

沉积岩中粘土矿物定量分析的研究¹

奚可棠

(地质矿产部石油地质中心实验室, 无锡)

提要 扫描电镜 (SEM) 与 X 射线能量色散分析 (EDX) 联用, 可获得粘土矿物微区成分和全样平均成分, 并求出样品中的矿物含量。实验采用纯矿物人工配比组合样, 进行 SEM/EDX 条件试验, 矿物定量的相对误差小于 5%。为考察该方法的实用性, 做了湖南风化型矿石海泡石定量, 还对安徽嘉山和江苏金坛四凸棒石进行矿物定量, 均得到满意的结果。为了解矿区矿物组合特点和评价粘土矿床提供了依据。

关键词 沉积岩 粘土矿物 矿物定量 SEM EDX

作者简介 奚可棠 男 54 岁 高级工程师 石油地质 扫描电镜 能谱分析

粘土矿物的鉴定和定量是评价粘土矿床和研究河口、海岸沉积物分布规律及油田储集层的一项重要工作。

粘土矿物定量常用 X 射线衍射法 (苗春省, 1983)、红外光谱分析等方法, 对膨润土中蒙脱石含量测定普遍用化学吸蓝量法。国外有用粘土样品的化学成分确定矿物类型和含量的报道 (王彤, 1986)。但这些定量方法尚存在一些问题, 尤其对沉积物中矿物组合复杂的样品, 很难有一种完善的分析方法。扫描电镜与能谱分析联合使用, 可获得粘土矿物微区成分和全样平均成分, 从而计算出样品中的矿物百分含量, 该方法可有效地对沉积物中粘土矿物进行鉴定和定量分析。Robert Bryant 等 (1982 年) 报道了这一定量方法的应用。

一、样品制备与测试

条件试验用样品, 采用提纯的粘土矿物, 按不同配比组合, 作为定量分析实验试样。

1. 纯样品制备

样品选自下列产地并经 X 射线衍射分析证实成分较纯的矿物。

伊利石 (I): 浙江松阳; 蒙脱石 (M): 江苏溧阳平桥; 高岭石 (K): 河北张家口沙岭子; 埃洛石 (H): 苏州阳山; 绿泥石 (C): 某地热液型; 石英粉 (Q): 光谱纯样品。

首先将上述样品粉碎, 超声波处理, 沉降法分离提纯。纯样品再用 SEM/EDX 分析检查, 纯度均在 98—99% 以上。

各类纯矿物按不同配比于万分之一分析天平称量, 混合配制、研磨混匀。

2. 扫描电镜与能谱分析

¹曾作为第一届世界非金属材料会议 (1989.10.北京) 发言稿

试样化学成分的数据用 Philip SEM501B 和 EDAX PV9100 / 60 测得. 实验条件: 加速电压 20kV, 出射角 25.5°. 能谱分析采用无标样定量方法, 计算出元素氧化物百分含量. 水份含量根据理论值换算.

样品中粘土矿物单体成分的测定, 是用已分离好的纯样品, 在扫描电镜 320 倍下, 采用全扫描分析, 积分总计数 5000cps. 每种矿物测定十次, 求其平均值. 单矿物微区成分数据略.

对未知粘土样品作 SEM / EDX 微区分析时, 最好用未经分离的原样, 在电镜下寻找代表性的单矿物集合体进行微区成分定量分析.

由于粘土矿物颗粒微细, 样品难以分离提纯, 用 SEM / EDX 分析矿物成分比传统的化学分析和 X 射线荧光分析具明显的优越性.

全样化学成分测定, 使用大直径电子束照射全样颗粒, 需以较小放大倍数收集 X 射线谱. 经实验对比认为, 采用 320 倍收集结果比较稳定. 由于粘土组合样人工混样的不均匀性, 需要以 20 秒周期移动样品, 采集 X 射线计数至 5000cps, 以获得全样代表性的成分含量. 各组合样化学成分数据略.

3. 精密度试验

以高岭石 70%、绿泥石 20%、伊利石 10% 的重量百分比, 称取十个组合试样, 进行精密度试验, 看其测定结果重现性. 并计算出标准误差和相对离差, 试验结果见表 1.

