

伊利石的 微结构特征研究

陈 涛/著



科学出版社

伊利石的微结构特征研究

陈 涛 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书介绍黏土矿物以及层状硅酸盐矿物进行微结构研究的实验方法和实验技术,详述高分辨透射电镜在层状硅酸盐中的实验技术。针对黏土矿物中最广泛分布的伊利石,阐述利用透射电镜和X射线衍射对伊利石微结构进行研究的一些新发现。本书叙述了利用高分辨透射电镜这一先进的现代测试技术对伊利石中存在的层间堆垛结构、多型结构、单元层间和单元层内缺陷结构、混层结构以及近双晶结构进行分析和研究的方法。这些新的晶体结构现象只能通过高分辨透射电镜才能观察和发现。本书阐述的研究方法可以借鉴到其他矿物及晶体材料的研究中。

本书可供从事矿物学、晶体学及透射电镜研究的科研工作者及相关专业的研究生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

伊利石的微结构特征研究/陈涛著. —北京:科学出版社,2012
ISBN 978-7-03-034922-4

I. ①伊… II. ①陈… III. ①伊利石-矿物构造-研究 IV. ①P578.94
中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第130615号

责任编辑:韩 鹏 王 运 王淑云/责任校对:郭瑞芝

责任印制:张克忠/封面设计:耕者设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年6月第一版 开本:B5(720×1000)

2012年6月第一次印刷 印张:8 1/4

字数:155 000

定价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

黏土是沉积岩中分布最广泛的一种岩石。随着科学的发展,人们发现黏土是由一系列矿物组成的,它们被证实是一些特殊的含水层状硅酸盐,“特殊”主要是指这些矿物与一般矿物不同,它们通常不能生长成大晶体,就像生物学中的微生物,是以一种细小的(只有在电镜下才能看清形态)颗粒出现。伊利石是自然界分布最广的黏土矿物之一,广泛赋存于碎屑岩-浅变质岩中,其结构保存了重要的成岩-低温变质作用的许多环境信息,是成岩-低级变质作用的重要指示矿物,也是古气候研究的重要指示矿物。

对矿物晶体结构的了解,将有助于在晶体内部微观结构、原子水平的基础上,阐明矿物的形成机制,推导矿物形成的地质环境,解说地球的演变历史。在黏土矿物晶体结构研究的历程上,X射线衍射分析起着非常重要的作用,它让我们对黏土的矿物成分、晶体结构建立起了概念和理论知识,黏土矿物学也就是在此基础上发展起来的。然而,虽然X射线衍射分析是黏土矿物研究中最广泛和最主要的方法,能够迅速、简便地获得大量的、易于解释的有关黏土矿物各方面的信息,如鉴定物相、确定结晶度、研究复杂的层间作用、鉴定特殊的多型以及进行黏土混合物的定量或半定量分析等,但是X射线衍射分析只能获得众多晶体颗粒的平均晶体结构信息,不能获取黏土矿物单颗粒中单元层的堆垛序列、层错、位错等微观晶体结构(后简称微结构)信息,因此X射线衍射分析难以推动黏土矿物学的继续发展。

高分辨电子显微方法是一种直接观察矿物微结构的实验技术。它不仅可以获得矿物中晶胞排列的信息,还可以确定晶胞中原子的位置。高分辨电子显微方法可分析的体积比X射线结构分析的小 10^{14} 倍,这对非均匀矿物的研究十分有效。更重要的是,高分辨电子显微学研究的对象可以是单个空位、原子、位错、层错等晶体缺陷。随着现代研究技术的发展,透射电镜从原来只能对黏土矿物形貌像进行观察逐步转入对堆垛层结构和原子排列进行直接观察。近年来黏土学家逐步将目光转向运用高分辨电子显微镜和高分辨分析电镜对黏土矿物晶体微结构进行研究。但是由于黏土矿物颗粒细小($<2\mu\text{m}$),并且为含水的层状硅酸盐矿物,非常容易遭受透射电镜中的电子辐照损伤,因此,黏土矿物的高分辨电子显微像的获取十分困难,从而制约了高分辨透射电镜在黏土矿物学研究中的应用。

作者近10年来一直从事伊利石的微结构研究工作,主要利用高分辨透射电镜揭示成岩环境中自生伊利石的各种微结构特征。本书是基于作者主持完成的国

国家自然科学基金“天津蓟县长城系串岭沟组纳米级自生伊利石的微结构研究”以及在博士期间进行的各项高分辨透射电镜工作取得的成果，结合作者在伊利石等黏土矿物的透射电镜实验技术和数据分析等工作的积累，编写的专门为从事层状硅酸盐微结构分析工作的研究人员以及学生阅读的参考书。在编写时，注意了高分辨透射电镜理论尽可能简洁，而适合层状硅酸盐的高分辨电镜制样技术和实验技术尽量详细，着重从实际拍摄的高分辨电子显微像来解释伊利石所具有的各种微结构特征，从而为其他科研人员今后拍摄类似矿物以及解释类似结构提供参考。

