

混层伊利石-蒙脱石的鉴定及其成岩意义

黄思静

(成都地质学院)

引言

混层伊利石-蒙脱石广泛分布于泥岩和砂岩填隙物中,不同的混层类型(指规则或不规则混层)和混层比例是判断成岩强度、尤其是成岩温度的极其重要的手段,这在沉积学及石油地质中至关重要。然而,在一些文献中,混层伊利石-蒙脱石并未得到正确解释,尤其是没有将一些不规则混层类型识别出来,而将其解释成了蒙脱石。这无疑会造成对一些成岩过程的错误推断。为此,本文力图简要论述在X射线衍射图上,混层伊利石-蒙脱石的识别方法,同时简述其在成岩作用研究中的意义。

一、混层伊利石-蒙脱石的鉴定

X射线衍射是识别混层伊利石-蒙脱石最为有效的手段。样品须按常规程度分离,提取 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒,并去掉碳酸盐、氧化铁及有机质。对于混层伊利石-蒙脱石的鉴定,一般只需制备空气自然干燥及经乙二醇饱和的定向薄膜片即可满足要求。衍射线应至少在 $2-20^\circ$ 范围内搜集。混层伊利石-蒙脱石的整个识别程序应包括以下几个方面:1)区分是混层伊利石-蒙脱石还是单纯的伊利石或蒙脱石;2)区分是规则混层还是不规则混层;3)估算混层矿物中的伊利石、蒙脱石比例(通常用伊利石层的百分含量表示)。

(一) 混层伊利石-蒙脱石和单纯伊利石或蒙脱石的区别

在忽略晶体大小的情况下,单纯的伊利石、蒙脱石或混层比例为1的规则混层伊利石-蒙脱石(即累托石)的X射线衍射图应满足布拉格法则,它们具周期性的晶体结构,衍射图谱上应出现一系列有理反射。对于伊利石(图1A),其主要基面反射为: d_{001} , $10\text{\AA}$ 左右; d_{002} , $5\text{\AA}$ 左右; d_{003} , $3.3\text{\AA}$ 左右。对于经乙二醇饱和的蒙脱石(图1B),其主要基面反射为: d_{001} , $17\text{\AA}$ 左右; d_{002} , $8.5\text{\AA}$ 左右; d_{003} , $5.6\text{\AA}$ 左右。对于经乙二醇饱和的累托石(图1C),其 d_{001} 约在 $27\text{\AA}$ 左右(伊利石的 d_{001} +蒙脱石的 d_{001}); d_{002} 约在 $13.5\text{\AA}$ 左右(伊利石的 d_{002} +蒙脱石的 d_{002}); d_{003} 约在 $9\text{\AA}$ 左右(伊利石的 d_{003} +蒙脱石的 d_{003})。

如果不存在这种有序反射序列。则是伊利石、蒙脱石的不规则混层(图 2A)或意味着规则混层中有过量的伊利石或蒙脱石(图 2B)。

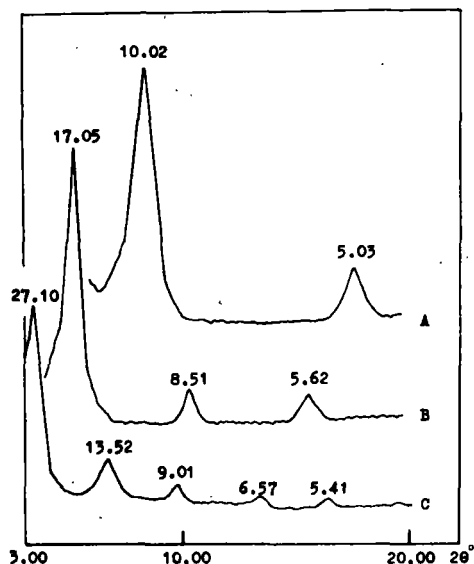


图 1 伊利石 (A) 和经乙二醇饱和的蒙脱石 (B)、累托石 (C) 的 X 射线衍射图

各反射上的数值为 d 值, 单位 $\text{\AA}$ (Cu— $K\alpha$)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of illite (A), (glycol) montmorillonite (B) and (glycol) rectorite (C)

(二) 规则混层和不规则混层伊利石-蒙脱石的区别

区别规则和不规则混层的伊利石-蒙脱石, 应主要在经乙二醇饱和的定向薄膜片的衍射图上进行。这二者最重要的区别是: 在经乙二醇饱和的不规则混层伊利石-蒙脱石的衍射图上, 10—17 $\text{\AA}$ 位置 (即伊利石 001 反射和蒙脱石 001 反射之间), 不应有任何反射存在 (图 2A)。若在该区域内有反射存在, 则应考虑为规则混层 (图 2B)。此处, 17 $\text{\AA}$ 反射也是不规则混层的特征。这两种混层类型的主要反射如下:

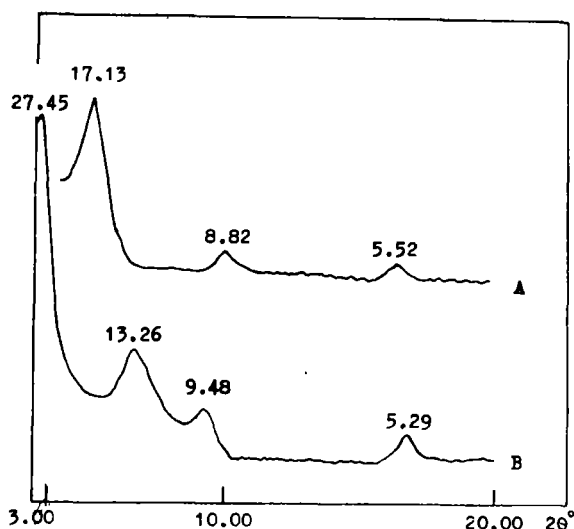


图 2 经乙二醇饱和的规则混层 (B) 和不规则混层 (A) 伊利石-蒙脱石 X 射线衍射图。标于各反射的数值为 d 值, 单位 $\text{\AA}$ (Cu— $K\alpha$)。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of regularly interstratified illite-(glycol) montmorillonite (B) and irregularly interstratified illite-(glycol) montmorillonite (A)

1. 不规则混层伊利石-蒙脱石的主要反射

在 2—20° (2 θ) 范围内, 经乙二醇饱和的不规则混层伊利石-蒙脱石的主要反射 (图

2A) 应包括: 1) $17\text{\AA}$ 左右的反射, 即蒙脱石的 d_{001} , 但当蒙脱石单元层的含量较低 (约 40%) 时, 该反射的形态过渡为一肩状转折, 若蒙脱石单元层的含量在 40% 以下, 则该反射很难识别。2) $8.5\text{--}10\text{\AA}$ 范围内的反射, 该反射为蒙脱石的 002 和伊利石 001 的复合反射, 通常记为 $(001)_{10}/(002)_{17}$, 常显得宽缓且不对称。3) $5.0\text{--}5.5\text{\AA}$ 范围内的反射, 为伊利石 002 和蒙脱石 003 的复合反射, 通常记为 $(002)_{10}/(003)_{17}$, 亦为一宽缓的不对称反射。

2. 规则混层伊利石-蒙脱石的主要反射

在 $2\text{--}20^\circ (2\theta)$ 范围内, 经乙二醇饱和的规则混层伊利石-蒙脱石的主要反射 (图 2B) 应包括: 1) $27\text{\AA}$ 左右的反射 (蒙脱石的 d_{001} + 伊利石的 d_{001}), 在混层比例为 1:1 的完全有序 (即累托石) 情况下, 该反射强度大, 清晰而对称 (图 1C)。但在大多数情况下, 即当规则混层中有过量的伊利石或过量的蒙脱石时, 该反射会逐渐减弱 (图 2B) 直至很难识别。2) 大约在 $12.5\text{\AA}$ 左右— $17\text{\AA}$ 范围内的反射, 对于伊利石层过量 (伊利石层 $>50\%$) 的情况, 该反射可理解为累托石 002 和伊利石 001 的复合反射 (即将这类混层矿物理解为累托石和伊利石的不规则混层), 可记为 $(002)_{27}/(001)_{10}$; 对于蒙脱石过量 (蒙脱石层 $>50\%$) 的情况, 该反射可理解为累托石 002 和蒙脱石 001 的复合反射 (即将这类混层矿物理解为累托石和蒙脱石的不规则混层), 记为 $(002)_{27}/(001)_{17}$ 。均为宽缓的不对称反射。3) 大约在 $8.5\text{\AA}$ — $10\text{\AA}$ 范围内和大约在 $5.6\text{\AA}$ — $5\text{\AA}$ 范围内的反射, 若伊利石过量, 分别记为 $(003)_{27}/(001)_{10}$ (累托石 003 与伊利石 001 复合) 和 $(005)_{27}/(002)_{10}$ (累托石 005 与伊利石 002 复合); 若蒙脱石过量, 则分别记为 $(003)_{27}/(002)_{17}$ (累托石 003 与蒙托石 002 复合) 和 $(005)_{27}/(003)_{17}$ (累托石 005 与蒙脱石 003 复合)。