表 1 粘土组合样精密度试验结果

Table 1 The results of accuracy test for clay assemblage samples

样品号	SEM / DEX 组分分析(%)				SEM / DEX 矿物定量分析		
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	K	C	I
1	7.43	39.43	49.73	0.90	71.29	19.48	9.22
2	7.19	38.83	49.67	0.87	72.15	18.90	8.94
3	7.90	39.22	50.33	0.86	71.01	20.44	8.53
4	7.51	38.83	49.93	0.91	71.10	19.60	9.29
5	7.0	38.55	49.85	1.01	71.06	18.32	10.62
6	7.85	38.05	48.32	0.84	70.24	21.12	8.63
7	7.76	38.02	47.66	0.90	69.34	21.15	9.51
8	7.93	38.22	47.86	0.81	70.14	21.53	8.33
9	7.16	37.92	48.88	0.89	71.57	19.11	9.32
10	6.81	37.09	47.15	0.90	71.29	18.84	9.87
\bar{X}	7.45		48.94	0.89	70.92	19.85	9.23
SX	0.40		1.12	0.05	0.81	1.13	0.68
%	5.40		2.3	6.0	1.1	5.7	7.4

$$\text{标准误差 } SX = \sqrt{\frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n-1}}$$

$$\text{相对误差} \frac{SX}{X} \times 100\%$$

二、结果与讨论

粘土矿物含量计算是根据全样中每种元素氧化物的百分含量, 利用质量平衡与矿物相中各元素氧化物百分含量关系, 得出下列联立方程式:

$$\begin{aligned} X_{\text{SiO}_2} a + X_{\text{SiO}_2} b + X_{\text{SiO}_2} c + X_{\text{SiO}_2} d &= X_{\text{SiO}_2} B \\ X_{\text{MgO}} a + X_{\text{MgO}} b + X_{\text{MgO}} c + X_{\text{MgO}} d &= X_{\text{MgO}} B \\ X_{\text{K}_2\text{O}} a + X_{\text{K}_2\text{O}} b + X_{\text{K}_2\text{O}} c + X_{\text{K}_2\text{O}} d &= X_{\text{K}_2\text{O}} B \\ X_{\text{H}_2\text{O}} a + X_{\text{H}_2\text{O}} b + X_{\text{H}_2\text{O}} c + X_{\text{H}_2\text{O}} d &= X_{\text{H}_2\text{O}} B \end{aligned}$$

式中: a、b、c、d 表示需求的各种矿物相的百分含量。X_{SiO₂}、X_{MgO}、X_{K₂O}、X_{H₂O}、B 等表示矿物相和全样元素氧化物的百分含量。

矿物量计算由 EDAX-PV9100 能谱上 PDP-11 计算机所用 BASIC 程序进行。

按单矿物微区成分和组合样平均成分, 分别输入 BASIC 语言矩阵程序, 经计算获得矿物定量数据, 结果列表 2。

表 2 SEM/EDX 分析测定粘土矿物定量结果表

Table 2 The quantitative results of clay minerals by SEM/EDX analysis

人工配备样					SEM/EDX 定量分析(%)				
M	K	I	C	Q	M	K	I	C	Q
80		5	5	10	78.61		10.36	9.75	1.28
70		10	20		70.79		10.10	19.11	
60		20	10	10	60.40		21.57	10.11	7.93
35	10	50	5		36.26	10.92	51.05	0	
30	10	40	20		31.31	10.08	40.31	17.05	
25	5	60	10		26.28	5.81	59.05	8.85	
	50	35	5	10		53.92	34.30	4.32	7.46
	60	20	10	10		62.67	20.26	11.54	5.54
	70	10	20			71.10	9.29	19.60	
	80	10	5	5		84.06	9.30	3.55	3.09
	60	10	30 ^H			60.51	8.63	30.86 ^H	

从表 2 结果看出, 样品中主要矿物, 定量误差小, 一般相对误差 1-5%; 矿物在全样中含量低时 (5%), 粘土矿物定量误差大。因配样时石英颗粒粗, 组合样石英含量分析结果系统偏低, 这一点已在以后的应用实验中得到证实和解决。

如果样品中矿物种类较多, 而相应的特征元素又少, 或者矿物含量很低 (如稀有矿物), 可用分离方法使这些矿物富集, 再分别定量。

用本法的计算机程序还可进行快速半定量分析。如已知样品中矿物种类和原矿化学成

分, 即可计算出该样品矿物含量, 其相对误差一般在 10-20%。所以对光学显微镜不易观察, 又不易分离提纯的样品, SEM/EDX 分析对矿物定量分析是快速有效的。