本书第1章概述黏土矿物的晶体结构，详细阐述伊利石的结构特征以及成因、产状，分析现代伊利石微结构的研究现状。第2章叙述微结构研究的两种主要方法，着重对伊利石等层状硅酸盐透射电镜制样方法、获取不同电子显微像的实验条件以及拍摄注意事项进行阐述，并且把X射线衍射和高分辨透射电镜在微结构研究中的应用进行对比。第3章讲述伊利石的重要结晶学参数，即结晶度和粒度分析，该方法是微结构研究前需要对样品进行的分析工作。后面各章分述利用高分辨透射电镜观察到的伊利石的各种微结构现象。第4章讨论云母型层状硅酸盐的多型结构，由伊利石多型的高分辨电子显微像揭示成岩带中存在的各种伊利石多型结构，证明1M型伊利石的存在，并探讨伊利石的层内结构调整多型转变机制。第5章介绍高分辨电子显微像直接观察到的伊利石层间偏移结构和单元层内存在的“不足错动”和“过分错动”结构，并从晶体结构解释这种现象存在的原因。第6章讲述利用XRD和HRTEM对伊利石的混层结构的研究方法和实例。第7章阐述近双晶以及符合棋盘格子理论，发现了富Fe伊利石中存在的具有 26° 旋转角度的伊利石近双晶结构。

本书中的伊利石样品采自我国天津蓟县。蓟县剖面是举世闻名的中上新元古界标准地层剖面，研究历史悠久，地层出露齐全。我国的地质学家对该区的地层学、岩石学、古生物学都进行了较详尽的研究。但是对于该区的黏土矿物研究还比较缺乏。本书通过对该剖面串岭沟组黏土矿物的微结构研究工作，补充了中上元古界地层剖面有关黏土矿物学方面的数据。本书的出版受到国家自然科学基金项目（项目批准号：40702007、41172050）和中国地质大学摇篮计划项目的资助；本书的高分辨电子显微照片的拍摄得到北京大学电镜室张小平实验员和尤力平高级工程师的协助；本书在撰写过程中得到北京大学地球与空间科学学院王河锦教授和鲁安怀教授的指导建议，以及北京大学电镜室陈莉高级工程师的帮助，在此一并表示谢意。

作者

2012年3月

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 黏土矿物晶体结构	1
1.1.1 层状硅酸盐的基本晶体结构	1
1.1.2 层状黏土矿物晶体结构	3
1.1.3 层链状黏土矿物晶体结构	5
1.2 伊利石的晶体结构、成因及产状	7
1.3 伊利石微结构研究现状	8
第 2 章 微结构的研究方法	11
2.1 透射电镜和分析电镜	11
2.1.1 透射电镜和分析电镜的原理和用途	11
2.1.2 电子衍射花样	13
2.1.3 高分辨电子显微像的种类	16
2.1.4 伊利石获取高分辨显微像的入射方向	19
2.1.5 获取高分辨电子显微像时的调试注意事项	21
2.1.6 胶片拍摄与 CCD 拍摄的对比	22
2.1.7 试样制备方法	24
2.2 X 射线衍射分析	24
2.2.1 X 射线衍射峰的物理学意义	24
2.2.2 黏土矿物鉴定的基本准则	25
2.2.3 黏土矿物衍射分析样品的制备	26
2.3 黏土矿物的富集	27
2.4 XRD 和 HRTEM 方法在微结构研究中的对比	28
第 3 章 伊利石的结晶度及粒度	29
3.1 伊利石的结晶度	29
3.1.1 伊利石结晶度与 Kübler 指数	29
3.1.2 伊利石结晶度的测量	29
3.2 伊利石的平均粒度计算	31
3.2.1 Scherrer 方程	31
3.2.2 长城系串岭沟组二维纳米级伊利石	32

