1.25nm 之间有峰	在 1.70nm 与 1.42nm, 0.852nm 与 0.71nm 之间分别有一衍射峰, 见附录 C (标准的附录)	在 1.42nm 与 1.00nm 之间出现一个峰	大多数晶格破坏, 峰消失

6 定量分析

6.1 仪器

多晶 X 射线衍射仪:测角仪测角准确度优于 0.02° ; 仪器分辨率优于 60%; 综合稳定度优于 $\pm 1\%$ 。检定方法按 JJG 629 进行。

6.2 测试条件

- a) Cu— $K\alpha$ 辐射;
- b) 发散狭缝与散射狭缝均为 1° , 接收狭缝为 0.3mm;
- c) 扫描速度: 根据衍射峰的强度, 采用 $2^\circ (2\theta) / \text{min}$ 或 $4^\circ (2\theta) / \text{min}$;
- d) 采样步宽: 根据衍射峰的宽度, 采用 $0.02^\circ (2\theta)$ 或 $0.04^\circ (2\theta)$;
- e) 工作电压: 30~45kV;
- f) 工作电流: 20~100mA;
- i) 扫描范围:
 N 片: $15^\circ \sim 2.5^\circ (2\theta)$;
 EG 片: $30^\circ \sim 2.5^\circ (2\theta)$;
 550℃ 片: $14^\circ \sim 3^\circ (2\theta)$;
 HCl 片: $30^\circ \sim 3^\circ (2\theta)$ 。

6.3 基线

在谱图上确定最低的背景点 B 与相应的位置 $2\theta_0$ 。在 $2\theta > 2\theta_0$ 范围作过 B 点并与 2θ 坐标轴平行的直线; 在 $2\theta < 2\theta_0$ 范围作过 B 点的弧线, 二者构成了基线 (见图 3)。

