

砂岩储层粘土矿物与油层保护

王行信 周书欣 编著

地质出版社



砂岩固相粘土矿物与油层保护

—— 王 德 文 著 ——

— 1 —

砂岩储层粘土矿物与油层保护

王行信 周书欣 编著

地 质 出 版 社

(京)新登字085号

内 容 简 介

本书主要论述了在砂岩储层油气田勘探开发过程中所遇到的粘土矿物问题,深入探讨了砂岩储层中粘土矿物的特征、分布、成岩演变、敏感性影响及油层保护措施和方法等。本书理论联系实际,对储层评价和油气勘探与开发均具有参考价值和指导意义。

本书可供从事油气勘探和开发的地质、钻井和采油等方面的科技人员和有关院校师生参考。

砂岩储层粘土矿物与油层保护

王行信 周书欣 编著

*

责任编辑:曾繁彩

地质出版社出版发行

(北京和平里)

北京市朝阳区新源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所经销

*

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:11.125 铜版图:2页 字数:268000

1992年8月北京第一版·1992年8月北京第一次印刷

印数1—1000册 国内定价:7.50元

ISBN 7-116-01039-4/P·886

序

在砂岩储层中粘土矿物的组成、含量、产状和分布特征直接影响到对砂岩储层的全面评价，它是决定油层敏感性特征的最主要因素。在砂岩储层油气田勘探、开发过程中的各项井下施工设计都必须充分考虑到砂岩中粘土矿物的组成和分布特征，必须结合油气层中的粘土矿物特点采取相应的保护措施，否则会给油气层生产造成严重的损害。目前，砂岩储层约占我国油气储量和产量的90%以上，而且我国多数砂岩储层都具有粘土矿物含量高、长石和岩屑含量多、粘土矿物对油气层的敏感性和对产能效果均具有突出影响的特点，因此，对砂岩储层中的粘土矿物进行深入研究，对提高我国油气储层的研究水平和勘探、开发的经济效益将具有重要作用。针对我国油田实际和油气勘探与开发的需要，在多方面的支持、帮助下，我们特编著此书，并盼望它的问世能对储层的深入研究和对油气的勘探、开发起到有益的参考和指导作用。

本书主要根据作者多年来对某些油田粘土矿物和油层保护措施的研究成果，结合近年来国内外有关油层保护的研究资料，理论和实践相结合，阐述了在砂岩储层勘探、开发过程中不容忽视的粘土矿物问题和油层保护问题。

全书共分七章，主要内容包括：粘土和粘土矿物的基本概念和结构特征，粘土矿物的分析方法，沉积盆地砂泥岩地层中的粘土矿物，粘土矿物对砂岩储层特征的影响，粘土矿物与地层损害，油气勘探、开发过程中的粘土矿物问题，油层敏感性与油层保护等。本书可供从事油气勘探和开发的地质、钻井、采油等科技人员和有关院校师生参考。