3.3 伊利石结晶度对成岩-浅变质带的划分	33
第4章 伊利石的多型结构	35
4.1 云母型层状硅酸盐的多型结构	35
4.1.1 云母型层状硅酸盐的层间堆垛角度	35
4.1.2 云母型层状硅酸盐堆垛序列的表示符号	35
4.1.3 云母型层状硅酸盐的多型种类	36
4.2 云母及伊利石多型的研究	37
4.2.1 云母多型及其转变机制	37
4.2.2 伊利石多型转变研究进展	38
4.3 伊利石多型的高分辨结构像	39
4.3.1 页岩中成岩阶段的伊利石	39
4.3.2 1M型伊利石的近原子结构像	42
4.3.3 2M ₁ 型伊利石的近原子结构像	45
4.4 成岩带中存在的1M型伊利石	47
4.5 伊利石多型的转变顺序	48
4.6 伊利石的层内结构调整多型转变机制	49
第5章 伊利石的层间和层内结构缺陷	50
5.1 伊利石层间结构缺陷	50
5.1.1 黏土矿物的层间偏移结构	50
5.1.2 1M伊利石的层间偏移结构	51
5.1.3 层间相邻T层产生偏移的几种方式	55
5.2 伊利石层内结构缺陷	57
5.2.1 黏土矿物的单元层内错动结构	57
5.2.2 伊利石单元层内错动结构	59
5.2.3 四面体层和八面体层的畸变结构	61
第6章 伊利石及其混层结构	62
6.1 混层黏土矿物概述	62
6.1.1 混层黏土矿物的定义	62
6.1.2 混层黏土矿物的研究方法	63
6.2 伊利石/蒙脱石混层矿物	65
6.2.1 XRD分析	65
6.2.2 HRTEM分析	68
6.3 伊利石中的叶蜡石层	70
第7章 伊利石的近双晶结构	72
7.1 近双晶的发现	72

7.2 伊利石单晶和双晶的衍射花样·····	73
7.3 近双晶与复合棋盘格子·····	73
7.4 具 26° 非结晶学旋转角度的伊利石近双晶 ·····	76
参考文献 ·····	81
附录 ·····	87

第 1 章 概 述

1.1 黏土矿物晶体结构

1.1.1 层状硅酸盐的基本晶体结构

层状硅酸盐是由四面体片（以字母 T 表示）和八面体片（以字母 O 表示）组合成的结构单元层。其中四面体片是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体分布在一个平面内，彼此以三个角顶相连，即每个四面体的三个氧原子（底面氧）与相邻的三个硅氧四面体共用（这种共用氧称为桥氧，为惰性氧），从而形成二维延伸的六方网层。在四面体片中，每一个四面体有一个只与一个硅相联结的氧称顶氧，为活性氧。活性氧常指向同一方向，从而形成一个也按六方网格排列的顶氧平面，羟基（ $-\text{OH}$ ）位于六方网格中心，与顶氧处于同一平面上，如图 1.1（a）所示（Bailey, 1988a）。

上下两层四面体片以顶氧（及 $-\text{OH}$ ）相对，并相互以最紧堆积的位置错开叠置，在其间形成八面体空隙，其中为六配位的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等充填，配位八面体共棱联结形成八面体片，如图 1.1（b）所示。

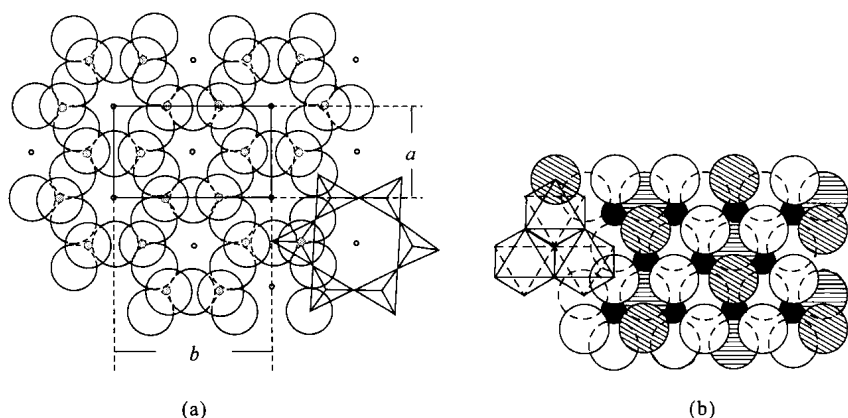


图 1.1 层状硅酸盐的四面体片（a）和八面体片（b）

在四面体片和八面体片相匹配中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体所组成的六方环范围内有三个八面体与之相适应。在八面体片中，阳离子可能占据第Ⅰ套或第Ⅱ套位置，如图 1.2（a）所示。第Ⅰ套和第Ⅱ套八面体位置形成的三角形以六方环中心的

—OH 成相反方向定向。第 I 套三角形的角顶指向六次轴中的 3 个 X 轴的正方向，它们以 120° 相距，而第 II 套指向 $-X$ 方向 (Bailey, 1988b)。2 : 1 层中上、下四面体相互位移 $a/3$ 。当八面体离子占据第 I 套位置时，单元层内相邻四面体沿 $-X_1$ 、 $-X_2$ 或 $-X_3$ 移动 [图 1.2 (b)]；当八面体离子占据第 II 套位置时，单元层内相邻四面体沿 $+X_1$ 、 $+X_2$ 或 $+X_3$ 移动 [图 1.2 (c)] (Bailey, 1988c)。当第 I 套或第 II 套三个八面体中心位置均为二价离子 (如 Mg^{2+}) 占据时，所形成的结构为三八面体结构 [图 1.3 (a)]；若其中充填的为三价离子 (如 Al^{3+})，则这三个八面体位置将只有两个为离子充填，有一个是空着的，这种结构称为二八面体结构 [图 1.3 (b)]。若二价离子和三价离子同时存在，则可形成过渡型结构 (Ferraris and Ivaldi, 2002)。