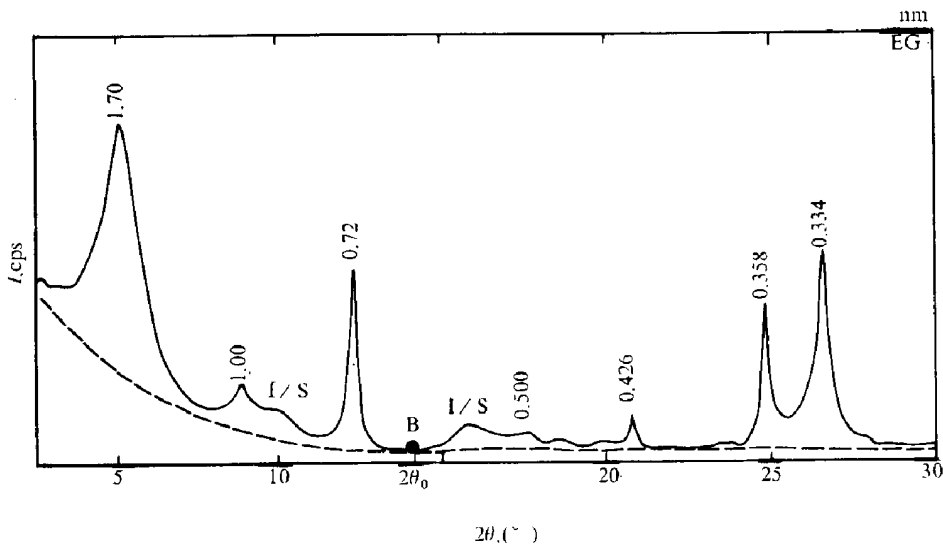


图 3 谱图的基线

6.4 衍射峰

6.4.1 衍射强度表示法

用积分强度 (简称强度) 或峰高表示, 其单位分别为总记数 (n) 与记数/秒 (cps)。

6.4.2 积分强度测定方法

应用曲线拟合原理, 采用计算机进行分峰求得 (见图 4)。当峰分立时, 也可以采用相应程序, 直接计算。

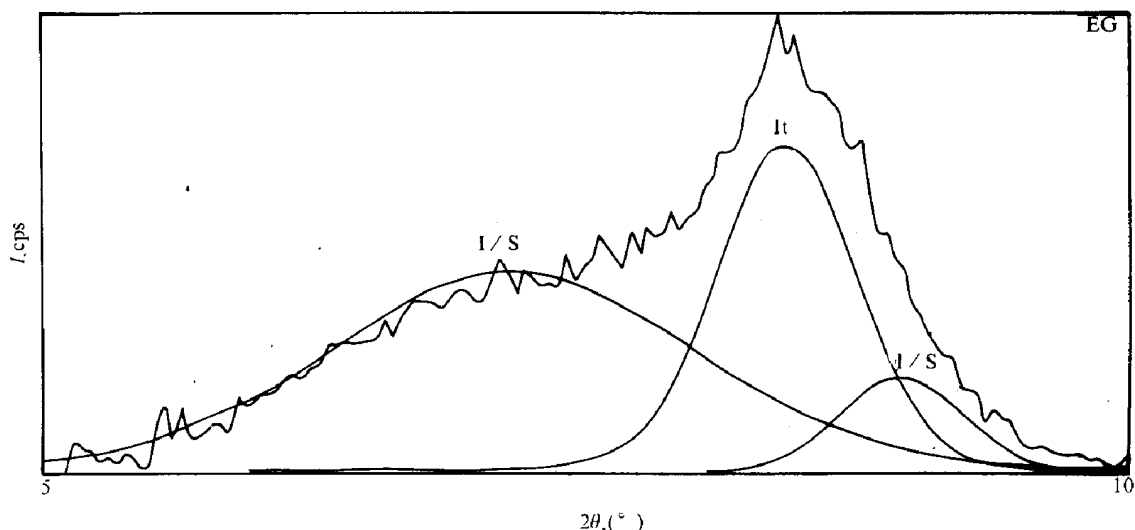


图4 分峰结果

6.5 定量方法

6.5.1 矿物组合为 S, I/S, It, Kao 和 C 时的百分含量计算公式为:

$$(Kao + C) = \frac{I_{0.7nm}(N) / 1.5}{I_{0.7nm}(N) / 1.5 + I_{1.0nm}(550^{\circ}C)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$Kao = \frac{h_{0.358nm}(EG)}{h_{0.358nm}(EG) + h_{0.353nm}(EG)} \times (Kao + C) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$C = (Kao + C) - Kao \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$S = \frac{I_{1.7nm}(EG) / 4}{I_{1.0nm}(550^{\circ}C)} \times [100 - (Kao + C)] \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$It = \frac{I_{1.0nm}(EG) \times [h_{0.7nm}(N) / h_{0.7nm}(EG)]}{I_{1.0nm}(550^{\circ}C)} \times [100 - (Kao + C)] \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$I/S = 100 - (S + It + Kao + C) \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: $I_{0.7nm}(N)$ ——N谱图上0.7nm衍射峰强度;
 $I_{1.0nm}(550^{\circ}C)$ ——550°C谱图上1.0nm衍射峰强度;
 $h_{0.358nm}(EG)$ ——EG谱图上0.358nm衍射峰高度;
 $h_{0.353nm}(EG)$ ——EG谱图上0.353nm衍射峰高度;
 $I_{1.7nm}(EG)$ ——EG谱图上蒙皂石1.7nm衍射峰强度;
 $I_{1.0nm}(EG)$ ——EG谱图上1.0nm衍射峰强度;
 $h_{0.7nm}(N)$ ——N谱图上0.7nm衍射峰高度;

$h_{0.7nm}(EG)$ ——EG谱图上0.7nm衍射峰高度;

Kao ——高岭石含量, %;

C ——绿泥石含量, %;

S ——蒙皂石含量, %;

It ——伊利石含量, %;

I/S ——伊利石/蒙皂石混层含量, %。

当只有 Kao 而无 C 或只有 C 而无 Kao 时, 其百分含量按式 (7) 计算:

$$Kao \text{ 或 } C = \frac{I_{0.7nm}(N) / 1.5}{I_{0.7nm}(N) / 1.5 + I_{1.0nm}(550^{\circ}C)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

当只有 S 而无 I/S 或只有 I/S 而无 S 时, 其百分含量必须按式 (8) 计算:

$$S \text{ 或 } I/S = 100 - (It + Kao + C) \quad \dots\dots\dots(8)$$

6.5.2 矿物组合为 $S, C/S, It, Kao$ 和 C 时的百分含量计算公式见附录 D (提示的附录) 的 D1。

6.5.3 矿物组合为 $I/S, C/S, It, Kao$ 和 C 时的百分含量计算公式见附录 D (提示的附录) 的 D2。

6.6 误差

平行样品分析结果之相对误差应符合表 2 要求。

表 2 误差要求

%

矿物含量	相对误差
> 50	< 10
50~20	< 15
< 20~10	< 20
< 10	< 50

粘土分离

表 A1 粘粒沉降时间与温度关系表

温度 ℃	粘度 Pa·s	10cm 的沉降时间 (< 2 μ m)		温度 ℃	粘度 Pa·s	10cm 的沉降时间 (< 2 μ m)	
		h	min			h	min
5	1.519×10^{-1}	12	2	20	1.009×10^{-1}	8	0
6	1.473×10^{-1}	11	41	21	9.84×10^{-2}	7	48
7	1.429×10^{-1}	11	20	22	9.61×10^{-2}	7	37
8	1.387×10^{-1}	11	0	23	9.38×10^{-2}	7	26
9	1.348×10^{-1}	10	41	24	9.16×10^{-2}	7	16
10	1.310×10^{-1}	10	23	25	8.95×10^{-2}	7	6
11	1.273×10^{-1}	10	6	26	8.75×10^{-2}	6	56
12	1.239×10^{-1}	9	49	27	8.55×10^{-2}	6	47
13	1.206×10^{-1}	9	34	28	8.369×10^{-2}	6	38
14	1.175×10^{-1}	9	19	29	8.18×10^{-2}	6	29
15	1.145×10^{-1}	9	5	30	8.00×10^{-2}	6	21
16	1.116×10^{-1}	8	51	31	7.83×10^{-2}	6	12
17	1.087×10^{-1}	8	37	32	7.67×10^{-2}	6	5
18	1.036×10^{-1}	8	24	33	7.51×10^{-2}	5	57
19	1.034×10^{-1}	8	12	34	7.36×10^{-2}	5	50

