

文章编号: 1004—5589 (2018) 01—0316—11

蒙脱石伊利石化的水热实验模拟

张俊程¹, 李本仙¹, 孟杰^{1,2}, 李耀宗¹, 王晓峰³, 刘晓旻^{1,3}, 施伟光⁴

1. 吉林大学 地球科学学院, 长春 130061;
2. 哈尔滨师范大学 地理科学学院, 哈尔滨 150025;
3. 吉林大学 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;
4. 东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318

摘要: 以蒙脱石为初始材料, 通过水热实验模拟在不同温度压力条件下蒙脱石的伊利石化过程。利用 X 射线粉末衍射及 X 射线荧光光谱、红外光谱和扫描电镜等方法对样品的矿物物相、化学成分、晶体结构与微观形貌等进行分析, 其结果表明: ①蒙脱石至伊利石的转化受温度和压力条件的控制; ②随着温度和压力的增高, 蒙脱石伊利石化沿着蒙脱石-无序伊蒙混层-有序伊蒙混层-伊利石的转化序列进行转化; ③水热实验模拟表明蒙脱石至伊利石的转化以溶解重结晶机制为主。实验结果不仅有助于了解埋藏与低级变质作用中的蒙脱石伊利石化过程, 同时为研究断层活动所致断层泥中黏土矿物的转化及反演断层形成时温度压力条件提供基本参数。

关键词: 水热实验; 蒙脱石; 伊利石; 转化序列

中图分类号: P619.231; P575 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1004-5589.2018.01.032

Transformation of montmorillonite illitization based on hydrothermal experiments

ZHANG Jun-cheng¹, LI Ben-xian¹, MENG Jie^{1,2}, LI Yao-zong¹,
WANG Xiao-feng³, LIU Xiao-yang^{1,3}, SHI Wei-guang⁴

1. College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun 130061, China;
2. College of Geography Sciences, Harbin Normal University, Harbin 150023, China;
3. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;
4. Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China

Abstract: Montmorillonite was selected as the initial material to simulate the transformation process of montmorillonite into illite by hydrothermal experiments in different temperatures and pressures. The mineralogical and chemical evolution, crystal structure and morphology of the clay minerals were analyzed using X-ray powder diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that: ① the transformation process of montmorillonite illitization depends on the temperature and pressure; ② with the increasing of temperature and pressure, the transformation sequence was from montmorillonite to disordered I/S, ordered I/S, and to illite; ③ the transformation process mainly in-

收稿日期: 2017-11-13; 改回日期: 2017-12-18

基金项目: 国家青年科学基金 (41502044)。

通讯作者: 李本仙 (1980-), 男, 副教授, 主要从事构造地质及地球化学研究。E-mail: lbxian@jlu.edu.cn

involved dissolution and recrystallization mechanism. The experiment is helpful to the understanding of the transformation process of montmorillonite illitization under the condition of burial and very low-grade metamorphism, and provides basic parameters for the transformation of clay minerals contained in fault gouge during fault activity, as well as the temperature and pressure conditions for the inversion of fault formation.

Key words: hydrothermal experiment; montmorillonite; illite; transformation sequence

0 引言

蒙脱石的伊利石化是泥岩等沉积岩中最重要的—种矿物反应,对其过程的研究有助于成岩历史的恢复^[1]、石油运移理论^[2]的发展和热液蚀变的研究。前人关于自生黏土矿物的转化研究多针对沉积地层,近年来随着研究的深入,构造带中黏土矿物的转变逐渐受到重视^[3],对于构造带黏土矿物的研究报道主要集中在含黏土矿物断层泥的构造研究、地震及其相关的工程地质研究。构造活动带中黏土矿物的特征研究,不仅有利于了解断层蠕变和地震成因,亦可深入分析脆性断层的摩阻强度^[4]。断层发生时温度的升高,造成断层面上的黏土矿物发生变化,对之进行研究,可以了解断层活动机制提供重要依据,例如摩擦熔融、热增压及断层发生时剪切动力学等^[5,6],但迄今为止,除利用黏土矿物地质温度计外并没有一种有效的方法来记录断层带中温度的微小变化。前人对于记录断层活动温度的方法有镜质体反射率、电子自旋共振、磁性分析、微量元素分析^[7-10]和方解石中拉长的流体包裹体^[11]等。以上几种方法在用于记录断层活动温度小幅升高时,均表现出了各自的局限性。镜质体反射率、电子自旋共振、磁性分析及微量元素分析这4种方法,多用于记录温度升高至350℃以上的热事件^[12]。方解石拉长状流体包裹体形成于剧烈断层活动产生的大量伴生裂隙或空洞等中,虽然可记录较宽的温度范围,但因其形成条件极为苛刻,限制了其应用。与上述方法比较,对外界环境敏感的黏土矿物及其之间的相互转化不失为一种有效而方便的热事件温度指示,对于记录由于俯冲带地震及小型断层活动所导致的热及热增压具有重要意义,但关于这方面的研究鲜有报道。相对于埋藏作用与极低级和低级变质作用来说,影响断层带内黏土矿物转化的外界地球化学环境要更加复杂,受到断层活动温度、压力、流体及水岩比^[13-15]等因素的综合作用。

通过室内热模拟实验,探讨温度和压力等因素对黏土矿物转化的影响,对黏土地质温度计的建立、压力异常时黏土地质温度计的修正及黏土矿物对断层活动温度指示等研究方向很有意义^[16]。前人对于蒙脱石伊利石化的模拟实验主要针对于埋藏变质、极低级到低级变质作用,温度范围在50℃~500℃内,压力控制在0~2 Kbar范围内,但温度压力条件相对较独立^[17-19],对温度和压力共同作用的影响研究相对较少。由于断层活动过程中摩擦生热与流体增压等因素的影响,断层内温度和压力普遍高于传统的埋藏作用、极低级到低级变质作用的温度压力条件,因此本文在前人研究的基础上,以蒙脱石为初始物质,通过水热模拟实验探讨不同温度压力对蒙脱石向伊利石转化的影响,分析该过程中物相、成分以及结构的变化,并通过显微结构变化探究蒙脱石伊利石化的转化机制,为反演断层形成时温度压力条件提供基础依据。