(三) 不规则混层伊利石-蒙脱石与单纯蒙脱石的区别

当不规则混层伊利石-蒙脱石中, 蒙脱石层含量大于 40%, 其 X 射线衍射图与单纯的蒙脱石相似。在空气自然干燥样品的衍射图上, 二者都会有 $12\text{--}15\text{\AA}$ 的弥散反射, 经乙二醇饱和后, 都会有独立的 $17\text{\AA}$ 反射出现, 同时, 二者在 $10\text{--}17\text{\AA}$ 区间, 都没有任何反射存在 (图 3A、B)。一些文献根据 $17\text{\AA}$ 反射的存在, 将其鉴定为蒙脱石, 或认为是结晶程度差的蒙脱石, 但其中很大一部分无疑是不规则混层的伊利石-蒙脱石。区别二者, 应根据以下

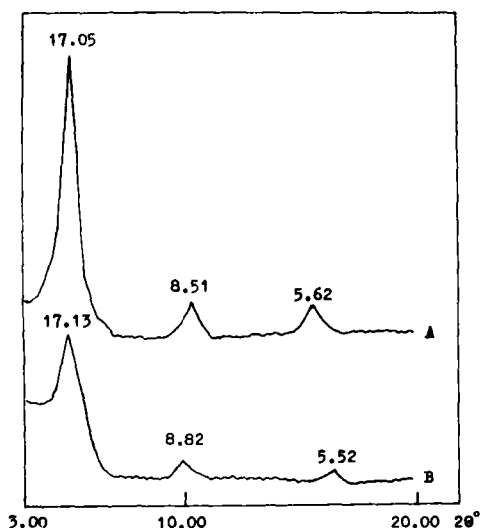


图 3 经乙二醇饱和的蒙脱石 (A) 和不规则混层伊利石-蒙脱石 (B) 的 X 射线衍射图, 注意二者的差别。各反射上的数值为

d 值, 单位 $\text{\AA}$ (Cu—K α)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (glycol) montmorillonite (A) and irregularly interstratified illite-(glycol) montmorillonite (B)

几点: 1) 单纯的蒙脱石(图 3A) $17\text{\AA}$ 反射的强度较大, 峰的对称性好, 低角度一侧谷的深度较大; 2) 单纯的蒙脱石应有较为清晰的二级及三级有层反射, 即存在 $8.5\text{\AA}$ 左右和 $5.6\text{\AA}$ 左右的反射, 同时这两个反射也应有相对较好的对称性。3) 不规则混层伊利石-蒙脱石(图 3B), 虽然在蒙脱石层含量较高时, 有 $17\text{\AA}$ 反射出现, 但该反射强度相对较弱, 低角度一侧谷的深度相对较浅, 到蒙脱石层的含量接近 40% 时, 该反射过渡为一肩状转折; 4) 不规则混层伊利石-蒙脱石应分别在 $8.5-10\text{\AA}$ ($(001)_{10}/(002)_{17}$) 和 $5.0-5.6\text{\AA}$ ($(002)_{10}/(003)_{17}$) 范围内存在两个宽缓的不对称反射, 对经过正确分离、处理的样品, 这两个反射仍清晰可辨, 与蒙脱石的二级、三级反射相比, 这两个反射应更分别靠近伊利石的 $10\text{\AA}$ 和 $5\text{\AA}$ 位置。

(四) 混层伊利石-蒙脱石中混层比例的确定

确定混层伊利石-蒙脱石的混层比例, 必须先按前边叙述的方法, 区分出是规则混层还是不规则混层, 因为二者所依据的标准大不相同。混层比例通常以伊利石层的百分含量表示。

1. 不规则混层伊利石-蒙脱石混层比例的确定

应在经乙二醇饱和的定向薄膜片的衍射图上进行。其原理主要根据两个复合反射的 d 值, 必要时结合整个衍射图中其他反射的形态及位置, 对混层比例作出估计。这两个复合反射是 $(001)_{10}/(002)_{17}$ (伊利石 001 和蒙脱石 002 的复合反射) 和 $(002)_{10}/(003)_{17}$ (伊利石 002 和蒙脱石 003 的复合反射), 后者受晶体厚度影响较小, 因而更为准确。这两个复合反射 d 值与不规则混层伊利石-蒙脱石中伊利石层相对含量的关系如表 1 所示, 按表中参数, 图 2 中所列举的不规则混层伊利石-蒙脱石(图 2A) 的伊利石层含量约为 35%。