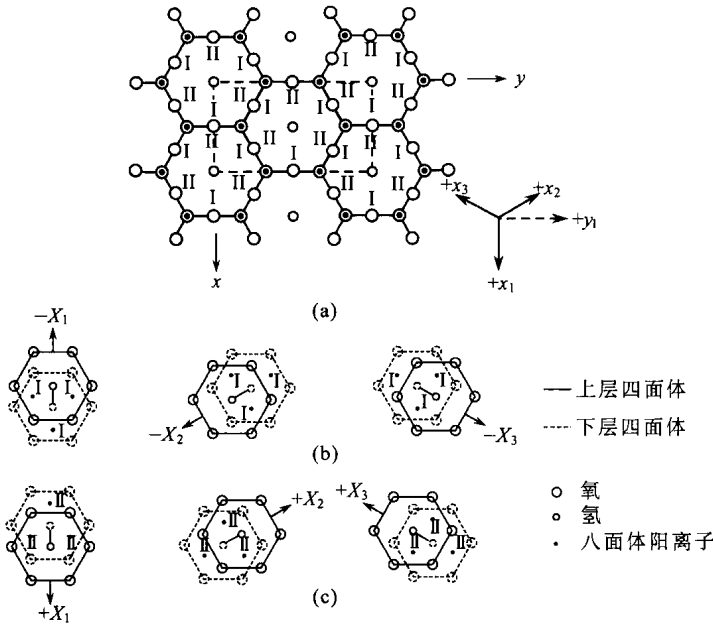


图 1.2 八面体阳离子的位置

- (a) 2 : 1 层中相对四面体层确定的第 I 套和第 II 套八面体阳离子位置，右下角为坐标方向；
(b) 第 I 套八面体阳离子被占据时层间三个可移动方向 ($-X_n$)；
(c) 第 II 套八面体阳离子被占据时层间三个可移动方向 ($+X_n$)

根据结构单元层的组合，层状硅酸盐有两种基本形式：1 : 1 型 (TO 型)，由一个四面体片 (T) 和一个八面体片 (O) 组成 (如高岭石结构)；2 : 1 型 (TOT 型)，由两个四面体片 (T) 夹一个八面体片 (O) 组成 (如伊利石结构)。

结构单元层在垂直网片方向周期性的重复叠置构成矿物的空间格架，而在结构单元层之间存在的空隙称层间域。如果结构单元层内部电荷已达平衡，则在层

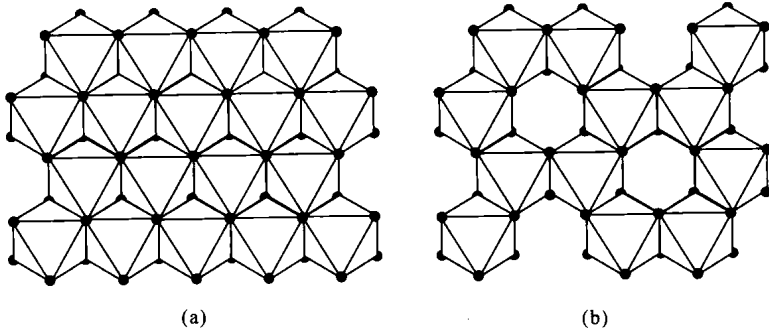


图 1.3 三八面体 (a) 和二八面体 (b) 型结构

间域无需有其他阳离子存在，也很少吸附水分或有机分子，如高岭石、叶蜡石等矿物的结构；如果结构单元层内部电荷未达平衡，即还具有一定的层电荷，则导致在层间域中有一定量的阳离子，如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等充填，还可以吸附一定量的水分子和有机分子，如云母、蒙脱石等矿物的结构。

层状硅酸盐矿物由于结构单元层叠置方式不同，常可形成多型。黏土矿物的多型结构被定义为基本单元层沿 c 轴旋转堆积产生的规则变化。Moore 和 Reynolds (1989) 曾对黏土矿物的多型结构进行了几点假设。

- (1) 层在成分和结构上是连续的。
- (2) 阳离子在 T、O 层中的分布是无序的，或阳离子替代变化是随机的。
- (3) O、T 层具有理想的几何六边形。
- (4) 2 : 1 层层间上下 2 个 T 层的六边形对应无位移以保证 12 配位。
- (5) 二八面体中的空位位于镜面或假镜面位置。

(6) 单元层的堆垛可随机或规则；规则堆垛表现为单元层旋转 $m \times 60^\circ$ ， m 为不变整数；随机堆垛表现为单元层旋转 $k \times 60^\circ$ ， k 为变数。