在本书编著过程中曾得到浙江石油地质研究所和大庆石油学院有关同志们的大力支持和帮助，另外，袁鸿燕、丁成豪同志为本书打印初稿，在此一并致谢！

由于作者水平有限，加之时间仓促，错误和不当之处，欢迎读者批评、指正！

著 者●

1991年8月

① 王行信，男，56岁，浙江省石油地质研究所高级工程师。
周书欣，男，55岁，大庆石油学院教授。

目 录

第一章 粘土和粘土矿物的基本概念	(1)
一、粘土和粘土矿物	(1)
二、粘土矿物的化学组成特点	(2)
三、粘土矿物的晶体结构特征	(3)
四、粘土矿物的分类	(11)
五、常见粘土矿物的晶体化学特征	(13)
第二章 粘土矿物的分析方法	(18)
一、概述	(18)
二、粘土矿物的分离和提取	(19)
三、X射线衍射分析	(19)
四、透射电子显微镜和电子衍射分析	(27)
五、扫描电镜分析和能谱分析	(28)
六、电子探针分析	(32)
七、红外吸收光谱	(33)
八、热分析	(38)
九、粘土矿物交换性阳离子分析	(40)
十、元素分析	(41)
十一、核磁共振吸收	(41)
十二、穆斯堡尔效应	(41)
十三、电子自旋共振	(42)
十四、中子衍射研究	(42)
十五、稳定同位素分析	(42)
第三章 砂、泥岩地层中的粘土矿物	(43)
一、概述	(43)
二、地层中常见的粘土矿物	(44)
三、泥岩粘土矿物组成的影响因素	(50)
四、蒙皂石成岩演化特征和影响因素	(55)
五、砂岩储层的粘土矿物	(60)
六、砂岩粘土矿物的成岩演变	(65)
七、影响砂岩粘土矿物成岩演变的因素	(65)
第四章 粘土矿物对砂岩储层特征的影响	(69)
一、粘土矿物产状对储集层产能的影响	(69)
二、粘土矿物产状对油层孔隙特征的影响	(71)
三、粘土矿物组成和产状对油层物性的影响	(76)

四、粘土矿物成岩变化对储层孔隙结构和储集性能的影响	(85)
五、粘土矿物含量对油层物性和产能的影响	(86)
六、粘土矿物产状对油层相对渗透率曲线的影响	(91)
七、粘土矿物对油层润湿性的影响	(93)
八、粘土矿物对地球物理测井解释的影响	(97)
第五章 粘土矿物与地层损害	(104)
一、地层损害的基本概念	(104)
二、粘土矿物物理-化学性质对油气层的潜在影响	(107)
三、粘土矿物的产状对油层的影响	(118)
四、不同粘土矿物对油层的潜在影响	(119)
第六章 油气勘探开发中的储层粘土矿物及其影响	(123)
一、粘土矿物吸水膨胀对油层渗透率的影响	(123)
二、微粒迁移	(129)
三、页岩井壁稳定问题	(133)
四、粘土矿物对注水开发的影响	(140)
五、油水井套管的损坏	(147)
六、油气层酸化过程中的粘土矿物问题	(150)
七、对三次采油的影响	(153)
第七章 油层敏感性的实验分析研究	(155)
一、实验室分析在油层保护研究中的作用	(155)
二、储层的岩石组成和储集性能分析	(155)
三、岩心流动分析试验	(158)
四、储层敏感性的评价标准	(163)
五、几个问题讨论	(166)
参考文献	(168)

第一章 粘土和粘土矿物的基本概念

一、粘土和粘土矿物

1. 粘土的概念

粘土 (clay) 一词最早是由希腊文 $\gamma\lambda\omicron\varsigma$ 而来, 意思是粘的物质。通常粘土是指天然的、土状的细粒集合体, 当它与少量的水混合时会产生可塑性, 它的化学成分主要是氧化硅、氧化铝、水、少量铁、碱金属和碱土金属氧化物。

粘土不仅在地球上分布十分广泛, 而且也是最早被人们利用的一种矿产资源。早在6000年前, 人类的祖先就学会了用粘土和砂低温烧制各种生活用的陶器。粘土也会给人类的生活带来灾难 (如泥石流、滑坡)。由于粘土矿物成分复杂, 并且在开始进行近代技术的科学研究以前已广泛应用于不同的生产部门和科学领域。人们从各自的需要出发, 侧重于粘土的某些特性对粘土进行描述和分类, 这些都造成了目前粘土概念上的差异。因此, 粘土至今尚未有一个统一的定义。目前对粘土的定义主要是根据粘土的特性 (如细分散性、可塑性、烧结性等) 和颗粒大小范围来规定。前者主要用于粘土的工业应用领域, 后者按颗粒大小往往只根据粘土粒度范围的上限来划分, 主要应用于农业、地理、地质等部门。

在地质学中, 粘土常常被作为岩石学的术语, 作为具有粘性和可塑性的土状岩石 (或泥质岩) 的同义词, 其实两者不尽相同。在沉积岩的研究中, 目前国际上多数趋向于把 $<2\mu\text{m}$ 的颗粒作为粘土粒级的上限。但是, 实际上不同的研究者所采用的粘土粒级上限并不相同, 也有人采用 $<1\mu\text{m}$ 、 $<4\mu\text{m}$ 或 $<5\mu\text{m}$ 作为粘粒的上限, 最大的采用 $<20\mu\text{m}$ 作为粘粒的上限。我们在研究泥岩粘土矿物时, 一般采用国际上通用的 $<2\mu\text{m}$ 作为粘粒的上限。在研究砂岩粘土胶结物时, 考虑到砂岩中自生粘土矿物结晶较粗, 特别是一些高渗透的砂岩储油层中不但粘土的含量很小, 不易提取, 而且粘土矿物往往以自生高岭石为主, 它们一般结晶较粗, 所以参考某些国外的标准采用 $<5\mu\text{m}$ 作为粘粒的上限。