1 样品及实验分析方法

1.1 材料及实验仪器

实验所用的初始物质为采自大杨树盆地九峰山组富蒙脱石的膨润土,X射线粉末衍射分析表明其主要成分为蒙脱石,并含少量石英、钾长石及白云母。水热实验采用美国力可公司制造的HR-1B-2-847型高温高压水热合成装置,温度控制范围0~600℃,精度±1℃,压力控制范围0~400 MPa。

1.2 模拟实验及样品处理

取0.2 g黏土样品,研磨至200目以下,加入0.2 mL饱和氯化钾溶液(黏土样品与溶液比例为1:1),再将其封入直径0.5 cm、长2.5 cm的银管中,将封好的样品放入高压水热反应釜中。水热实验在250℃/5 MPa、280℃/50 MPa、350℃/65 MPa、450℃/120 MPa和550℃/280 MPa的温度和压力的条件下。在条件到达目标温度和压力时,样品反应24 h,反应结束后,反应釜自然冷却至室温,取出样品待处理。

将实验后的样品用去离子水对产物反复洗涤并进行离心,直至上层清液加硝酸银不产生沉淀为止,放入60℃烘箱干燥,实验后得到样品分别命名为 TC01-2-YY、TC01-2-250-5-KCl-24、TC01-2-280-50-KCl-24、TC01-2-350-65-KCl-24、TC01-2-450-120-KCl-24 和 TC01-2-550-280-KCl-24。取处理后的样品 20 mg 加入蒸馏水 1 mL,并于超声中震荡 10 min 使其充分分散成稳定悬浮液,吸取上层悬浮液以提取 $2\ \mu\text{m}$ 的黏土颗粒以备后续测试。

1.3 分析方法

样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析采用日本理学公司 Max2550VB 型 X 射线粉末衍射仪, X 射线源为 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$), 测试时使用步进扫描,步长为 0.02° ,管电压 50 kV,管电流 200 mA,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $3^\circ \sim 40^\circ$ 。样品的主量元素含量采用荷兰帕纳克公司 AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪测定,用硼酸压片法压片制备样品。红外吸收光谱 (FTIR) 是在德国布鲁克 IFS-66V/S 型红外光谱仪上采集,采用溴化钾压片法制备样品。样品的微形貌图像利用日本电子公司 JSM-6700F 型扫描电镜进行采集,点分辨率为 1.0 nm,加速电压 30 kV。所有测试均在吉林大学无机合成与制备国家重点实验室完成。

2 分析

2.1 X 射线粉末衍射特征

为探究不同温度和压力条件下样品的物相变化,对反应后样品,采用 X 射线粉末衍射分析其矿物成分及含量变化。本实验对反应后样品采用自然沉降法进行提纯,并制作定向片。待测样品定向片的制备采用方法为:提纯后的样品悬浮液置于玻璃片上自然干燥制成自然干燥片 (N),将自然干燥片置于 60℃ 的乙二醇饱和蒸汽的环境中,12 h 后制成乙二醇饱和片 (EG),将乙二醇饱和片加热至 550℃,保持 3 h,自然冷却后制成高温片 (H)。在 X 射线粉末衍射谱图 (图 1) 中, N 代表自然干燥片, EG 代表乙二醇饱和片, H 代表高温片。

如图 1 显示,初始样品中的主要黏土矿物为钙钠蒙脱石,具体特征为原岩的自然干燥片 (TC01-2-YY) 在 $14.87\ \text{\AA}$ 附近出现一个典型的钙钠过渡型蒙脱石的衍射峰^[20];经乙二醇饱和之后,自然干

燥片 $14.87\ \text{\AA}$ 附近的峰消失,出现一个 $17.18\ \text{\AA}$ 的特征峰;再经过 550℃ 高温处理之后,由于单元晶层的塌陷, $17.18\ \text{\AA}$ 的衍射峰向高角度移动至 $9.77\ \text{\AA}$ 。这些结果表明,在原始样品中黏土矿物主要为钙钠蒙脱石。

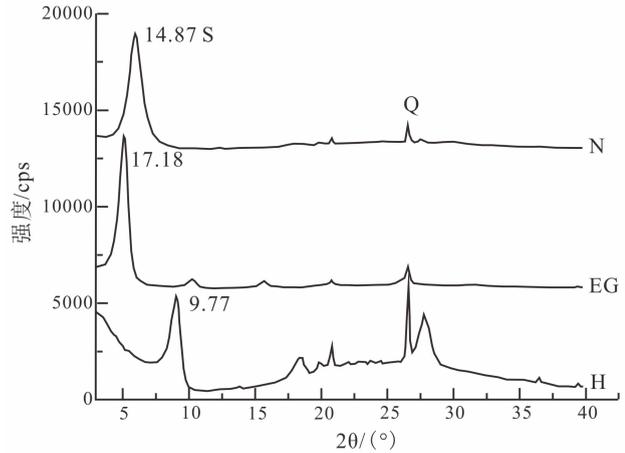
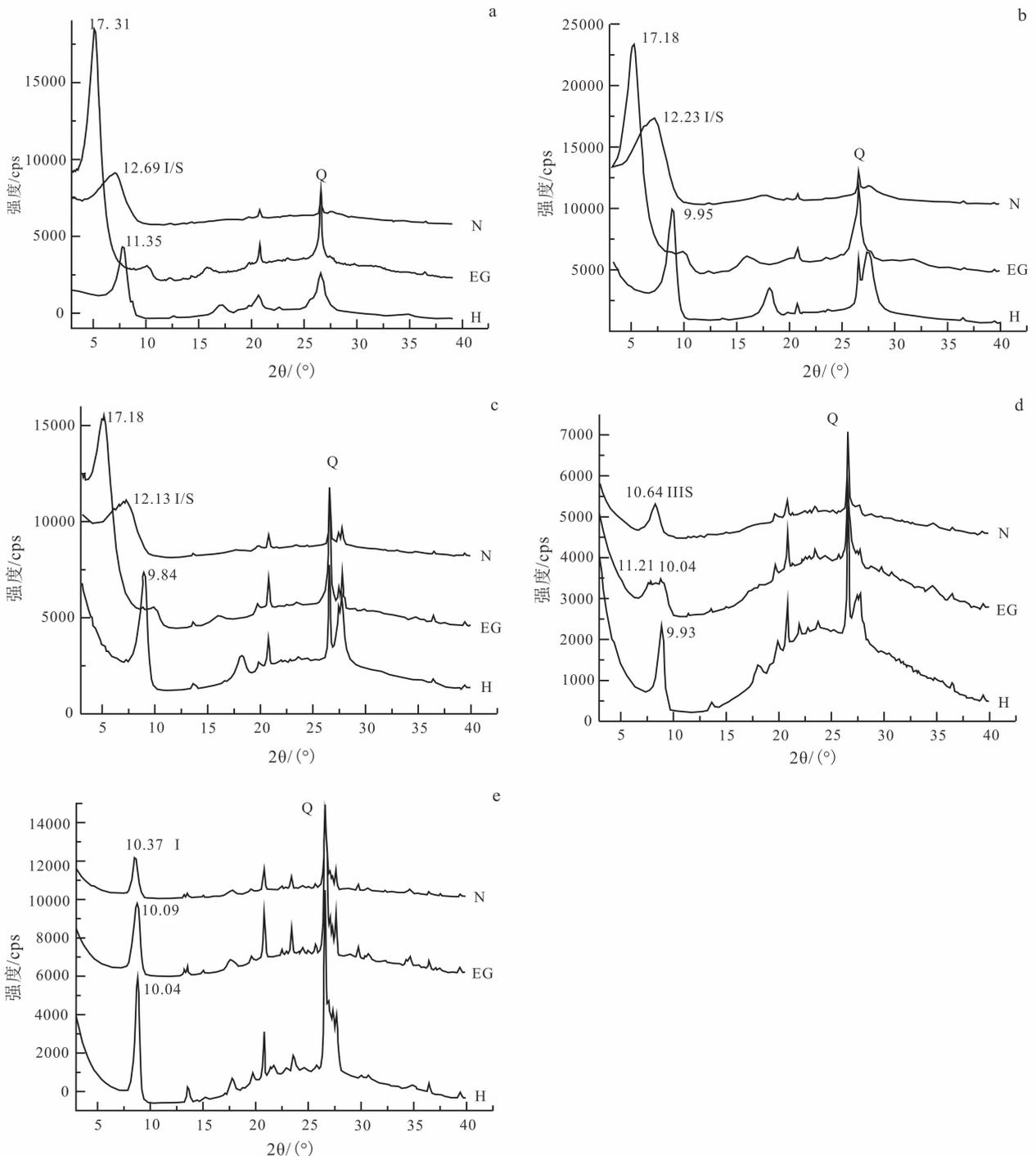


