

含油气盆地中粘土矿物的穆斯堡尔效应及应用 ——以柴达木盆地第三系为例

王随继¹ 曾凡刚² 黄杏珍³ 牛木林⁴ 孟庆华⁴

1(北京大学城市与环境学系 北京 100871) 2(北京大学地质系 北京 100871)

3(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 4(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

提要 本文主要讨论了柴达木盆地第三系粘土矿物的穆斯堡尔效应,分析了有关粘土矿物的响应特征及铁离子的赋存状态,测定了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 值,并依据该比值对研究区的沉积环境和沉积相作了判别。表明含油气盆地中粘土矿物的铁穆斯堡尔效应不但可用来鉴别含铁的粘土矿物类型,而且在沉积环境和沉积相的判别中具有重要的应用价值。

关键词 含油气盆地 粘土矿物 穆斯堡尔效应 相序判别

第一作者简介 王随继 男 29岁 博士生 比较沉积学

1 引言

含油气盆地中粘土矿物的研究有着非常重要的意义,其类型及相对含量不但影响油气的形成和储层物性,而且在一定程度上可用来判断沉积环境和沉积相,同时,粘土矿物晶格内及吸附的一些铁离子也可以成功地判断沉积环境和沉积相,因为,无论这些粘土矿物是陆源成因的还是盆地内源成因的,只要它处于一定的沉积环境中,其晶格中固有的 Fe 离子或晶片外表附着的氧化铁被膜,都会因为要适应该环境中的 pH 值和 Eh 值而发生氧化还原反应、离子交换反应等,从而引起铁离子的迁移及氧化态的改变,有时可引起粘土矿物晶格的破坏从而发生生物相更替;当它与沉积环境中的离子交换达到平衡时,粘土矿物及其组合将保持稳定,而铁离子的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值也将保持恒定。本文研究了柴达木盆地第三系粘土矿物混合物的穆斯堡尔效应,并把由穆斯堡尔效应得出的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值应用于研究区的沉积环境及相序判别之中,取得了一定的效果。

2 样品来源和测试条件

本文所研究的粘土矿物都是从采自柴达木盆地第三系的泥岩和碎屑岩样品中用沉降法分离得到的 ($< 2\mu m$),它们都是混合物,通过 X 射线衍射分析可知,粘土矿物类型主要有伊蒙间层(含蒙皂石)、

伊利石、绿泥石和高岭石。

该项分析利用 ^{57}Co (pd 基)作放射源,强度为 25 毫居里,室温下按多定标方式用 Elscint AME-50 穆斯堡尔谱仪获取 ^{57}Fe 的穆斯堡尔谱。源的速度范围为 $\pm 10 mm/s$,用标准的 $T-Fe$ 吸收体 ($25\mu m$)进行速度刻度。实验所得到的透射穆斯堡尔谱,用最小二乘法穆斯堡尔拟合程序拟合,得到亚谱及相应的穆斯堡尔参数。利用 AME-50 计算机化的穆斯堡尔数据获取系统,以 512道记录穆斯堡尔谱,按 256道进行拟合。通常,拟合度 X^2 在统计上可接受的范围是 $0.8N < X^2 < 1.5N$ (N 为拟合谱的道数),本实验条件下所有穆斯堡尔谱的拟合度 X^2 均在 (30.5 ± 6.0) 范围之中,即穆斯堡尔谱的拟合质量是较高的。

3 粘土矿物的穆斯堡尔谱类型

对全部 37个样品测试数据进行拟合及分析,发现有四类穆斯堡尔谱,如图 1所示。

3.1 蒙皂石和伊蒙间层的穆斯堡尔效应

以样品 Y42-13为代表的这类穆斯堡尔谱是所有样品中唯一的(图 1, a),根据其间距较小的双峰 (A)、很小的同质异能移(二双峰分别为 $0.29 mm/s$ 和 $0.18 mm/s$)及四极分裂(二双峰分别为 $0.90 mm/s$ 和 $0.20 mm/s$),可判断仅有顺磁性 Fe^{2+} 引起吸收。可以认为 Y42-13 样品完全显示蒙皂石的穆斯堡尔谱特征,因而该样品应该是以蒙皂石为主的

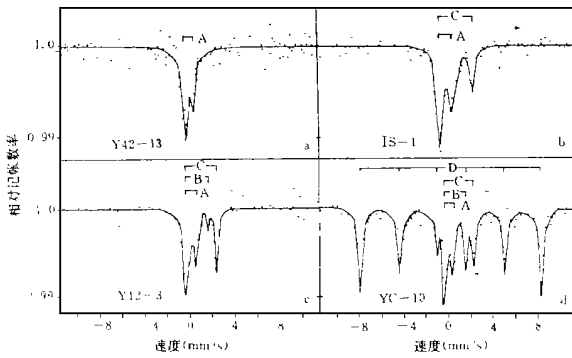


图 1 柴达木盆地第三系粘土矿物的穆斯堡尔谱类型

Fig. 1 The kind of Mosstrauer spectrum of clay minerals in Tertiary System in Qaidam Basin