1.1.2 层状黏土矿物晶体结构

1.1 : 1 型层状黏土矿物

1 : 1 型层状黏土矿物主要包括高岭石族和蛇纹石族矿物（潘兆橹，1984）。高岭石族矿物的晶层为平面延伸，结构单元层由一硅氧四面体片和一“氢氧镁石”八面体片组成，无层间物，但结构单元层在几种多型 [高岭石（图 1.4）、地开石、珍珠陶石和埃洛石] 中的堆垛方式不同。蛇纹石族矿物具有与高岭石相似的 TO 型层状结构，不同的是 Mg^{2+} 充填了八面体片的全部八面体空隙，属三八面体结构。蛇纹石族矿物根据三种不同的基本结构形成三个矿物种，即具有板

状结构的利蛇纹石、卷曲管状结构的纤蛇纹石和具波状结构的叶蛇纹石。

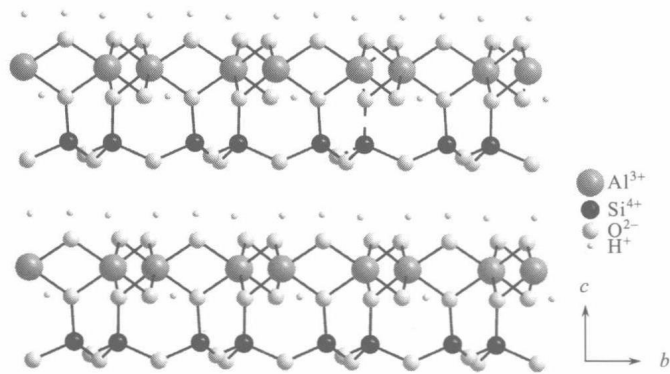


图 1.4 高岭石的 TO 型结构

2. 2 : 1 型层状黏土矿物

滑石和叶蜡石的结构相似，为 TOT 型，如图 1.5 所示。云母族矿物的晶体结构与滑石和叶蜡石的结构相似，不同的是在四面体片中有 1/4 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代，由此产生的层电荷为层间大阳离子（如 K^+ ）所平衡。

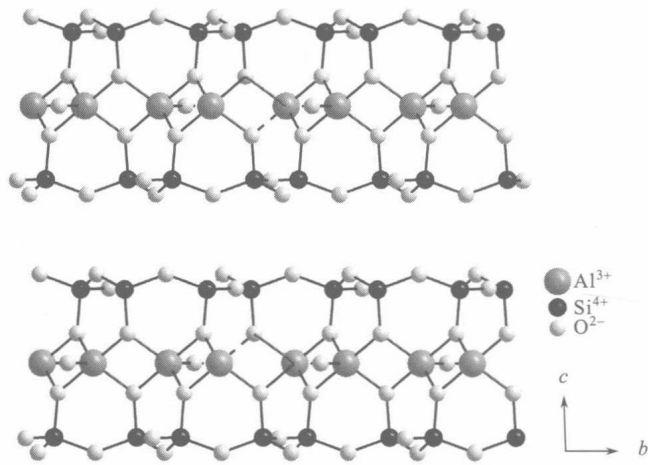


图 1.5 叶蜡石的 TOT 型结构

蛭石和蒙脱石由于四面体片和八面体片中存在离子替代而产生层电荷，层间充填可交换性阳离子和水分子，而蒙脱石的特征在于加热膨胀。绿泥石晶体结构相当于 TOT 结构单元层与 $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ 八面体层（或称氢氧镁石层，以 B 表示）交替排列而成（即以 TOTB 单元层为重复）。“氢氧镁石”层对其上、下结

构单元层的联系力比云母中的弱，但仍强于滑石中滑石层之间的联系力。

3. 混层黏土矿物

混层矿物是指由两种以上的不同矿物中的晶层平行底面堆叠而成的矿物。层状硅酸盐矿物底面结构常常相同或相似，很容易沿底面(001)形成连生。因此，混层矿物在黏土矿物中较普遍(潘兆衢, 1984)。该结构将在第6章进行详细阐述。

1.1.3 层链状黏土矿物晶体结构

海泡石和坡缕石(也称“凹凸棒石”)在自然界十分稀少，它们属于2:1型硅酸盐矿物，因为它们的四面体层在二维空间无限延伸。它们的晶体结构与其他黏土矿物不同的地方主要在于：①八面体片成带状，仅在一维方向连续。因为此时四面体片中活性氧的指向沿 b 轴周期性的反转，同样形成条带状。这样形成了“I”字形带状结构(图1.6)。②这些链之间的孔道被水分子或可交换性阳离子充填，十分类似沸石的结构(Jones and Galan, 1988)。