表 1 经乙二醇饱和的不规则混层伊利石-蒙脱石两个复合反射 d 值与伊利石层含量的关系

Table 1 Relationship between composition and peak positions for irregularly interstratified illite-(glycol) montmorillonites

伊利石层 (%)	d ($\text{\AA}$)	
	$(001)_{10}/(002)_{17}$	$(002)_{10}/(003)_{17}$
0	8.52	5.62
10	8.60	5.59
20	8.67	5.57
30	8.76	5.54
40	8.90	5.50
50	9.06	5.44
60	9.26	5.37
70	9.52	5.28
80	9.83	5.16
90	10.00	5.07
100	10.16	5.01

据 Reynolds, 1980

2. 规则混层伊利石-蒙脱石混层比例的确定

同样应在经乙二醇饱和的定向薄膜片的 X 射线衍射图上进行。对于有过量伊利石的规则混层, 所依据的两个复合反射是 $(003)_{27}/(001)_{10}$ (累托石 003 和蒙脱石 001 的复合反

射) 和 $(005)_{27}/(002)_{10}$ (累托石 005 和伊利石 002 的复合反射); 对于有过量蒙脱石的规则混层, 所依据的两个复合反射是 $(003)_{27}/(002)_{17}$ (累托石 003 和蒙脱石 002 的复合反射) 和 $(005)_{27}/(003)_{17}$ (累托石 005 和蒙脱石 003 的复合反射)。同样, 每组复合反射中的后一个反射, 即 $(005)_{27}/(002)_{10}$ 和 $(005)_{27}/(003)_{17}$ 受晶体厚度影响较小, 所得结果更为准确。这些 d 值与规则混层伊利石-蒙脱石中伊利石层相对含量的关系如表 2 所示。根据表中参数, 图 2 中所列的规则混层伊利石-蒙脱石 (图 2B) 的伊利石层含量约 65%。

表 2 经乙二醇饱和的规则混层伊利石-蒙脱石两个复合反射 d 值与伊利石层含量的关系

Table 2 Relationsisp between composition and peak positions for regularly interstratified

illite-(glycol) montmorillonites

伊利石层 (%)	d (Å)	
	$(003)_{27}/(001)_{10}$ 或 $(003)_{27}/(002)_{17}$	$(005)_{27}/(002)_{10}$ 或 $(005)_{27}/(003)_{17}$
0	8.52	5.62
10	8.60	5.59
20	8.71	5.55
30	8.82	5.50
40	8.93	5.44
50	9.03	5.39
60	9.21	5.34
70	9.40	5.28
80	9.66	5.22
90	9.99	5.09
100	10.16	5.01

据 Reynolds, 1980

二、混层伊利石-蒙脱石在成岩研究中的意义

在埋藏成岩历史中, 蒙脱石将向着伊利石转化, 这已为人们所普遍接受。混层矿物则是这一转变的中间产物。混层类型 (规则或不规则) 和不同的混层比例都能较可靠地指示其出现时的温度和其他成岩强度标志。加上其分布相当广泛。因而不乏文献已将其作为成岩阶段的划分标志。在陆源沉积岩成岩作用研究所必须考虑的若干因素 (如镜质体反射率、孢粉颜色、沸石演化序列) 中, 混层伊利石-蒙脱石的演化序列应作为首要考虑的因素。当然同时应注意综合考虑物源 (即埋藏前的岩石组成) 及孔隙水介质条件的影响。

在埋藏成岩过程中, 从蒙脱石转变成混层伊利石-蒙脱石开始, 通过混层矿物中伊利石层的增加、序性的提高, 到最后转变成伊利石, 这通常称为成岩过程的伊利石化作用。该作用是一个 Al、K 的加入和 Si 的损失过程, 即: 蒙脱石 + Al^{3+} + K^{+} = 伊利石 + Si^{4+} (Hower 等, 1976), Al 占据四面体中 Si 的位置, K 进入层间域, 以平衡四面体中因 Al 取代 Si 而造成的价键不足。额外的 Al 和 K 主要由地层中的钾长石和一部分白云母提供。在垂直层序中, 该过程有两个可识别的界线, 其中一个是蒙脱石 (或伊利石层含量很低的混层) 中伊利石层开始明显增加的界线, 即所谓伊利石化作用开始的界线; 第二个是不规则混层伊利石-蒙脱石转变成规则混层伊利石-蒙脱石的界线, 即所谓有序化界线。由于经乙二醇饱和的