粘土矿物 X 射线衍射谱图

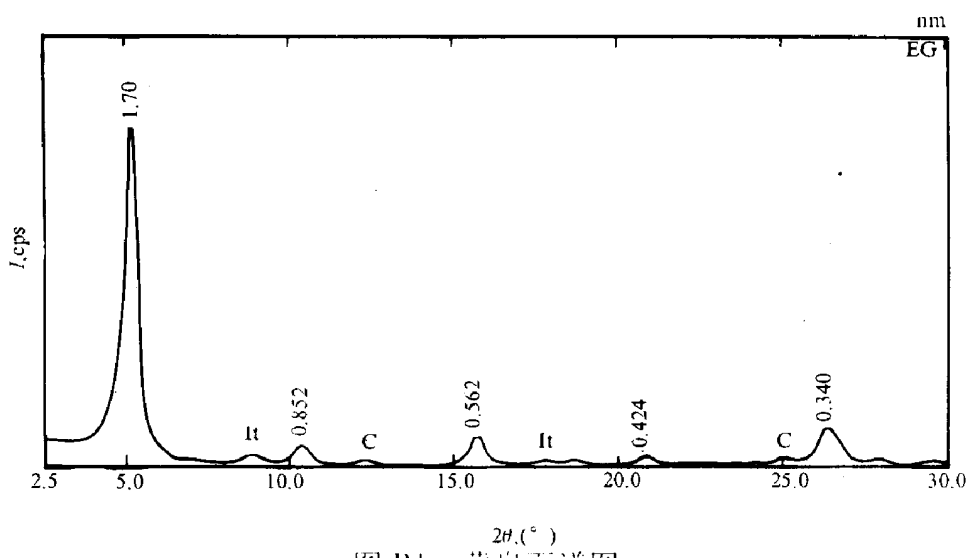


图 B1 蒙皂石谱图

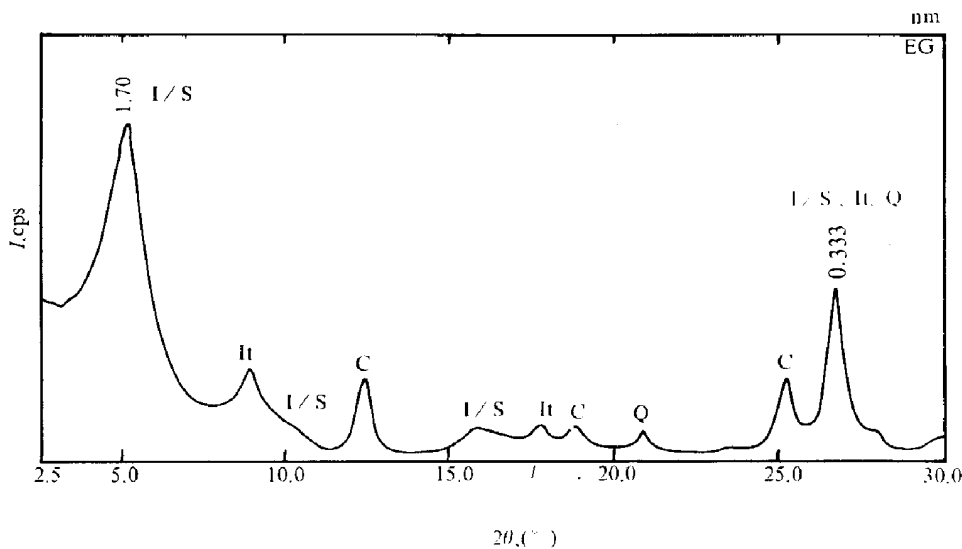


图 B2 无序($R=0$) I/S 混层谱图

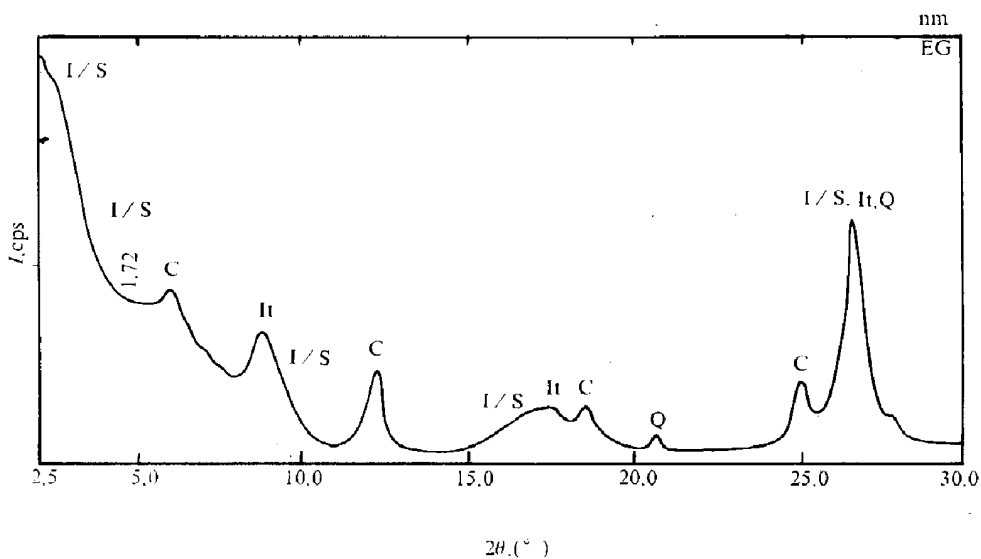


图 B3 部分有序 ($R=0/R=1$) I/S 混层谱图 (I)

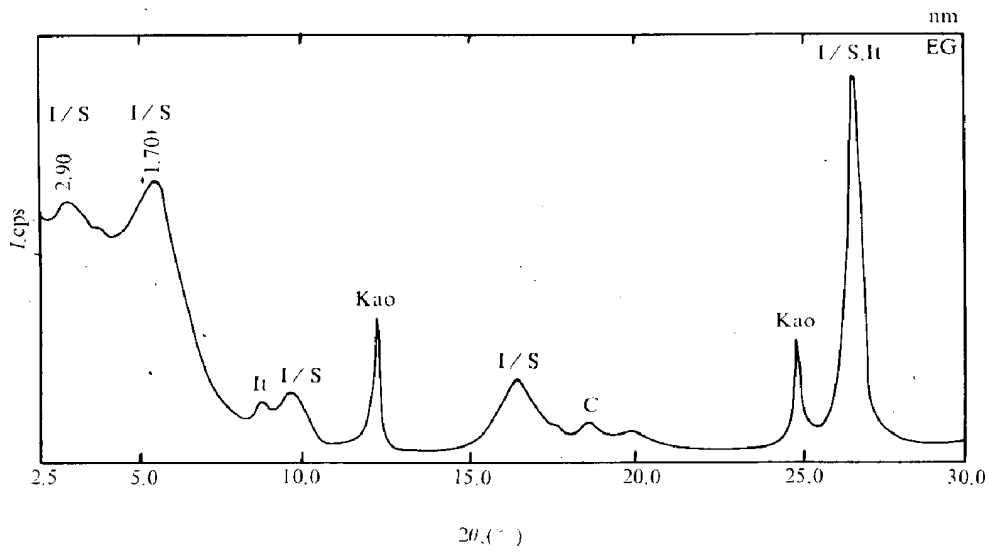


图 B4 部分有序 ($R=0/R=1$) I/S 混层谱图(II)