图 1 原岩样品的 X 射线粉末衍射图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of starting samples

对比反应后样品定向片的 XRD 谱图 (图 2) 发现,黏土矿物自然干燥片的衍射峰基本出现在 $10 \sim 15.0\ \text{\AA}$ 范围内。在乙二醇饱和处理之后,自然干燥片中 $10 \sim 15.0\ \text{\AA}$ 的特征峰消失,样品 TC01-2-250-5-KCl-24、TC01-2-280-50-KCl-24、TC01-2-350-65-KCl-24 的衍射谱图在 $17.0\ \text{\AA}$ 附近出现衍射峰,然而,在样品 TC01-2-450-120-KCl-24 的 XRD 谱图中原自然片中 $10.64\ \text{\AA}$ 的衍射峰分裂为 $10.04\ \text{\AA}$ 和 $11.21\ \text{\AA}$ 两个衍射峰。而样品 TC01-2-550-280-KCl-24 的 XRD 图谱中乙二醇饱和片与自然片相比, X 射线特征峰值基本未出现明显变化。样品在经高温处理后, $10 \sim 17\ \text{\AA}$ 范围内的衍射峰均完全坍塌到 $10\ \text{\AA}$ 。

在伊蒙混层矿物中,乙二醇饱和片中 $17\ \text{\AA}$ 附近的衍射峰是区别有序伊蒙混层矿物和无序伊蒙混层矿物的重要标志^[21,22]。XRD 谱图 (图 2a - c) 显示,样品 TC01-2-250-5-KCl-24、TC01-2-280-50-KCl-24 和 TC01-2-350-65-KCl-24 在经乙二醇处理后均出现了 $17\ \text{\AA} \pm$ 的衍射峰^[23],该衍射峰的出现表明以上样品为无序的伊蒙混层矿物;而样品 TC01-2-450-120-KCl-24 在经乙二醇饱和处理后 $17\ \text{\AA}$ 附近的衍射峰并未出现,衍射图谱 (图 2d) 中出现



(a) TC01-2-250-5-KCl-24 的 XRD 谱图; (b) TC01-2-280-50-KCl-24 的 XRD 谱图; (c) TC01-2-350-65-KCl-24 的 XRD 谱图; (d) TC01-2-450-120-KCl-24 的 XRD 谱图; (e) TC01-2-550-280-KCl-24 的 XRD 谱图。

图 2 反应后样品的 XRD 粉末衍射图谱

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of running products

“并肩”的 10.04Å 和 11.21Å 两个衍射峰，这表明样品中出现了有序伊蒙混层矿物。样品 TC01-2-550-280-KCl-24 的 XRD 图谱（图 2e）中自然片、

乙二醇饱和片与高温片中 10Å 特征峰未发生变化，这表明样品已转化为伊利石。

依据赵杏媛等^[24]的黏土矿物间层比计算方法

及标准,对反应后伊蒙混层矿物样品进行间层比例的计算(表1),表1显示随着温度和压力条件的升高,样品中蒙脱石含量逐渐降低,伊蒙混层矿物的间层比下降,混层矿物逐渐由无序向有序转变。

表1 伊蒙混层的间层比表

Table 1 Proportion of interstratified illite/smectite

样品编号	EG片中 d001 峰鞍峰比	伊利石与伊蒙混 层矿物含量比	间层比
TC01-2-250-5-KCl-24	0.46	0.01	67%
TC01-2-280-50-KCl-24	0.52	0.03	65%
TC01-2-350-65-KCl-24	0.69	0.1	56%
样品编号	N片中d001 衍射峰峰位	EG片中d001 衍射峰峰位	间层比
TC01-2-450-120-KCl-24	10.64	11.21	14%
TC01-2-550-280-KCl-24	10.37	10.09	7%