粘土矿物

根据 X 射线衍射分析结果,该粘土矿物样品主要由伊蒙间层矿物组成,达 86%,其中蒙皂石晶层占 93%,而伊利石、高岭石和绿泥石分别仅占 9%、2% 和 3%。尽管绿泥石中 Fe 离子含量很高,但因为其绝对含量很小而难以清晰呈现其特征的穆斯堡尔谱;另外,伊利石和高岭石中 Fe 离子含量很少,能谱分析有时难以检测到(图 2),故不足以引起明显的穆斯堡尔效应。

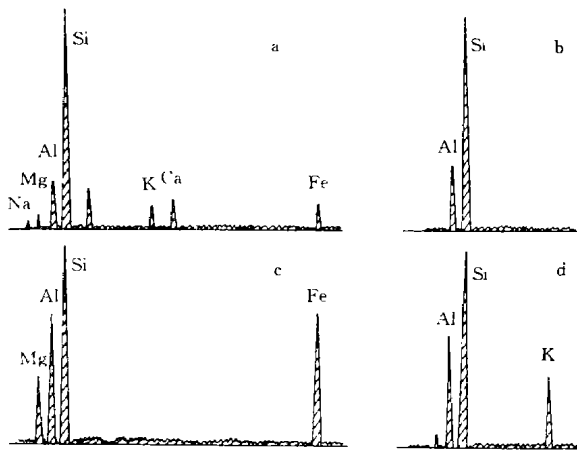


图 2 粘土矿物的能谱图

a. 伊蒙间层; b. 高岭石; c. 绿泥石; d. 伊利石

Fig. 2 The energy spectrum of clay minerals of Tertiary System, Qaidam Basin.

3.2 绿泥石的穆斯堡尔效应

以样品 IS-1 为代表的这类穆斯堡尔谱占绝大多数,主要由两组双峰组成(图 1, b),有时在这两组双峰之间还可拟合出数个小峰,故会出现另一种穆

谱(图 1, c)。其中间距较窄的双峰(A)与样品 Y42-13 为代表的这类穆期尔谱相类似,也是蒙皂石或蒙皂石晶层中顺磁性 Fe^{3+} 所引起的吸收,而间距较宽的双峰(B, C)是由顺磁性 Fe^{2+} 所引起的。在常见的粘土矿物中, Fe^{2+} 主要存在于绿泥石的八面体晶格(M2 或 M1 位)中,并且其含量是比较高的,因而顺磁性 Fe^{2+} 所引起的穆斯堡尔谱的明显出现表明样品中含有较多的绿泥石,虽然绿泥石粘土中不可避免地混有 Fe^{3+} 离子,但其含量一般很小,在该实验条件下不足以显示较明显的穆斯堡尔吸收效应。可以认为,凡出现上述两类穆斯堡尔谱的粘土矿物样品中一定含有数量较多的绿泥石和含蒙皂石晶层的粘土矿物或一定数量的蒙皂石。

3.3 粘土粒级的铁磁性矿物的穆斯堡尔效应

以样品 YC-10 为代表的穆斯堡尔谱是最复杂的一类(图 1, d),所测试的 37 个样品中有 8 个属于该类,它大致由四个亚谱组成:

A 亚谱 对应于谱中间距较小的双线峰,主要是由顺磁性矿物蒙皂石或伊蒙混层中蒙皂石晶层中的 Fe^{3+} 所引起。该亚谱单独出现时与蒙皂石的穆斯堡尔谱相似

B C 亚谱 对应谱中间距较大的双线峰,是由绿泥石八面体晶格中的 Fe^{2+} 所引起。

D 亚谱 对应于图 1(d)所示的六线吸收峰,是由铁磁性矿物中的 Fe^{3+} 所引起,虽然常见粘土矿物不是铁磁性矿物,但其中常常混有少量的细粒氧化物。据所测出的超精细磁场数值,引起这种亚谱的铁磁性矿物可能是 $T-Fe_2O_3$ (赤铁矿,其超精细磁场数值为 $515 \pm 20 \text{Ke}$),或许还有 $T-FeOOH$ (针铁矿,其超精细磁场数值为 $498 \pm 5 \text{Ke}$)。它们可能形成于古风化环境且附着在陆源粘土表面而进入沉积盆地且得以保存。