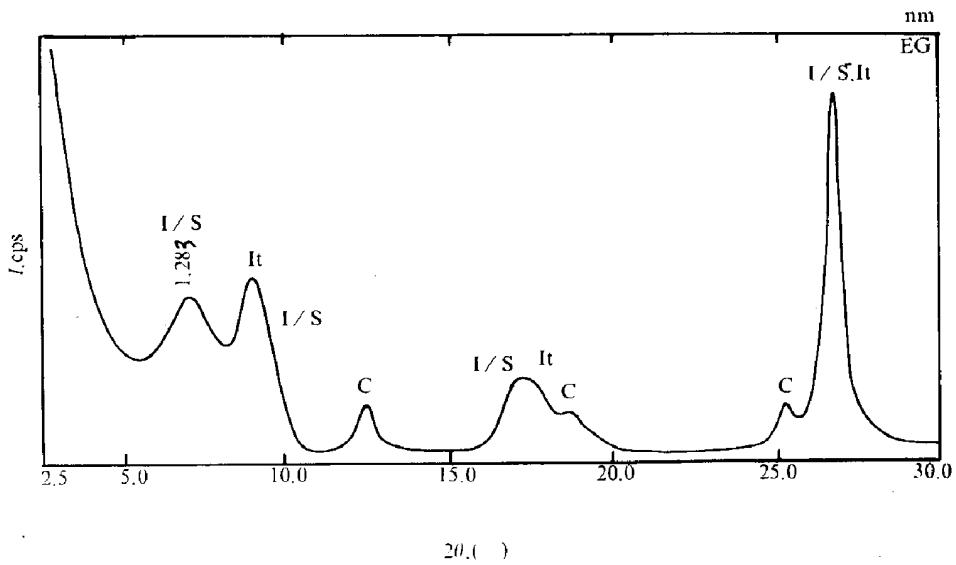


图 B5 $R=1$ 有序 I/S 混层谱图

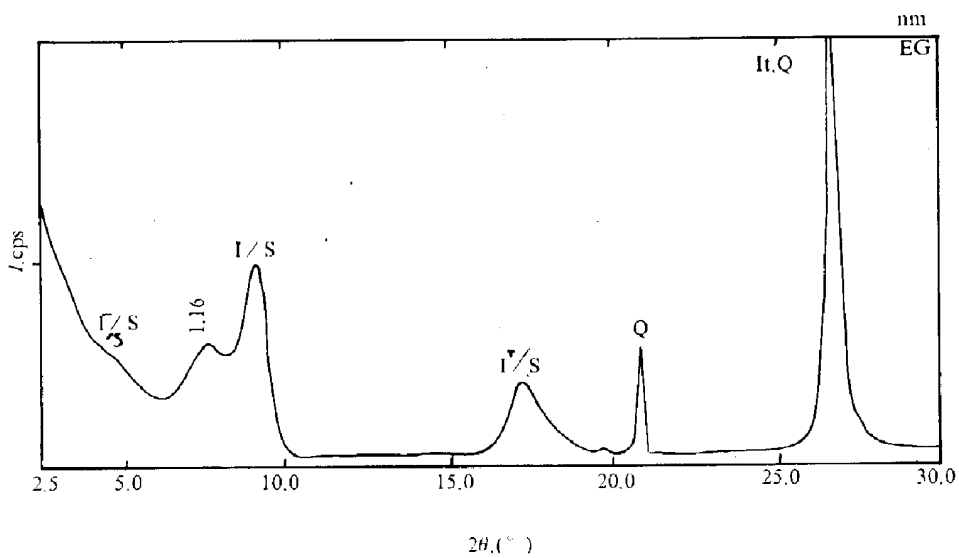


图 B6 $R > 3$ 有序 I/S 混层谱图 (I)

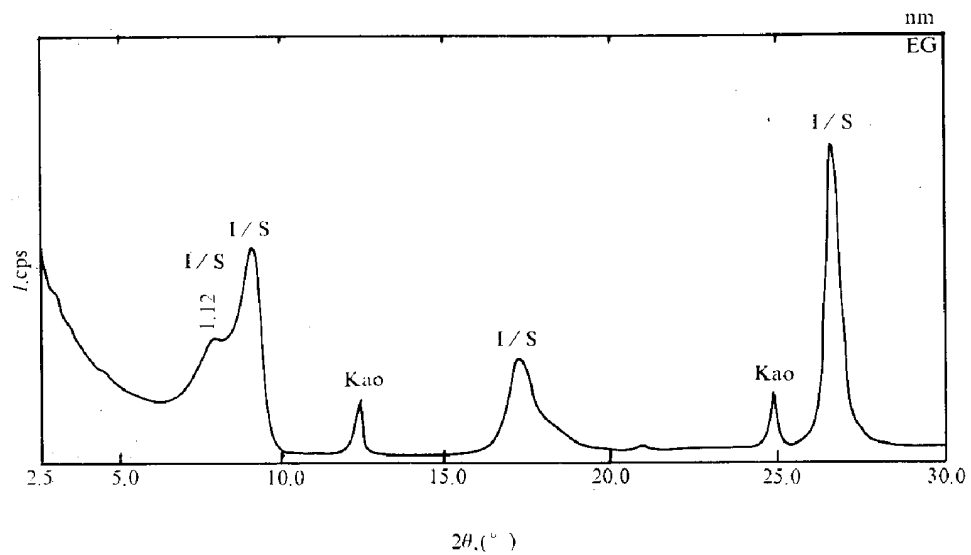


图 B7 $R > 3$ 有序 I/S 混层谱图 (II)