注:因为有序伊蒙混层和无序伊蒙混层间层比换算标准不一致,故采用了不同的计算方式。

2.2 X射线荧光光谱分析

为探究蒙脱石伊利石化过程中样品的主量元素变化,利用X射线荧光光谱分析并计算其晶体化学式。

2.2.1 原始样品晶体化学式计算

以 O_{11} 为基础计算样品晶体化学式^[25],具体方法为:根据各氧化物的质量分数除以其相应的分子量,得到各氧化物组分的分子数,再根据各阳离子和氧化物中氧的比例求出对应的氧原子数和阳离子数,通过总的氧原子数求出以11个氧为基准的换算系数,将阳离子数除以换算系数得到阳离子原子数。

经过计算,原始样品的化学式为:

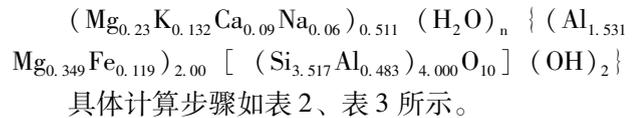


表2 原岩样品的晶体化学式计算步骤表

Table 2 Calculating steps of crystal chemical formula of starting samples

元素名称	(a) /wt%	(b) 分子量	(c) 分子数 * 1000	(d) 氧原子数	(e) 阳离子数	(f) 基于 O_{11} 计算所得 的阳离子原子数
SiO_2	58.69	60.09	976.701	1953.403	976.702	3.517
Al_2O_3	28.530	101.96	279.816	839.447	559.631	2.015
Fe_2O_3	2.647	159.69	16.576	49.728	33.150	0.119
CaO	1.413	56.08	25.196	25.196	25.196	0.090
MgO	6.485	40.31	160.878	160.878	160.878	0.579
Na_2O	0.513	61.98	8.277	8.277	16.554	0.060
K_2O	1.721	94.20	18.270	18.270	36.539	0.132
总数				3 055.199		

注:以11个氧原子为基准时的换算系数为 $3\ 055.199/11=277.745$ 。

表3 原始样品中阳离子在四面体片、八面体片及层间分布表

Table 3 Assignment of cations in tetrahedron, octahedron and interlayer space of primary samples

所在位置	阳离子	TC01-2-YY	所在位置	阳离子	TC01-2-YY
四面体	Si^{4+}	3.517	层间	Mg^{2+}	0.230
	Al^{3+}	0.483		Ca^{2+}	0.090
	n_T	4.000		Na^+	0.060
	x_T	-0.483		K^+	0.132
八面体	Al^{3+}	1.531	n_L	0.511	
	Fe^{3+}	0.119	x_L	0.832	
	Ca^{2+}	0			
	Mg^{2+}	0.349			
	n_L	2.000			
	x_L	-0.349	电荷平衡		0

注:所有的Fe均表示为 Fe^{3+} 。

2.2.2 晶体化学变化特征

X射线荧光光谱测试结果(表4),经理想晶体化学式计算后,反应后样品中元素在晶体结构中的分布特征见表5。

由表5可知,与原岩样品TC01-2-YY相比,反应后样品随着温度和压力的升高,其层间 K^+ 的占比逐渐增多,由0.131变为0.736,而其四面体中 Si^{4+} 的占比由3.517下降为2.904,八面体中 Al^{3+} 的含量由1.531降至1.496。在原岩样品中四面体结构内 Si^{4+} 的含量所占比例较高, Si^{4+} 与 Al^{3+} 比值可达7.28,而在TC01-2-550-280-KCl-24样品中, Si^{4+} 与 Al^{3+} 比值降至2.64。

原岩样品中层间离子的 Mg^{2+} 占据主导地位,

K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 含量居其次。伴随着样品中伊蒙混层矿物的出现,样品层间离子中 K^+ 含量相对于其他离子逐渐增高,在TC01-2-550-280-KCl-24样品中,层间 K^+ 相对含量达到最大值,占比达到0.736。但样品层间 Ca^{2+} 逐渐被替代,由原岩TC01-2-YY样品的0.09占比到在TC01-2-450-120-KCl-24样品中完全消失。

从样品的元素含量变化可以看出,随着温度压力的升高,四面体中的 Si^{4+} 逐渐被八面体中的 Al^{3+} 所替代,在此期间,样品层间电荷也逐渐增加,层间阳离子数量逐渐增多, K^+ 逐渐进入层间,并取代其他层间离子,伴随着这一过程,样品中的蒙脱石逐渐完成向伊利石的转化^[26]。

表4 样品中主量元素(%)含量表
Table 4 Major-element contents of samples

样品名	主要矿物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃ *	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
TC01-2-YY	蒙脱石	58.690	28.530	6.485	2.647	1.413	0.513	1.721
TC01-2-250-5-KCl-24	伊蒙混层	55.838	30.530	5.844	2.537	1.009	0.513	3.728
TC01-2-280-50-KCl-24	伊蒙混层	55.266	30.052	6.069	2.587	1.110	0.431	4.486
TC01-2-350-65-KCl-24	伊蒙混层	52.300	32.123	6.779	1.206	0.566	1.774	5.251
TC01-2-450-120-KCl-24	伊蒙混层	51.779	31.323	6.401	1.510	0	0.859	8.129
TC01-2-550-280-KCl-24	伊利石	45.807	34.706	8.696	0.989	0	0.703	9.099

注: *所有Fe均表示为Fe₂O₃形式。

表5 样品晶体结构式表
Table 5 Structural formulas of samples

样品名	^{IV} Si ⁴⁺	^{IV} Al ³⁺	^{IV} Si ⁴⁺ / ^{IV} Al ³⁺	^{VI} Al ³⁺	^{VI} Mg ²⁺	^{VI} Fe ³⁺	Mg ²⁺ int	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	层间阳离子电荷总数
TC01-YY	3.517	0.483	7.28	1.531	0.349	0.119	0.230	0.090	0.059	0.131	0.832
TC01-2-250-5-KCl-24	3.390	0.610	5.56	1.575	0.309	0.116	0.220	0.066	0.060	0.289	0.919
TC01-2-280-50-KCl-24	3.375	0.625	5.40	1.539	0.342	0.119	0.210	0.073	0.051	0.350	0.967
TC01-2-350-65-KCl-24	3.222	0.778	4.14	1.555	0.389	0.056	0.234	0.037	0.212	0.413	1.167
TC01-2-450-120-KCl-24	3.232	0.768	4.21	1.537	0.392	0.071	0.204	0	0.1042	0.647	1.159
TC01-2-550-280-KCl-24	2.904	1.096	2.65	1.496	0.456	0.047	0.365	0	0.086	0.736	1.552