4 粘土矿物中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比与相序判别

通过对粘土矿物的穆斯堡尔效应的分析可以得出有关参数(部分粘土矿物的穆斯堡尔参数见表 1),最有意义的参数之一是获得了粘土矿物混合物中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值。 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 主要是各类粘土矿物晶格中的配位体,部分 Fe^{3+} 是粘土粒级的褐铁矿的贡献。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值在剖面上的变化可以反映古沉积环境的变化及沉积相的叠置关系。由图 3(a)可以看出,跃进地区跃 42 井的 1 500~2 500 m 井段

从上到下 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值显著增大,说明氧化程度显著变小,而还原程度明显增大,但该比值小于 1,表明总体上处于氧化环境之中,应该是湖盆边缘相带,前人认为该层段的沉积相从上向下是由三角洲

相向滨浅湖相的过渡,二者结果相似。而跃 101 井的 3 400~ 3 500 m 井段,前人认为该层是三角洲相,我们根据粘土矿物中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值从上向下急剧增大这一事实,认为这可能反映了从三角洲平原相

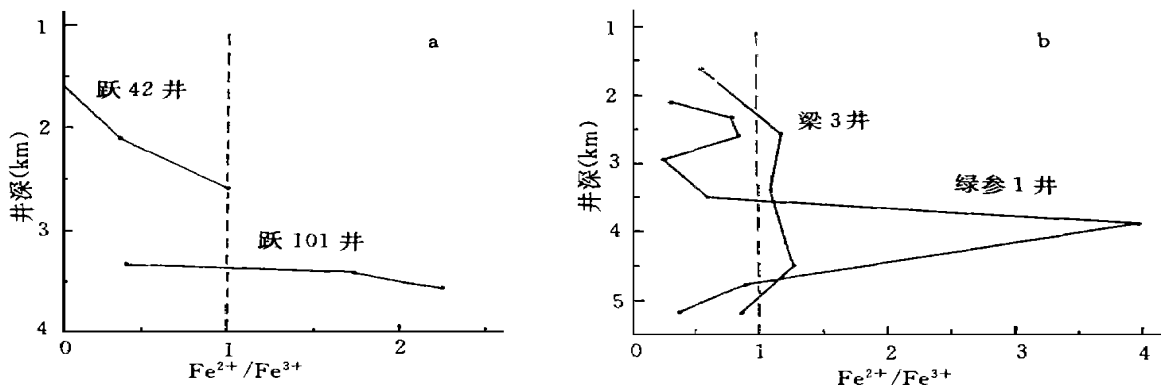


图 3 跃进地区 (a)和绿草滩、小梁山地区 (b)粘土矿物中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比的纵向变化

Fig. 3 The distribution of Fe^{2+}/Fe^{3+} of clay minerals in some longitudinal section

(a) Yuejing region; (b) Lu caotan and Xiaoliangshan region

表 1 绿参 1 井粘土矿物穆斯堡尔分析结果表

Table 1 The data of Mossbauer effect of clay minerals in well Lucan-1 of Qaidam Basin

井名	样号	取样深度 (m)	岩性	地质年代	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	H_{ef} (K Oe)	A (%)	Fe (氧化态)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	拟合度 χ^2
绿参 1 井	L-2	2 085- 2 092	泥岩	N_2^1	0.84 1.60 - 0.30	0.68 1.63 0.34		33.3 25.8 43.9	Fe^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+}	0.35	259
	L-4	2 518- 2 545	泥岩	N_2^1	0.33 1.60 - 0.17 1.34	0.36 1.57 0.20 2.07		18.8 36.1 33.5 11.6	Fe^{3+} Fe^{2+} Fe^{3+} Fe^{2+}	0.91	246
	L-7	2 283- 2 290	泥岩	N_2^1	1.46 - 0.24 0.22	1.70 0.21 0.46		45.4 31.7 22.9	Fe^{2+} Fe^{3+} Fe^{3+}	0.83	274
	L-8	2 919- 2 921	泥岩	N_1^2	0.30 - 0.40 1.59	1.50 0.00 1.85		42.8 32.4 24.8	Fe^{3+} Fe^{3+} Fe^{2+}	0.33	463
	L-11	3 481- 3 487	泥岩	E_2^2	1.22 - 0.22 1.66 0.34	1.37 0.43 1.56 - 0.06	499	10.7 33.5 28.3 24.5	Fe^{2+} Fe^{3+} Fe^{2+} Fe^{3+}	0.64	314
	L-15	3 870- 3 877	泥质白云岩	E_2^2	0.44 1.63 1.21	0.44 1.24 2.70		20.0 10.8 49.2	Fe^{3+} Fe^{2+} Fe^{2+}	4.00	248
	L-20	4 730- 4 736	泥岩	E_2^1	1.73 - 0.42 0.30	1.48 0.20 0.40		47.0 42.6 10.4	Fe^{2+} Fe^{3+} Fe^{3+}	0.89	323
	L-24	5 150- 5 200	岩屑	E_{1+2}	1.07 1.09 0.23 0.42	2.60 0.93 1.16 - 0.21	507	26.1 1.6 27.5 44.8	Fe^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Fe^{3+}	0.38	489