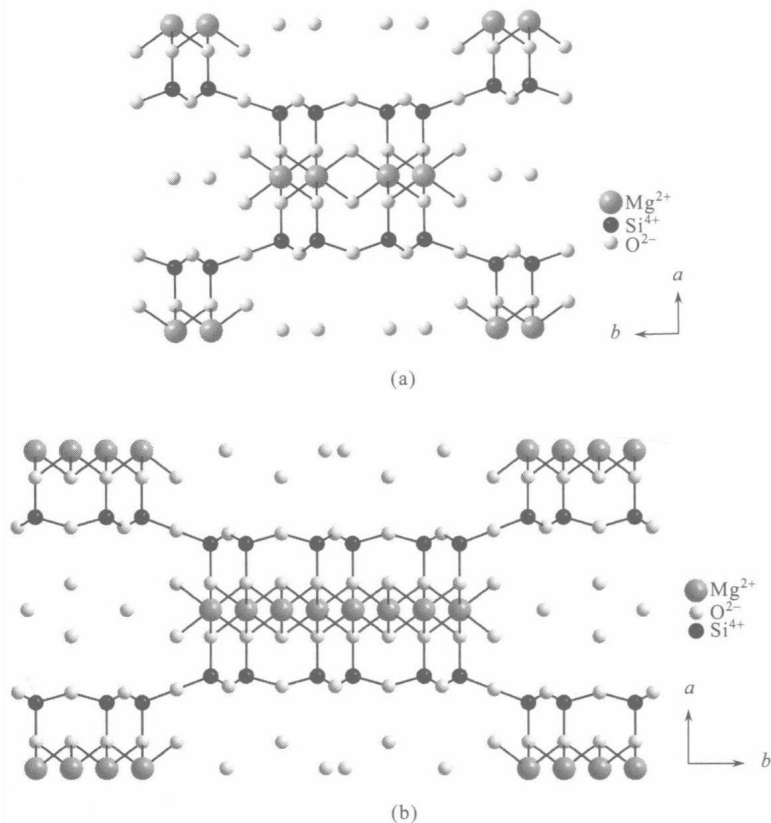


图 1.6 坡缕石 (a) 和海泡石 (b) 的层链状结构图

坡缕石的理想化学分子式为 $\text{MgAl}_3\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot x[\text{R}^{2-}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ，属于二八-三八面体过渡型矿物。坡缕石的“*I*”字形带的带宽相当于辉石链的两倍 ($b_0=0.90\text{nm} \times 2$)。在坡缕石中水有三种存在形式：一是结构水，即羟基；二是带状结构边缘与八面体阳离子配位的配位水（结晶水）；三是在通道中以氢键连接的沸石水。坡缕石的八面体层不连续，沿 *Z* 轴生长形成条带状，四面体层连续，由一对 Si_4O_{11} 双链周期性翻转并由底 O 相连，形成平行（100）方向的波状四面体层，从而形成条带状结构 2：1 层硅酸盐。不连续的八面体层构成沿 *Z* 轴的孔道，其间被沸石水充填，而八面体条带的边缘阳离子分别与两个羟基相连 [图 1.6（a）]。

海泡石的理想化学分子式为 $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot x[\text{R}^{2-}(\text{H}_2\text{O})_8]$ ，属于三八面体矿物 [图 1.6（b）]。海泡石与坡缕石结构相似，不同的是“*I*”字形带的带宽相当于辉石链的三倍 ($b_0=0.90\text{nm} \times 3$)。因此，通道的横截面面积比坡缕石的大。

综上所述，我们引用 Moore 和 Reynolds（1989）对黏土的分类表（表 1.1）来更清楚地认识黏土矿物的种类。

表 1.1 黏土矿物的分类

层类型	族	亚族	矿物
1：1	蛇纹石-高岭石族	蛇纹石亚族（三八面体）	纤蛇纹石，叶蛇纹石，利蛇纹石，铁铝蛇纹石
		高岭石亚族（二八面体）	高岭石，地开石，珍珠石，埃洛石
2：1	滑石-叶蜡石族 ($x=0$)	滑石（三八面体）	—
		叶蜡石（二八面体）	—
	蒙脱石 ($x=0.2\sim0.6$)	三八面体蒙脱石	皂石，锂皂石
		二八面体蒙脱石	蒙脱石，贝得石，绿脱石
	蛭石 ($x=0.6\sim0.9$)	三八面体蛭石	—
		二八面体蛭石	—
	伊利石 ($0.6<x<0.9$)	三八面体伊利石	—
		二八面体伊利石	—
	云母 ($x=1.0$)	三八面体云母	黑云母，金云母，铁黑云母
		二八面体云母	白云母，钠云母
2：1	脆云母 ($x=2.0$)	二八面体脆云母	珍珠云母
	绿泥石 (x 可变)	三八、三八面体绿泥石	常见，命名基于 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+}
		二八、二八面体绿泥石	高岭绿泥石
		二八、三八面体绿泥石	铝绿泥石，锂绿泥石
		三八、二八面体绿泥石	—
	海泡石-坡缕石族	倒转的链 (x 可变)	