从粘土的定义中可知, 粘土与沉积岩粒度分析和薄片分析中的泥质是有差异的, 前者一般是指沉积岩中粒度 $<2\mu\text{m}$ 或 $<5\mu\text{m}$ 的粘粒组分, 而后者是指沉积岩中粒度 $<10\mu\text{m}$ 的组分, 泥质中除了包含粘粒以外还有较多的非粘土 ($<10\mu\text{m}$) 组分。

2. 粘土矿物

由于粘土的颗粒很细, 一般在光学显微镜下很难见到它们的晶形, 所以最早认为粘土是由非晶质的胶体聚合物组成的。1912年M.V.劳厄发明了用X射线分析矿物晶体结构的方法, 使矿物学的研究进入了一个崭新的阶段。此后, Hading(1923) 和Rinner(1924) 分别在瑞典和德国进行了粘土的X射线分析, 揭示了粘土的主体都是由结晶物质组成的, 纠正了以往人们认为粘土是由胶体或高岭石质物质组成的错误认识, 使人们对粘土的认识产生了一个飞跃。人们把这种组成粘土主体的矿物称为粘土矿物。到19世纪30年代, 粘土矿物的概念普遍被人们所接受。

近年来,随着各种粘土矿物测试技术的发展和研究工作的深入,粘土矿物研究得到了迅速的发展,人们对粘土矿物的认识不断取得新的进展。粘土中除了结晶物质外,还存在水铝英石、硅铁石等非晶质硅酸盐矿物。结晶的粘土矿物结构中广泛发育着无序结构,并且发现粘土矿物的许多惊人特性与粘土晶体结构中广泛存在的无序现象有关。结晶的粘土矿物晶体常呈薄片状、板条状、管状、纤维状的微细颗粒,单个颗粒的厚度一般在 $0.1-0.001\mu\text{m}$,长度和宽度一般在几微米以内。含油气地层内常见的粘土矿物以高岭石、绿泥石、伊利石、蒙皂石及混合层等含水层状硅酸盐为主,在一些特殊的地质环境下可见海泡石等链状硅酸盐矿物。

3. 粘土矿物的一般性质

粘土矿物一般具有以下性质:

(1) 细分散性: 粘土矿物的颗粒大小一般 $<1\mu\text{m}$ (或 $5-1\mu\text{m}$), 1g 蒙皂石、伊利石和高岭石的表面积分别是 $600-800\text{m}^2$ 、 $65-100\text{m}^2$ 和 $35-5\text{m}^2$,因此具有很大的表面自由能和吸附能力;由于质点细小使粘土矿物既具有碎屑质点的性质又具有胶体质点的性质,具有很大的表面自由能和活泼的表面化学性质。

(2) 层状结构: 多数粘土矿物的晶体结构均呈层状。在层的内部各质点按结晶学的规则排列,但在单元层之间,层与层的联系比较松弛。层与层之间的堆垒存在大幅度的规则—不规则的变化;也可以由不同矿物的单元晶层呈相互平行地堆垒在一起形成混合层粘土。

(3) 粘土矿物的成分主要是含水的硅酸盐。粘土矿物中的水按其存在状态可以分为三种:

- a. 吸附在粘土矿物表面(吸附水);
- b. 存在于粘土矿物单元晶层之间(层间水);
- c. 以羟基形式存在于结晶格子内部(结晶水)。

上述三种水中,前两种水与矿物的结合比较松弛,一般在 $100-200^\circ\text{C}$ 温度下即可把它们从粘土中去除。要去除矿物晶格中的结晶水一般需要较高($400-800^\circ\text{C}$)的温度。