规则混层的衍射图中不存在 17A^o 反射(见前边有关章节),这一界线也就是 17A^o 反射完全消失的界线。因此如果在衍射图上笼统将 17A^o 反射判断为蒙脱石,必然引起这两条界线位置的混乱,从而造成对各种成岩现象的错误推断,以至对成岩阶段进行错误划分。

在上述两个界线中,第二个界线(即有序化界线)尤为重要,其成岩温度通常相当于早期石油生成阶段,因而与石油的生成运移密切相关。Pearson 和 Small (1988) 对北海北部 7 个滨外深钻的资料表明,该界线所处的深度为 2400—3500 米,成岩温度范围为 87—100℃,平均 93℃,与该界线相当的镜质体反射率为 0.54—0.72%Ro,平均 0.64%Ro。图 4 列举了其中两个井的混层矿物中伊利石层含量随深度的变化的趋势,显示伊利石含量随深度而增加,并逐渐演化成规则混层的伊利石-蒙脱石。

本文作者感谢龚夏生副教授的帮助。

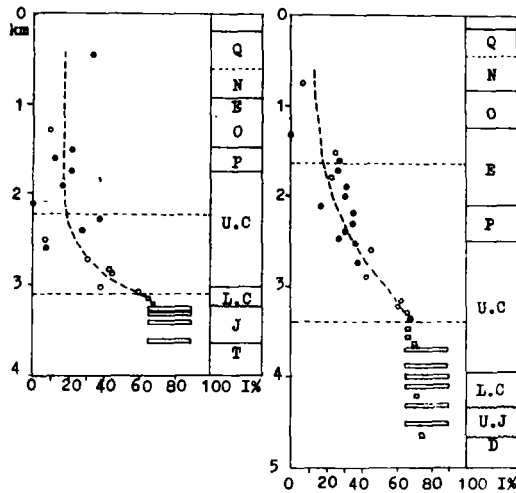


图 4 北海北部两个滨外深钻的混层伊利石-蒙脱石中,伊利石层随深度的变化趋势。圆圈代表不规则混层(其中实心圆圈的伊利石层含量比空心圆圈准确,可达±5%),正方形为规则混层,矩形亦为规则混层,其跨度为其可能的成分范围

Q-第四系; N-第三系; O-渐新统; E-始新统; P-古新统; U、C-上白垩; L、C-下白垩; J-侏罗系; U、J-上侏罗; T-三叠系; D-泥盆系。据 Pearson 和 Small, 1988, 略有改动

Fig. 4 Variations of illite layers in interstratified illite-montmorillonite with depth for two wells in northern North Sea (modified from Pearson and Small, 1988). Circles indicate irregularly interstratified illite-montmorillonite; squares indicate regularly interstratified illite-montmorillonite
Q=Quaternary; N=Neocene; O=Olistocene; E=Eocene; P=Palaeocene; U. C=Upper Cretaceous; L. C=Lower Cretaceous; J=Jurassic; U. J=Upper Jurassic; T=Triassic; D=Devonian

主要参考文献

- Hower, J. , Ealinger, E. V. , Hower, M. E. and Perry, E. A. , 1976, Mechanism of Burial Metamorphism of Argillaceous Sediment, 1. Mineralogical and Chemical Evidence, Geol. Soc. Amer. Bull. Vol. 87, pp. 725-737.
- Pearson, M. J. and Small, J. S. , 1988, Illite-smectite Diagenesis and Palaeotemperatures in Northern North Sea Quaternary to Mesozoic Shale Sequences. Clay Minerals Vol. 23, pp. 109-132.
- Reynolds, R. C. , 1980, Interstratified Clay Minerals, In: Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification (G. W. Brindley and G. Brown, editors),. Mineralogical Society, London, pp. 249-303.

IDENTIFICATION AND DIAGENETIC SIGNIFICANCE OF INTERSTRATIFIED ILLITE- MONTMORILLONITE SERIES

Huang Sijing

(Chengdu College of Geology)

Abstract

Interstratified illite-montmorillonite series occur universally in claystones and in sandstones as fillings. The types and proportions of interstratified illite-montmorillonite series are believed to be very important in the interpretation on clastic diagenesis. For this reason, the present paper has documented the importance of identification and compositional determination of interstratified illite-montmorillonite series by x-ray diffraction analysis, and cleared some confused ideas, including the differences between regularly and irregularly interstratified illite-montmorillonite series, and between montmorillonite and irregularly interstratified illite-montmorillonite as well as estimation of their proportions.