三、粘土矿区应用实例

对一个沉积区或一个粘土矿区, 必须先搞清其物质组合特点, 然后进行人工配比模拟测试, 根据样品中各矿物成分特点和计算矿物种类的个数, 选用相应的特征成分数据反复实验, 达到分析精度后, 方可进行未知地质样品的矿物定量。如果物质组份不确切或主观推测矿物组成, 势必得出错误的结论。

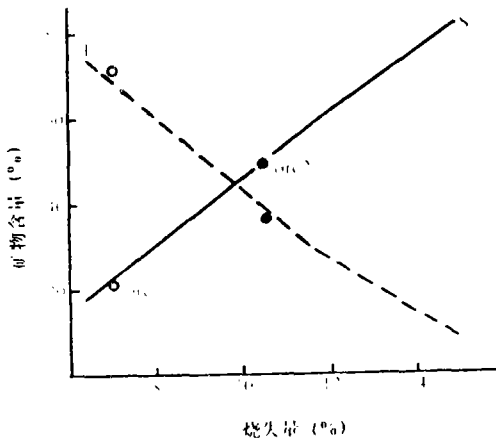


图 1 矿样烧失量与海泡石含量关系图

Fig. 1. Relationship between the loss on ignition of ore and the content of sepiolite

由于粘土矿物成分随地区和成因而变化, 故对某区粘土矿物成分必须用 SEM/EDX 分析或电子探针实测微区成分, 如果采用矿物理论成分, 矿物定量精度只能达到半定量结果。

1. 湖南浏阳风化型海泡石选矿样试验

A. 按选矿样矿物组合特征, 对单矿物和组合样平均成分用 SEM/EDX 进行分析

由于海泡石 (S)、滑石 (T) 在 EDX 无标样定量分析结果近似, 需用烧失量 (或 $H_2O\%$) 进行换算, 才能进行矿物量计算。根据风化型海泡石矿石矿物特点, 其计算成分特征参数为 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、烧失量 %。

表 3 矿样烧失量求海泡石含量与 X 射线衍射分析对照表

Table 3 The contents of sepiolite determined by the method of loss on ignition of mineral and X-ray dispersive analysis separately

选矿样编号	石油地质实验室	武汉工业大学
	本方法	X 衍射分析
5015	31	27
1012	30	34
1103	22	21
9001	40	35
1202	50	53
	91	90
	87	95
5022	28	25
5039	36	35

B.选矿样烧失量与海泡石含量关系

按人工组合样 SEM / EDS 分析结果得出矿样烧失量%与海泡石含量关系 (图 1)。

选矿试验中的精尾矿,测其烧失量,按图 1 查知海泡石含量,可快速求出选矿试验条件。原矿 (1) (2) 用 SEM / EDX 分析实测含量,在图中规律也一致的。

选矿样测出烧失量,按图 1 查知海泡石含量与 X 射线衍射分析对照结果见表 3。从表中看出,SEM / EDS 分析对海泡石定量是正确的。

2.安徽嘉山和江苏金坛凹凸棒石粘土矿区

该矿石组合矿物为凹凸棒石 (P)、白云石 (D)、蒙脱石、伊利石和蛋白石等。地质评价以凹凸棒石含量大于 30-35% 为有用矿石。由于矿石中凹凸棒石和白云石均有氧化镁,用化学分析难以评价。过去曾用红外光谱定量,用 SEM / EDX 分析定量效果好,且一次分析可得出矿石中各种矿物含量,便于了解矿石性质。

(1)SEM / EDX 分析对凹凸棒石粘土人工组合样矿物定量计算。

按上述五种矿物不同比例组合,用 SEM / EDX 对这些矿物微区成分分析及组合样平均成分测定。对该类型矿石计算参数采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 进行五组份矿物定量,结果表明:主矿物凹凸棒石误差小,而白云石、蛋白石有偏低和偏高现象,但含量趋向一致,并不影响地质评价。该方法亦同样适合凹凸棒石粘土定量。

(2)地质评价样品实测数据

矿石中每种矿物的成分,一般为矿石中实测微区成分的平均,但凹凸棒石是从 I-M 混层矿物演化来的 (奚可棠, 1985),它在矿石中的演化程度不同,致使微区成分变化大,故应以演化最好的微区成分为准。

表 4 安徽嘉山凹凸棒石矿区二种分析方法结果表

Table 4 The results of attapulgite from Jiashan in Anhui province analysed by two methods