2.3 傅立叶红外光谱分析

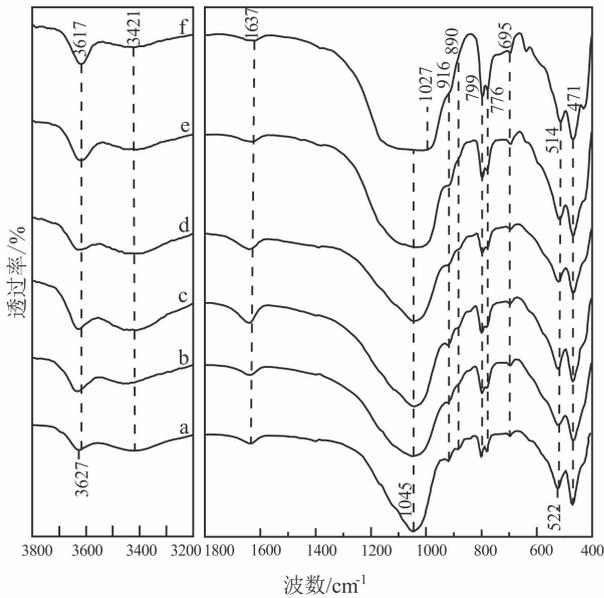
为探究蒙脱石向伊利石转化过程中的晶体结构变化,通过红外光谱分析对不同温度压力条件下样品中化学键变化进行表征^[27-30]。

图3为本实验中不同温度和压力条件下样品的红外光谱,谱图可分为高频区(3 800~3 200 cm⁻¹)和中低频区(1 800~400 cm⁻¹)两个区域

的变化。

2.3.1 高频区

高频区吸收峰的变化主要是样品中羟基伸缩振动引起的。样品中波数为3 421 cm⁻¹附近的吸收峰可归为样品中蒙脱石层间水分子的羟基振动^[31]。随温度和压力的增大,该吸收峰强度下降,这说明层间“自由水”逐渐被挤出^[32]。这一过程可与蒙



(a) TC01-2-YY 的红外光谱; (b) TC01-2-250-5-KCl-24 的红外光谱;
(c) TC01-2-280-50-KCl-24 的红外光谱; (d) TC01-2-350-65-KCl-24 的红外光谱;
(e) TC01-2-450-120-KCl-24 的红外光谱; (f) TC01-2-550-280-KCl-24 的红外光谱。

图3 样品红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of samples

脱石的伊利石化过程中层间水减少很好的吻合。

图3显示随着温度和压力的升高,样品中代表OH伸缩振动的 $3\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰逐渐向低频

区移动,由TC01-2-YY样品中的 $3\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 移动至TC01-2-550-280-KCl-24样品中 $3\ 617\ \text{cm}^{-1}$ 处。

这一变化主要受四面体中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 替代的影响,当四面体中有 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 时, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 比 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 有更多的负电荷,其四面体中顶角氧对质子有更大的作用力,从而形成更强的氢键,这一变化导致O-H键增长,O-H的伸缩振动频率降低,吸收峰向低频区移动^[33]。

2.3.2 中低频区

波数 $1\ 300 \sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 这一区域主要为Si、Al的成键区,如图3在样品TC01-2-YY中可见 $1\ 045\ \text{cm}^{-1}$ 附近有一个明显的吸收峰,它归属于Si-O-Si键不对称伸缩振动,而在TC01-2-550-280-KCl-24样品中该吸收峰偏移至 $1\ 027\ \text{cm}^{-1}$ 处,这是受在四面体中 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 的影响,Si-O伸缩振动频率降低,谱带向低波数处偏移,且吸收带加宽^[33]。

波数 $600 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 这一区域是八面体中 Al^{3+} 被其他阳离子替代区域和四面体结构的晶格振动区。样品红外谱图在这一区域的变化主要集中在 $522\ \text{cm}^{-1}$ 和 $471\ \text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰上。如图3所示,原岩中 $522\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰逐渐减弱并发生偏移,在TC01-2-550-280-KCl-24样品中该吸收峰已偏移至 $514\ \text{cm}^{-1}$ 处, $471\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰强度逐渐增强。

表6 样品红外吸收谱的振动归属表

Table 6 Vibration of infrared absorption spectrum of samples

谱带归属	TC01-2-YY	TC01-2-250-5-KCl-24	TC01-2-280-50-KCl-24	TC01-2-350-65-KCl-24	TC01-2-450-120-KCl-24	TC01-2-550-280-KCl-24
Al-OH	3 627	3 627	3 626	3 626	3 617	3 617
-OH	3 421	3 419	3 415	3 419	3 417	3 421
-OH ₂	1 637	1 635	1 635	1 637	1 637	1 637
Si-O-Si	1 045	1 045	1 043	1 037	1 033	1 027
Al ₂ OH	916	916	914	916	914	916
AlFeOH	888	890	888	890	888	890
Si-O-Si _{石英}	799	779	779	779	779	779
Si-O-Si _{石英}	776	776	776	776	776	776
Si-O-Si	695	695	695	695	695	695
Si-O-Al	522	522	520	520	516	514
Si-O-Si	471	469	469	469	469	471

/cm⁻¹

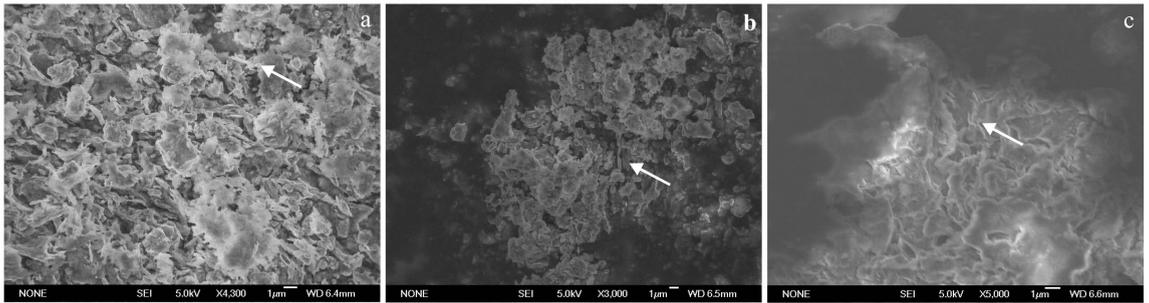
由于 522 cm^{-1} 和 471 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 Si-O-Al 中 Si-O 的弯曲振动产生的，这两个吸收峰与八面体中类质同象替换相关，八面体中 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的替代量增多， 522 cm^{-1} 附近的吸收峰强度变弱，并逐渐向低波数区偏移，而 471 cm^{-1} 的吸收峰随着八面体置换增加而吸收强度增强^[33,34]。这表明随着样品中蒙脱石伊利石化反应的进行，八面体中 Mg^{2+} 含量增加，并对八面体结构产生了一定影响。