注： x =单位晶胞电荷数

1.2 伊利石的晶体结构、成因及产状

伊利石 (illite) 是 1937 年在美国伊利诺伊州 (Illinois) 卡尔霍恩市的马科基塔页岩中发现的, 该矿物的名字就来自于它的产地。发现该矿物的学者 Grim 将它描述为一种与云母相似, 但是非常细小, 生长于含黏土的沉积物中的矿物 (Grim et al., 1937)。

伊利石是二八面体黏土矿物, 它的晶体结构与 2:1 型云母非常相似, 由顶氧相对的两个四面体层夹一个八面体层形成像三明治一样的 TOT 型单元层结构, 如图 1.7 所示。其晶体通常属于单斜晶系, 自然界产出的伊利石常呈 1M 和 2M₁ 两种多型。伊利石是非膨胀的黏土矿物。虽然相对于云母来讲它含有更多的 H₂O, 并且与 K₂O 的含量呈反比, 但是伊利石层间还是以 K⁺ 为主, 并不具有膨胀性。伊利石的层间阳离子交换能力 (cation exchange capacity, CEC) 比蒙脱石弱, 比高岭石强, 一般为 20 ~ 30meq^①/100g。自然界中沉积岩和低级变质岩里的伊利石通常含有蒙脱石层而形成混层矿物 (Frey, 1987)。

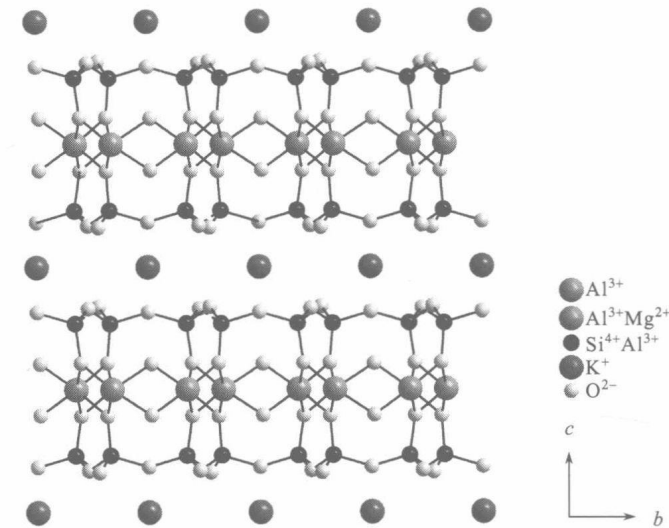


图 1.7 伊利石的 TOT “I” 字形结构

与云母的化学成分相比, 伊利石含有较多的 Si⁴⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、H₂O, 而含有较少的四面体 Al³⁺ 和层间 K⁺。国际新矿物命名委员会云母分会将云母族矿物进行了分类和命名, 将白云母定义为含 K⁺ 的二八面体云母, 其半个晶胞中层

① meq 为毫克当量

间离子数为 0.85~1, 而将伊利石定义为层间缺失的二八面体白云母, 其半个晶胞中层间离子数为 0.6~0.85 (Rieder et al., 1998)。伊利石的晶体结构化学式可以表述为 $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)$ 。

伊利石产出于多种地表环境, 它形成的地质环境和条件相对较窄。伊利石是地表最常见的矿物之一, 与高岭石、绿泥石和蒙脱石构成含黏土的沉积岩中最主要的四种黏土矿物。伊利石生长在低温低压环境, 通常出现于埋藏成岩、低温区域变质、热液作用过程中, 形成于白云母和长石的风化产物, 但是它在地表却不容易再被风化。当地质温度升高, 伊利石有可能转变为白云母。

伊利石是现代泥岩和古代页岩中的主要矿物成分, 也是低温沉积岩中的重要成岩和碎屑矿物。伊利石可以作为成岩-热液转变的指示矿物之一, 它的结晶度值被作为成岩-低级变质岩石的变质程度的划分指标。成岩阶段的伊利石通常具有 $1M_d$ 型结构, 平均堆垛层在 70 层左右, 并以晶体颗粒细小、结构缺陷丰富为特征 (Jiang et al., 1997)。

尽管伊利石在地表广泛分布并且非常重要, 但是由于它晶体颗粒细小、结构缺陷复杂, 因此伊利石的晶体结构相对其他矿物来讲研究得很不透彻。虽然 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱和扫描电镜等测试技术已经运用于伊利石矿物学许多方面的研究, 但需要运用更加先进的现代测试技术来解释伊利石的晶体结构特征, 从而为赋存伊利石的岩石提供解析地质作用过程、形成环境等方面的信息。