样品编号	安徽地质局实验		地矿部石油地质中心实验室			
	红外光谱		SEM / EDX 分析			
	P	D	P	D	Q	M+I
ZK1616-10	10.6	47.5	10.73	28.72	5.08	58.35
-11	7.8	50.3	7.96	24.58	5.28	60.40
ZK2401-1	34.9		37.97		5.45	52.59
ZK2404-2	42.9		68.31	2.03	12.43	15.45
ZK2417-2	60.0		60.01		4.31	31.94
-1	53.5		57.28		2.10	38.27
ZK1616-4	59.7	35.6	64.0	6.65		27.78
-5	58.4	27.4	62.75	23.29	1.94	11.71
ZK2401-4	42.3		38.81		10.62	44.79
ZK2404-3	69.8		99.84			
-4	71.1		94.72			6.62
ZK2401-7	96.8		74.21		2.11	22.48
-8	96.8		78.70		1.44	19.26

安徽嘉山和江苏金坛凹凸棒石矿区地质评价样, 本法与红外光谱分析结果的比较表明(表 4, 表 5) 两种方法的定量规律基本一致, 而 SEM / EDX 分析可同时计算出样品中各种组分, 这对地质评价是有益的。

表 5 江苏金坛凹凸棒石矿区二种分析方法结果表

Table 5 The results of attapulgite from Jintan in Jiangsu province analysed by two methods

编 号	江苏地质局	石油地质中心实验室				
	红外光谱	SEM / EDX 分析				
	P	P	D	C	Q	M+I
ZK001-3	30-35	37.76			16.46	39.57
1-5	35-40	42.20		1.64	17.24	32.46
1-6	35-40	51.80	7.37	7.86	9.88	19.50
ZK009-2	20-25	32.44			11.21	51.81
9-3	30-35	38.20			13.87	43.88
9-6	25-30	34.26		6.59	19.63	32.09
ZK013-3	25-30	31.77		6.76	20.94	31.47

该方法随着不同地质类型的样品广泛应用和实践, 各种成分参数组合如果还不能适应物质组份定量计算, 需在计算机软件上完善解决。

结 论

1. 粘土矿物颗粒甚细, 难以分离提纯, 但用 SEM / EDX 分析矿物微区成分是容易的。样品平均成分测定, 试样需粉碎均匀, 用低倍全扫描, 按 20 秒周期移动样品, 以获得具代表性的 X 射线谱。矿物含量计算采用专用程序, 一次分析可得出多种矿物量。

2. 通过对湖南海泡石矿石和安徽、江苏凹凸棒石粘土矿区的矿物定量分析, 表明该方法可用于选矿试验和地质评价, 应用范围广, 具一定实用性。

对 X 射线衍射分析容易互相干扰的矿物和非晶质矿物的定量, 可用 SEM / EDX 方法解决。如样品中矿物组成和全样化学成分已知, 按本方法计算程序, 可直接计算出矿物的半定量结果, 对快速评价粘土矿床是有益的。

收稿日期: 1990 年 2 月 21 日

参 考 文 献

- (1) 苗春省, 1983年, 矿物学报 第四期, 281-287页。
- (2) 王彤, 1986年, 地质地球化学 2期, 21-25页。
- (4) 奚可棠, 1985年, 矿物学报, 第2期, 175-178页。

(4) Robert Bryant and David J.A.Williams. 1982. Journal of Sedimentary Petrology. V.52, N.1. p.0299-0306.

The Study of Quantitative Analysis Method of Clay Minerals in Sedimentary Rock

Xi Ketang

(Central laboratory of petroleum geology ministry of geology and mineral resources. Wuxi)

Abstract

The identification and quantitative determination of clay minerals is an important work for evaluating the ore-deposit of clay and studying the distribution of estuary and coastal sediments and the reservoir of oil field.

The combination of SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDX (Energy dispersive analysis of X-ray) is used to analyse samples, by which, the micro-area compositions of clay minerals and the average compositions of whole-sample can be got. The mineral contents of sample can be calculated by advanced computer program which can be made by this apparatus. The samples used in condition test of SEM / EDX are the assemblage of refined clay minerals with various proportion and relative error of experiment is less than 5%. In order to check the practicality of this method, the quantitative analysis of the weathering sepiolite from Hunan province and the attapulgite from Jiashan in Anhui province and Jintan in Jiangsu province are made. All results are satisfying. Such, this method can be used to provide evidents for recognizing combinatory character of minerals in mining-area and evaluating ore-deposit of clay