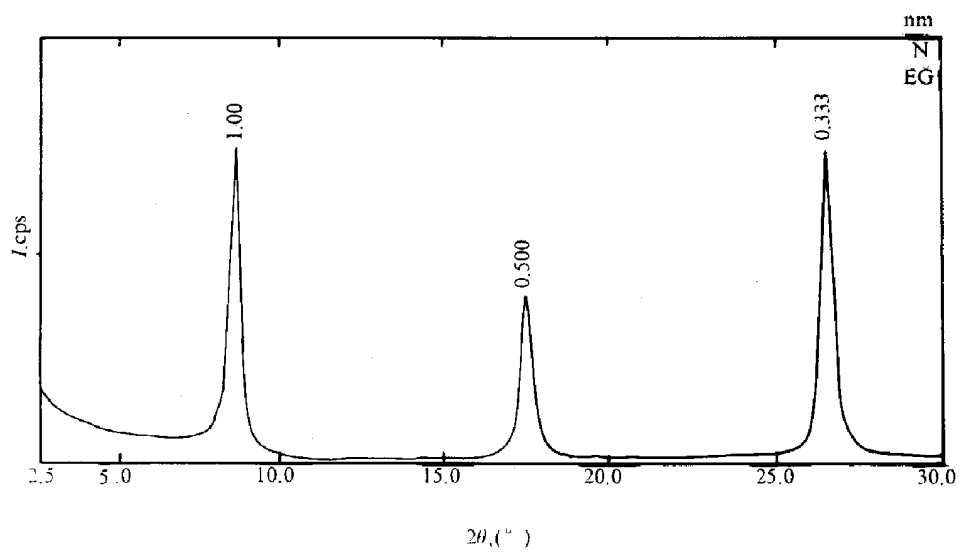


图 B8 伊利石谱图

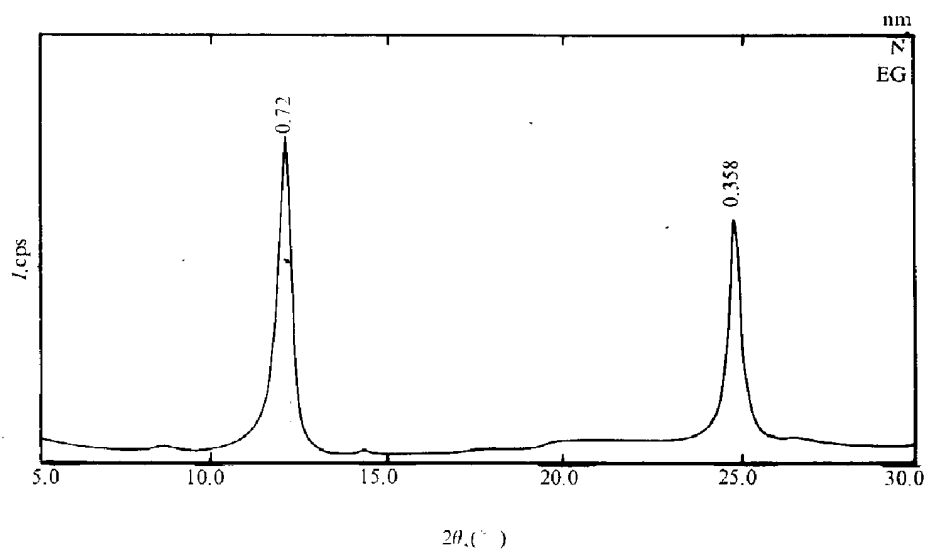


图 B9 高岭石谱图

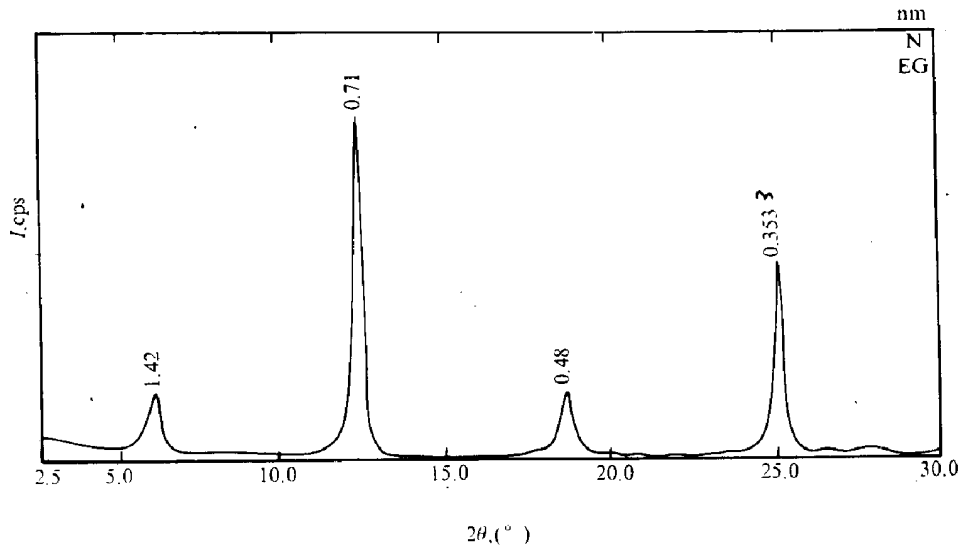


图 B10 绿泥石谱图

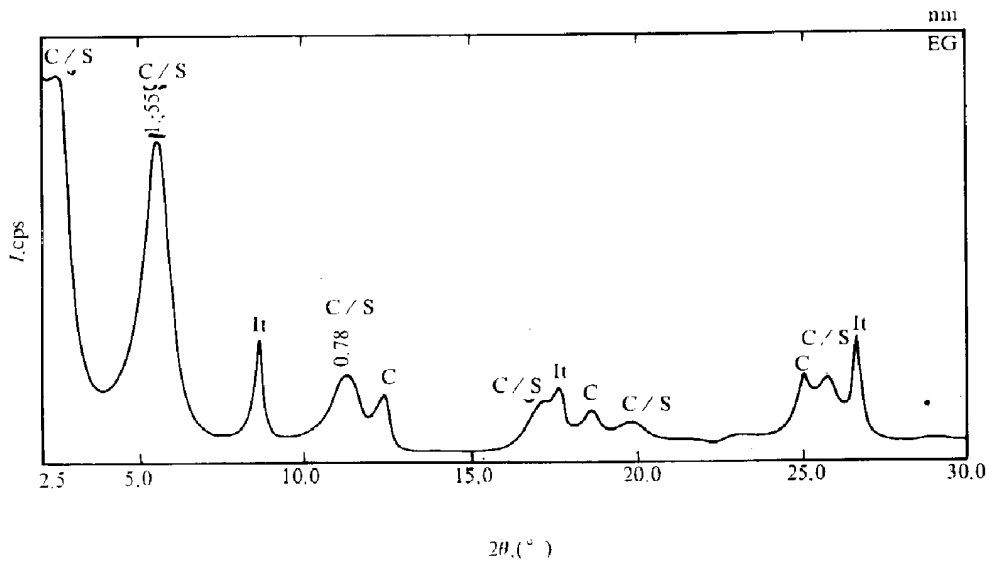


图 B11 C/S 混层谱图

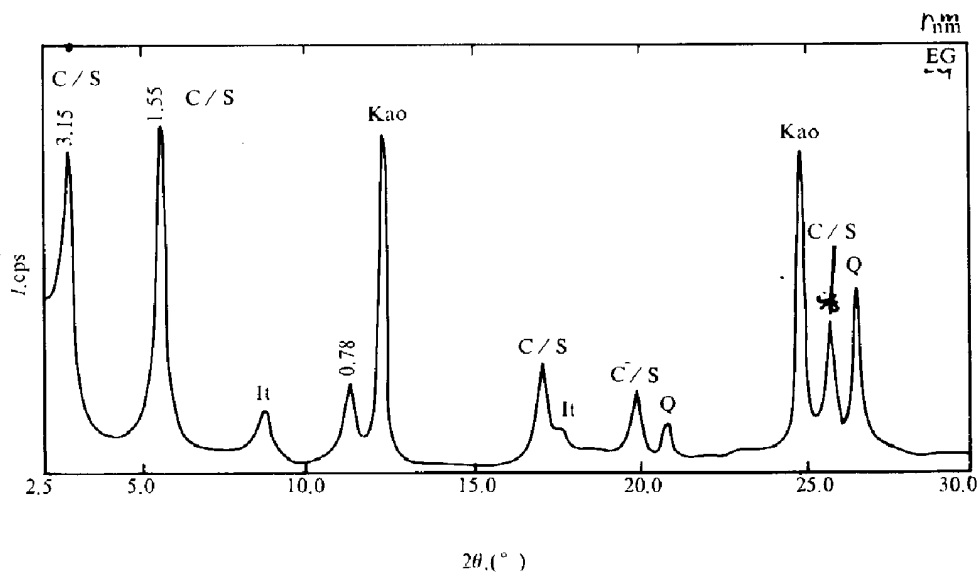


图 B12 1:1 有序 C/S 混层谱图

定性分析

表 C1 C/S 混层的 X 射线鉴定表

nm

混层比 (S.%)	无 序		有 序	
	001 / 001	002 / 002	001 / 001	002 / 002
100	1.70	0.852	—	—
90	1.67	0.840	—	—
80	1.65	0.827	—	—
70	1.63	0.812	—	—
60	1.60	0.797	1.59	0.794
50	1.575	0.780	1.55	0.783
40	1.55	0.761	1.53	0.769
30	1.52	0.740	—	—
20	1.50	0.725	—	—
10	1.46	0.718	—	—
0	1.42	0.714	—	—

定量方法

D1 矿物组合为 S, C/S, It, Kao 和 C 时的定量方法

在 EG 谱图上测得相应衍射峰强度, 其百分含量按下列公式计算:

$$(Kao + C) = \frac{I_{0.7nm} / 1.5}{\Delta} \times 100 \quad \dots\dots\dots(D1)$$

$$Kao = \frac{h_{0.358nm}}{h_{0.358nm} + h_{0.353nm}} \times (Kao + C) \quad \dots\dots\dots(D2)$$