到三角洲前缘相,再到前三角洲相的变化

绿草滩构造绿参 1井是穆斯堡尔效应研究最系统的一个剖面(表 1),从上到下,共分析了 8个样品,从获得的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值曲线来看(图 3, b), Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值随深度的增大在整个剖面上出现两个旋回变化,第一旋回的极大值出现在 2 500 m 附近。但还不到 1.0,从 2 000 m 到 3 000 m 应该是滨湖相,中部有浅湖相发育;第二旋回的高峰值出现在 3 500 m 附近, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值超过了 4.0,表明 3 500 m 附近的地层形成于水体很深,还原作用相当强的环境之中,在旋回的上、下部, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值小于 1,氧化作用明显占优势。因此相带叠置关系大致如下:从下部向上部为滨湖相→浅(或半深)湖相→滨湖相,这和前人所作的沉积相划分大体一致

梁 3井粘土矿物中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值只在 1上下变动,反应了该区的沉积环境只在滨湖相和浅湖相的范围内波动。

4 结论

综上所述,尽管粘土矿物中含铁较少,但它的穆斯堡尔效应却十分明显,因此,可根据粘土矿物的穆斯堡尔效应来定性鉴别含铁粘土矿物的类型,同时可以研究铁离子在矿物晶格中的赋存状态;在沉积盆地中,混合粘土无论来自陆缘还是形成于内源,它总要适应沉积环境当时的物理化学条件而改变表面吸附的或晶格中固有的 Fe 的价态或含量,直到

相互平衡为止。故可根据粘土矿物的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值的高低变化来确定沉积环境及进行相序划分,这在陆相盆地中的应用效果良好。

参 考 文 献

- Heller-Kallai L, Rozenson I. The use of Mossbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1981, 7(5): 223- 233
- Huang Xingzhen, Shao Hongshun. Sedimentary characteristics and types of hydrocarbon source rocks in the Tertiary semiarid to arid lake basins of northwest China. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1993, 105: 33- 43
- 莱普 H 编. 铁的地球化学. “铁的地球化学”翻译组译. 北京: 地质出版社, 1980, 100- 105
- 徐昶. 中国盐湖粘土矿物研究. 北京: 科学出版社, 1993. 98- 100
- 应育浦, 李哲. 穆斯堡尔效应在矿物学中的应用. 北京: 地质出版社, 1997, 50- 52
- 张乃嫻, 李幼琴, 赵惠敏等. 粘土矿物研究方法. 北京: 科学出版社, 1990. 68- 75
- 黄杏珍, 邵宏舜, 顾树松等. 柴达木盆地的油气形成与寻找油气田方向. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993. 116- 140
- Ballet O, Coey J M D. Magnetic properties of sheet silicates; 2: 1 layer minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1982, 8(5): 218- 229
- Coey J M D, Ballet O, *et al.*, Magnetic properties of sheet silicates; 1: 1 layer minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1981, 7(3): 141- 148
- Bellancs A, Calvo J P, *et al.* Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy. *Sedimentary Geology*, 1992, 76: 135- 153
- Jesus, Sanz, Jacques Meyers, *et al.* The location and content of iron in natural biotites and phlogopites: a comparison of several methods. *Clay Minerals*, 1978, 13(1): 45- 52
- Qi Y, Xu Ch, Ensling Gutlich P A Mossbauer Spectroscopic Study of Salt Lake Sediments from Qindam Basin, Hyperfine Interactions. 1992, 70: 1021- 1026

The Mossbauer Effect of Clay Minerals in Oil Basin and Its Application —— Taking Tertiary System of Qaidam Basin as an Example

Wang Suiji¹ Zeng Fangang² Huang Xingzhen³ Niu Muling⁴ Meng Qinhu⁴

¹(Department of Geography, Peking University, Beijing 100871)

²(Department of Geology, Peking university, Beijing 1000871)

³(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

⁴(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Abstract

In this work the Mossbauer effect of clay minerals in Tertiary System of Qaidam Basin is discussed and the state of Fe^{2+} and Fe^{3+} in some clay minerals is also analyzed. The ratios of Fe^{2+}/Fe^{3+} in different samples are measured. According to the ratio of Fe^{2+}/Fe^{3+} , some sedimentary environment and facies sequence in some sections of the basin are divided. This indicates that not only the type of clay minerals containing Fe, but also sedimentary environments and facies sequences may be divided by Mossbauer effect of clay minerals in oil basin.

Key Words oil basin Mossbauer effect of clay minerals sedimentary environment facies sequence