样品中蒙脱石向伊利石转化的过程中，随着温度压力的增加，硅氧四面体中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的替代

增加，铝氧八面体中 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的替代量有所增多，层间水含量减少。

2.4 扫描电镜观察

样品的扫描电镜照片（图4）显示，原岩样品 TC01-2-YY（图4a）中包含大量弯曲片状及叠层结构^[35,36]（大小为 $1.5\sim 3\ \mu\text{m}$ ）及部分团块结构；样品 TC01-2-350-65-KCl（图4b）中，片状矿物含量减少，尺寸变小，长度为 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ ，团块含量占据多数^[37]；TC01-2-550-280-KCl-24 中，样品的微观形貌呈现似蜂窝状，部分片状矿物重新出现在孔隙边缘，尺寸为 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ （图4c）。



(a) TC01-2-YY; (b) TC01-2-350-65-KCl-24; (c) TC01-2-550-280-KCl-24

图4 样品的扫描电镜图像

Fig. 4 Scanning electron microscopy images of samples

从样品的微观形态测试可以发现，随着温度和压力增高，样品中片状矿物尺寸及含量均有先减小后增大的趋势。样品的微观形貌也逐渐由片状和团块夹杂结构演变为似蜂窝状结构，同时片状矿物重新出现在似蜂窝状结构的孔隙之中，尺寸也有所增大。

3 讨论

3.1 温度和压力条件对蒙脱石伊利石化的影响

XRD 物相分析得知，随着温度和压力的增加，蒙脱石至伊利石的转化过程为：蒙脱石-无序伊蒙混层矿物-有序伊蒙混层矿物-伊利石，在该转化过程中伊利石的含量逐渐增多。Hower^[26]指出，蒙脱石伊利石化过程中发生了 $\text{Smectite} + \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ = \text{illite} + \text{Si}^{4+}$ 反应，即蒙脱石伊利石化是层间加钾，四面体结构中去硅的过程。XRF 主量元素测试及理想晶体化学式计算表明，黏土矿物层间阳离子中， K^+ 逐渐增多，与伊利石含量逐渐增加的 XRD 物相分析结果一致。黏土矿物硅氧四面体中，

四次配位 (IV) 的 Si^{4+} 逐渐被 Al^{3+} 替代，因此理想晶体化学式中^{IV}Al 逐渐增加而^{IV}Si 逐渐减少，该过程产生的过剩的负电荷由层间 K^+ 补充。FTIR 中波数为 $3\ 627\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\ 045\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰向低波数段偏移的特征，与理想晶体化学式计算得到的四次配位 (IV) 的 Si^{4+} 逐渐被 Al^{3+} 替代的伊利石化过程一致。 $3\ 421\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰代表蒙脱石层自由水中羟基的振动，其强度随伊利石含量的增多逐渐减弱。雷新荣^[38]、周国清^[38,39] 等学者提出，蒙脱石经伊蒙混层向伊利石转化的过程中，蒙脱石层间水分子逐渐被排出。因此 $3\ 421\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的减弱，与蒙脱石伊利石化过程中层间水的脱出有关。

黏土矿物的 XRD、XRF 和 FTIR 分析结果，共同指示了蒙脱石伊利石化过程中，黏土矿物的硅氧四面体内 Al^{3+} 含量逐渐增加， Si^{4+} 含量逐渐减少，随着蒙脱石中四面体内 Al^{3+} 对 Si^{4+} 替代的增加，层间负电荷数量也有所增加，该过程伴随着层间水的排除和 K^+ 的进入，原岩中 $15\ \text{Å}$ 的层间距发生收缩，并逐渐向 $10\ \text{Å}$ 转化。由于层间水的排除和钾

离子的进入都属于随机的,有的转化为 10\AA ,有的尚保存 15\AA 的间距,在此过程便形成了伊蒙间层矿物^[40];随着温度压力的升高,伊利石含量增多,并最终完全转变为伊利石。

3.2 蒙脱石伊利石化的转化机制

蒙脱石伊利石化转化机制主要有3种:①固态转化;②溶解重结晶;③束状晶体交叉生长机制^[41]。这3种机制中,固态转化机制和溶解重结晶机制的探讨比较多见^[42,43],固态转化机制中蒙脱石在整个反应过程中结构保持基本不变,而溶解重结晶机制中蒙脱石逐渐溶解并重新结晶形成伊利石^[44]。

由形貌观察得知,初始样品中片状黏土矿物尺寸随温度压力的升高,呈先变小后变大的变化过程,黏土矿物的微观形貌逐渐由片状与团块夹杂状向似蜂窝状形貌过渡。因此本实验观察到的蒙脱石伊利石化进程中,伊利石的生成是建立在消耗蒙脱石的基础上进行的,即初始的蒙脱石不断溶解并转化为伊利石,细粒的伊利石矿物在蒙脱石附近生长,最终形成大尺寸伊利石晶体。本文将实验中蒙脱石的伊利石化过程归为以溶解重结晶机制为主。

3.3 蒙脱石伊利石化的转化温度

Muffler^[45], Inoue^[46]等研究提出伊蒙混层矿物在 85℃ 至 135℃ 开始形成有序混层,在温度 $>200\text{℃}$ 时,仅会保留5%的蒙脱石膨胀层,而周国清^[32]等学者通过蒙脱石热模拟试验发现,蒙脱石在 350℃ 下15 h即可全部转化为伊利石。而在本实验中样品在 450℃ 才出现有序混层矿物特征,并在 550℃ 才完成伊利石的转化。这说明,蒙脱石向伊利石的转化进程可以在较高的温度压力条件下进行。然而本实验所考虑的时间因素只有24 h,水岩比为1:1,仅为低级变质和极低级变质及断层活动中可能的温度压力条件下黏土矿物的转化提供了基础数据,仍有大量探讨流体组分及反应时间的工作值得深入展开。