$$C = \frac{h_{0.353nm}}{h_{0.358nm} + h_{0.353nm}} \times (Kao + C) \quad \dots\dots\dots(D3)$$

$$S = \frac{I_{1.7nm} / 4}{\Delta} \times 100 \quad \dots\dots\dots(D4)$$

$$C/S = \frac{I_{C/S} / K_{C/S}}{\Delta} \times 100 \quad \dots\dots\dots(D5)$$

$$It = \frac{I_{1.0nm}}{\Delta} \times 100 \quad \dots\dots\dots(D6)$$

$$\Delta = I_{1.7nm} / 4 + I_{C/S} / K_{C/S} + I_{1.0nm} + I_{0.7nm} / 1.5 \quad \dots\dots\dots(D7)$$

$$K_{C/S} = 22.2 - 3.5 \times (2\theta) \quad \dots\dots\dots(D8)$$

式中: $I_{0.7nm}$ ——0.7nm 衍射峰强度;

$h_{0.358nm}$ ——0.358nm 衍射峰高度;

$h_{0.353nm}$ ——0.353nm 衍射峰高度;

$I_{1.7nm}$ ——1.7nm 衍射峰强度;

$I_{1.0nm}$ ——1.0nm 衍射峰强度;

$I_{C/S}$ ——C/S 001/001 衍射峰强度;

C/S——绿泥石与蒙皂石混层含量, %。

式 (D8) 中的 2θ 为 C/S 001/001 衍射峰位置, 单位为度 ($^{\circ}$)。

当只有 Kao 而无 C 或只有 C 而无 Kao 时, 直接按式 (D1) 计算。