1.3 伊利石微结构研究现状

国际上运用高分辨透射电镜 (HRTEM) 研究层状硅酸盐微结构方面的工作使层状硅酸盐晶体结构的基础理论研究获得了一系列突破性进展。Buseck 和 Iijima (1974) 最早运用 HRTEM 观察到代表白云母 TOT (T: 四面体, O: 八面体) 单元层排列的一维结构像。4 年后, Iijima 和 Buseck (1978) 成功获得白云母的近原子结构像, 从而直接观察到几十纳米范围内云母多型的最初生长状态。1983 年, *Nature* 杂志上刊登了运用透射电镜 (TEM), 获取的一维晶格像和 EDS 获取的化学成分研究页岩中几种层状硅酸盐层间 (intralayer) 转变的成果 (Lee and Peacor, 1983)。自此, 运用 HRTEM 研究层状硅酸盐微结构方面的工作广泛展开。在这 30 多年的时间里, 利用 HRTEM 对层状硅酸盐的研究主要针对结晶颗粒好 (fine-grained) 或在显微镜下可分辨出单颗粒晶形的白云母 (Baronnet and Kang, 1989; Kogure and Inoue, 2005)、黑云母 (Banfield and Eggleton, 1988; Xu and Veblen, 1995)、绿泥石 (Banfield and Murakami, 1998; Schmidt and Livi, 1999)、蛇纹石 (Kogure and Nespolo, 2001; Perbost et al., 2003)、高岭石 (Ma and Eggleton, 1999; Hong and Mi, 2006)、叶蜡石 (Kogure

et al., 2006) 以及部分混层矿物 (Murakami et al., 1999; Arostegui et al., 2001) 进行微结构研究, 并主要针对它们的多型结构, 缺陷结构, 单元层的有序、无序堆垛结构以及层间旋转、位移等基础理论研究方面展开一系列工作。

黏土矿物颗粒细小, 结晶度十分差, 从而对其成分和结构研究的难度很大, 其近原子结构像即使在如今十分先进的高分辨透射电镜上也是难以获得的。因此长期以来对黏土矿物的微结构的认识不是很深入, 尚有许多待探讨的问题。黏土矿物中的伊利石虽然被国际新矿物和矿物命名委员会云母分会定义为层间缺失 ($0.6 < K < 0.85$) 的二八面体云母 (Rieder et al., 1998), 但是伊利石与白云母在化学成分、结晶度、粒度等方面存在诸多不同, 因此许多晶体结构尤其是微结构的解释不能直接套用白云母的研究成果。

国际上在伊利石的高分辨电镜研究方面展开的工作并不多。目前主要的研究成果在于运用电子衍射花样和晶格像来研究伊利石的堆垛层结构。例如, Lonker 和 Fitz Gerald (1990) 从一维晶格像的观察中认为伊利石在毫米范围内存在有序和无序堆垛的晶体微粒; Grubb 等 (1991) 对许多地方的伊利石进行了选区电子衍射和晶格像的观察, 发现在低级沉积物中的伊利石大多为具有不规则堆垛序列的晶体, 而在较高级样品 (片理化变质岩、热液蚀变样品、碎屑云母) 中, 伊利石具有结晶完好的 2 层或 3 层重复的多型结构; Dong 和 Peacor (1996) 拍摄到具非 (00 l) 衍射形成的二维晶格条纹像, 发现研究区域以 $2M_1$ 型伊利石为主, 但由于存在蒙脱石, 从而形成较多的层错结构, 因而存在一定量的 $1M_d$ 型伊利石; Peacor 等 (2002) 在研究高 Mg 伊利石时, 主要应用电子衍射图对伊利石的多型进行了确定。Zöller 和 Brockamp (1997) 利用透射电镜和分析电镜 (AEM) 分析认为, 在严格的多型定义下, 这些具有不同形貌、成分和电子衍射图的 $1M$ 和 $2M_1$ 伊利石不是一种矿物的不同多型形式, 而是两种不同的晶体结构。由此可见, 伊利石的微结构研究并不深入, 其微结构特征还有待利用 HR-TEM 进行直接观察和深入研究。

我国对伊利石的黏土矿物学研究也取得了较多成果。例如, 利用 X 射线衍射仪对伊利石结晶度的研究 (王河锦, 1998; Wang and Zhou, 2000; 王河锦等, 2000), 以区分自生和碎屑伊利石类型 (陈莉等, 2004), 以及使用伊利石结晶度指数区分甚低级变质、浅变质和未变质的岩石类型, 从而解决了沉积岩与浅变质岩之间过渡岩石类型划分的难题 (朱明新和王河锦, 2001; 王河锦等, 2002)。另外还展开了一些利用自生伊利石进行的 K-Ar 测年分析 (车忱等, 2002; 吴劲薇等, 2001; 王龙樟等, 2005)。

在伊利石的透射电镜研究方面, 季峻峰等 (1998) 运用透射电镜对洛川黄土-古土壤剖面中伊利石的形态和化学成分进行了研究, 从而确定了伊利石的成因。陈莉等 (2004) 在透射电镜下获得了不同结晶度的伊利石的形貌像。张立飞等