4 结论

(1) 蒙脱石的伊利石化受到周围环境温度和压力条件影响,温度越高越有利于伊利石化进程的进行。

(2) 高温水热模拟实验表明,蒙脱石的伊利石化是按照蒙脱石-无序伊蒙混层-有序伊蒙混层-

伊利石的转化序列进行转化的。

(3) 本实验中蒙脱石伊利石化进程是以溶解重结晶机制为主,即初始的蒙脱石不断溶解并转化为伊利石,细粒的伊利石矿物在蒙脱石附近生长,最终形成粗粒的伊利石晶体。高温高压环境下,蒙脱石中四面体内部 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代,层间电荷增加,导致 K^+ 离子进入层间,层间水排出,最终促成了这一转化的进行。

致谢 本文所有测试均在吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室完成,感谢赵旭东教授对本文提出宝贵意见。

参考文献:

- [1] 孙潇,刘立,刘娜,等. 松辽盆地南部哈达山附近青山口组二、三段泥岩的岩石学与地球化学特征[J]. 世界地质, 2017, 36 (2): 333-345.
SUN Xiao, LIU Li, LIU Na, et al. Petrological and geochemical characteristics of mudstone from the 2nd and 3rd members of Qingshankou Formation near Hada Mountain in southern Songliao Basin [J]. Global Geology, 2017, 36 (2): 333-345.
- [2] 嵯志博,朱占平,丁歌,等. 内蒙古林西地区晚二叠层西组碎屑岩成岩作用及其对储层物性的影响[J]. 世界地质, 2016, 35 (4): 1058-1065.
ZHUO Zhi-bo, ZHU Zhan-ping, DING Ge, et al. Clastic diagenesis in Late Permian Linxi Formation in Linxi area, Inner Mongolia and its influence on physical properties [J]. Global Geology, 2016, 35 (4): 1058-1065.
- [3] Yamaguchi A, Sakaguchi A, Sakamoto T, et al. Progressive illitization in fault gouge caused by seismic slip propagation along a megasplay fault in the Nankai trough [J]. Geology, 2011, 39 (11): 995-998.
- [4] Kubo T, Katayama I. Effect of temperature on the frictional behavior of smectite and illite [J]. Journal of Mineralogical & Petrological Sciences, 2015, 110 (6): 293-299.
- [5] Tesei T, Lacroix B, Colletini C. Fault strength in thin-skinned tectonic wedges across the smectite-illite transition: constraints from friction experiments and critical tapers [J]. Geology, 2015, 43 (10): 923-926.
- [6] Middleton A W, Uysal I T, Golding S D. Chemical and mineralogical characterisation of illite-smectite: implications for episodic tectonism and associated fluid flow, central Australia [J]. Geochimica et Cosmochimica Ac-

- ta, 2015, 148 (1): 284-303.
- [7] Sakaguchi A, Chester F, Curewitz D, et al. Seismic slip propagation to the updip end of plate boundary subduction interface faults: vitrinite reflectance geothermometry on integrated ocean drilling program NanTro SEIZE cores [J]. *Geology*, 2011, 39 (4): 395-398.
- [8] Xie J L, Yang K G, Chang-Qian M A. The characteristics of Huayuan-Zhangjiajie fault belts and ESR dating of Wuling mountain, western Hunan [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2006, 12 (1): 14-21.
- [9] Pei J, Zhou Z, Dong S, et al. Magnetic evidence revealing frictional heating from fault rocks in granites [J]. *Tectonophysics*, 2014, 637 (24): 207-217.
- [10] Ishikawa T, Tanimizu M, Nagaishi K, et al. Coseismic fluid-rock interactions at high temperatures in the Che-lungpu fault [J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1 (10): 679-683.
- [11] Ujiie K, Yamaguchi A, Taguchi S. Stretching of fluid inclusions in calcite as an indicator of frictional heating on faults [J]. *Geology*, 2008, 36 (2): 111-114.
- [12] Kameda J, Ujiie K, Yamaguchi A, et al. Smectite to chlorite conversion by frictional heating along a subduction thrust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 305 (1): 161-170.
- [13] Saffer D M, Underwood M B, Mckiernan A W. Evaluation of factors controlling smectite transformation and fluid production in subduction zones: application to the Nankai trough [J]. *Island Arc*, 2010, 17 (2): 208-230.
- [14] Nguyenthanh L, Herbert H, Kasbohm J, et al. Effects of chemical structure on the stability of smectites in short-term alteration experiments [J]. *Clays & Clay Minerals*, 2014, 62 (5): 425-446.
- [15] Campo M D, Bauluz B, Nieto F, et al. SEM and TEM evidence of mixed-layer illite-smectite formed by dissolution crystallization processes in continental Paleogene sequences in northwestern Argentina [J]. *Clay Minerals*, 2016, 51 (5): 723-740.
- [16] Meng J, Li B, Zhang J, et al. Patterns of clay minerals transformation in clay gouge, with examples from revers fault rocks in Devonina Niquihe Formation in the Dayangshu Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91 (1): 59-60.
- [17] Ji J, Browne P R L. Experiments, using natural thermal waters, on the illitization of interlayered illite-smectite and the crystallinity of illite [J]. *Journal of Biochemistry*, 1995, 98 (4): 949-962.
- [18] Huang W L. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer [J]. *Journal of the Neurological Sciences*, 1993, 41 (2): 162-177.
- [19] Tesei T, Lacroix B, Colletini C. Fault strength in thin-skinned tectonic wedges across the smectite-illite transition: constraints from friction experiments and critical tapers [J]. *Geology*, 2015, 43 (10): 923-926.
- [20] 苗春省. X射线衍射快速划分膨润土类型的方法 [J]. *矿物学报*, 1984, 13 (1): 88-92.
MIAO Chun-xing. A rapid approach to classifying the types of expandable soils by X-ray diffraction [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1984, 13 (1): 88-92.
- [21] Šrodoň J. Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction [J]. *Clays & Clay Minerals*, 1980, 28 (6): 401-411.
- [22] Velde B. Pressure-temperature-composition of illite/smectite mixed-layer minerals: niger delta mudstones and other examples [J]. *Clays & Clay Minerals*, 1986, 34 (4): 435-441.
- [23] 黄思静. 混层伊利石-蒙脱石的鉴定及其成岩意义 [J]. *沉积与特提斯地质*, 1990, 10 (5): 23-29.
HUANG Si-jing. Identification and diagenetic significance of interstratified illite-montmorillonite series [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 1990, 10 (5): 23-29.
- [24] 赵杏媛, 何东博. 黏土矿物与油气勘探开发 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2016: 58-63.
ZHAO Xing-yuan, HE Dong-bo. Clay mineral and application in oil and gas exploration and development [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2016: 58-63.
- [25] 孙红娟, 彭同江, 刘颖. 蒙脱石的晶体化学式计算与分类 [J]. *人工晶体学报*, 2008, 135 (2): 350-355.
SUN Hong-juan, PENG Tong-jiang, LIU Ying. Calculation of crystal chemical formula of montmorillonite and classification [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, 135 (2): 350-355.
- [26] Hower J, Eslinger E V, Hower M E, et al. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. mineralogical and chemical evidence [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1976, 87 (5): 725-737.
- [27] 张乃娴. 粘土矿物研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 98-134.
ZHANG Nai-xian. Research methods in clay minerals [M]. Beijing: Science Press, 1990: 98-134.
- [28] 李光辉, 姜涛. 层状铝硅酸盐矿物热活化原理与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2016: 16-107.
LI Guang-hui, JIANG Tao. The principle thermal acti-