D2 矿物组合为 I/S, C/S, It, Kao 和 C 时的百分含量计算公式

$$(Kao + C) = \frac{I_{0.7nm}(N) / 1.5}{I_{C/S}(EG) / K_{C/S} + I_{1.0nm}(550^{\circ}C) + I_{0.7nm}(N) / 1.5} \times 100 \quad \dots\dots(D9)$$

$$Kao = \frac{h_{0.358nm}(EG)}{h_{0.358nm}(EG) + h_{0.353nm}(EG)} \times (Kao + C) \quad \dots\dots(D10)$$

$$C = \frac{h_{0.353nm}(EG)}{h_{0.358nm}(EG) + h_{0.353nm}(EG)} \times (Kao + C) \quad \dots\dots(D11)$$

$$C/S = \frac{I_{C/S}(EG) / K_{C/S}}{I_{C/S}(EG) / K_{C/S} + I_{1.0nm}(550^{\circ}C) + I_{0.7nm}(N) / 1.5} \times 100 \quad \dots\dots(D12)$$

$$It = \frac{I_{1.0nm}(EG) \times (h_{0.7nm}(N) / h_{0.7nm}(EG))}{I_{1.0nm}(550^{\circ}C)} \times [100 - C/S - (Kao + C)] \quad \dots\dots(D13)$$

$$I/S = 100 - (C/S + It + Kao + C) \quad \dots\dots(D14)$$

式中符号意义见本标准的 6.5.1 与本附录 D1。

当只有 Kao 而无 C 或只有 C 而无 Kao 时，直接用式 (D9) 计算。