- vation and application in layered alumina silicate minerals [M]. Beijing: Science Press, 2016: 16-107.
- [29] Srasra, 许红忠. 间层伊利石-蒙皂石粘土中四面体和八面体置换的红外光谱研究 [J]. 宝石和宝石学杂志, 1995, 12 (2): 7-10.
Srasra, XU Hong-zhong. The infrared spectroscopic study of the teplacement in tetrahedron and octahedron in illite/smectite interstratified clay minerals [J]. Journal of Gems & Gemmology, 1995, 12 (2): 7-10.
- [30] Chen Y, Furmann A, Mastalerz M, et al. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR [J]. Fuel, 2014, 116 (1): 538-549.
- [31] 法默. 矿物的红外光谱 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 262-284.
Farmer V C. The infrared spectra of minerals [M]. Beijing: Science Press, 1982: 262-284.
- [32] 王文楼, 林枫凉. Cu-, Mg-蒙脱石层间吸附水的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1992, 20 (5): 463-469.
WANG Wen-lou, LIN Feng-liang. An iverstigation of the adsorbed water in the interlayer of Mg- and Cu-montmorillonites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1992, 20 (5): 463-469.
- [33] 闻轲. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989: 89-103.
WEN Lu. The infrared spectroscopy of minerals [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1989: 89-103.
- [34] 袁望治, 黎文辉, 陶大权. 蒙脱石类质同象置换的 IR 和 ESR 研究 [J]. 矿物学报, 1990, 10 (3): 248-255.
YUAN Wang-zhi, LI Wen-hui, TAO Da-quan. IR and ESR studies of isomorphous substitution of montmorillonite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1990, 10 (3): 248-255.
- [35] 张汝藩, 李康, 孙松茂. 扫描电镜在粘土矿物研究中的应用 [J]. 地质科学, 1986, 21 (4): 411-415.
ZHANG Ru-fan, LI Kang, SUN Song-mao. The application of SEM for study of clay minerals [J]. Chinese Journal of Geology, 1986, 21 (4): 411-415.
- [36] 陈涛. 伊利石的微结构特征研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 23-80.
CHEN Tao. Study on microstructure characteristics of illite [M]. Beijing: Science Press, 2012: 23-80.
- [37] 冯锦江, 李建国. 高温高压下蒙脱石显微变形与力学性质的研究 [J]. 地震地质, 1992, 14 (4): 376-380.
FENG Jin-jiang, LI Jian-guo. Micro-deformation and mechanical properties of montmorillonite at high temperature and pressure [J]. Seismology and Geology, 1992, 14 (4): 376-380.
- [38] 雷新荣, 刘惠芳, 陆琦. 沉积地层中伊/蒙混层粘土矿物的晶体结构晶体化学研究 [J]. 沉积学报, 1997, 15 (1): 98-103.
LEI Xin-rong, LIU Hui-fang, LU Qi. Crystal structure and crystallochemistry study on illite/smectite interstratified clay minerals in sedimentary strata [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15 (1): 98-103.
- [39] 周国清. 粘土矿物的热模拟研究 [J]. 石油实验地质, 1995, 17 (3): 286-292.
ZHOU Guo-qing. Thermal modelling research of clay minerals [J]. Petroleum Geology and Experiment, 1995, 17 (3): 286-292.
- [40] 任磊夫. 试论粘土矿物转化过渡结构 [J]. 沉积学报, 1988, 6 (1): 80-88.
REN Lei-fu. A tentative study on transition structure of clay minerals [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1988, 6 (1): 80-88.
- [41] 周张健. 蒙脱石伊利石化的控制因素, 转化机制及其转化模型的研究综述 [J]. 地质科技情报, 1994, 13 (4): 41-47.
ZHOU Zhang-jian. Summary of the studying for illitization of the smectite on its controlling factors, transformation mechanism and models [J]. Geological Science and Technology Information, 1994, 13 (4): 41-47.
- [42] Olives J. Mixed layering of illite-smectite: results from high-resolution transmission electron microscopy and lattice-energy calculations [J]. Clays & Clay Minerals, 2000, 48 (2): 282-289.
- [43] Boles J R, Franks S J. Clay digenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1979, 49 (1): 55-70.
- [44] 张立飞. 蒙皂石伊利石化的三种成因机制 [J]. 地学前缘, 1994, 1 (增刊1): 157.
ZHANG Li-fei. Three kinds of form mechanism of montmorillonite illitization [J]. Earth Science Frontier, 1994, 1 (Suppl. 1): 157.
- [45] Patrick Muffler L J, White D E. Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton sea geothermal field and the Salton trough, southeastern California [J]. Geological Society of America Bulletin, 1969, 80 (2): 157-182.
- [46] Inoue A. Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment [J]. Clays & Clay Minerals, 1983, 31 (2): 81-91.