(4) 粘土矿物具有吸附某些阴离子和阳离子,并把这些离子保持于可交换状态的能力。粘土矿物也可吸附有机分子(或离子)。不同的粘土矿物它们吸附无机和有机组分的能力是不同的。

在粘土中,除了粘土矿物以外,还常含有以下组分:

- (1) 细粒的非粘土矿物: 常见的有石英、长石、黄铁矿等;
- (2) 盐类矿物: 常见的有各种碳酸盐(如方解石、菱铁矿、白云石)、硫酸盐(石膏、硬石膏等)、沸石类矿物等;
- (3) 非晶质组分: 主要是硅、铝和铁的氧化物和氢氧化物;
- (4) 有机质。

二、粘土矿物的化学组成特点

1. 不同粘土矿物的化学组成既有相似性又有差异性

地层中的粘土矿物都属含水的铝硅酸盐, Al_2O_3 、 SiO_2 和 H_2O 都是不同粘土矿物的主

要成分，次要成分主要由含铁、镁、钙、钾、钠的氧化物组成。不同的粘土矿物之间不但主要成分的比例不同，次要成分的含量也有明显的差异。表1-1是常见粘土矿物的化学式（据南京大学岩矿教研室，1978）。

表 1-1 常见粘土矿物的化学式

矿 物	化 学 式
高岭石	$\text{Al}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$
蒙皂石	$(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0.66} (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4 [(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
伊利石	$\text{K}_{1-1.5}\text{Al}_4 [\text{Si}_{7-6.5}\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20}] (\text{OH})_4$
绿泥石	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12} [(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_{16}$

2. 粘土矿物化学组成的非均质性

在地层中很难找到纯的单矿物粘土矿物样品，即使没有非粘土矿物的存在也很难提纯。实际上沉积矿床中粘土矿物（特别是2：1型粘土矿物）的化学组成在几英尺甚至几英寸的范围内是否一致迄今仍未确定。对大多数粘土矿物来说，由于晶体结构中类质同象替换、无序现象的普遍存在，相邻两晶胞的化学组成也可能有很大变化。因此目前粘土矿物的任何化学分析仅是一种平均值，而且在能对单位晶胞范围进行分析以前，几乎不可能测出粘土矿物化学组成的变化范围和标准离差。

三、粘土矿物的晶体结构特征

粘土矿物分晶质和非晶质的两大类，但是，含油气盆地中的粘土矿物，一般都是以结晶质的层状硅酸盐为主。常见的粘土矿物主要有伊利石、蒙皂石、绿泥石、混合层粘土（蒙皂石/伊利石、蒙皂石/绿泥石）和海绿石等。现将它们的晶体结构特征简述如下：

1. 粘土矿物的基本结构单元

常见粘土矿物晶体的最大特征是它们的层状结构的基本结构单元是由硅氧四面体和铝氧（氢氧）八面体片按不同的方式叠合而成的。

（1）硅氧四面体和硅氧四面体片

如图1-1所示，硅氧四面体是由一个硅离子（ Si^{4+} ）等距离地配置四个比较大的氧离子构成的。其中三个氧离子处于同一平面上，构成四面体的底面氧，另一个氧离子置于此平面之上，四个氧离子各带一个负电荷。在四面体中，由于硅的离子半径（ $0.39 \text{ \AA}$ ）比氧离子半径（ $1.40 \text{ \AA}$ ）小得多，硅离子正好置于四个氧离子之间的空隙中。正四面体中氧离子间的距离（ $\text{O}-\text{O}$ ）为 $2.61 \text{ \AA}$ ，而 $\text{Si}-\text{O}$ 间的距离为 $1.60 \text{ \AA}$ ，可供四面体配位离子使用的空间为 $0.55 \text{ \AA}$ 。

在层状结构中，单个的硅氧四面体通过底面的三个氧分别与相邻的三个硅氧四面体共用而相互联结在一起，在二维平面上连接成无限延展的硅氧四面体片。两顶端氧则在另一平面上，彼此不相连接，整个硅氧四面体片可用 $n[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 表示。从图1-1中可见，不同平面上的氧离子和硅离子都排列成近似的六方网环。底部六个氧离子挨得紧，六方网眼

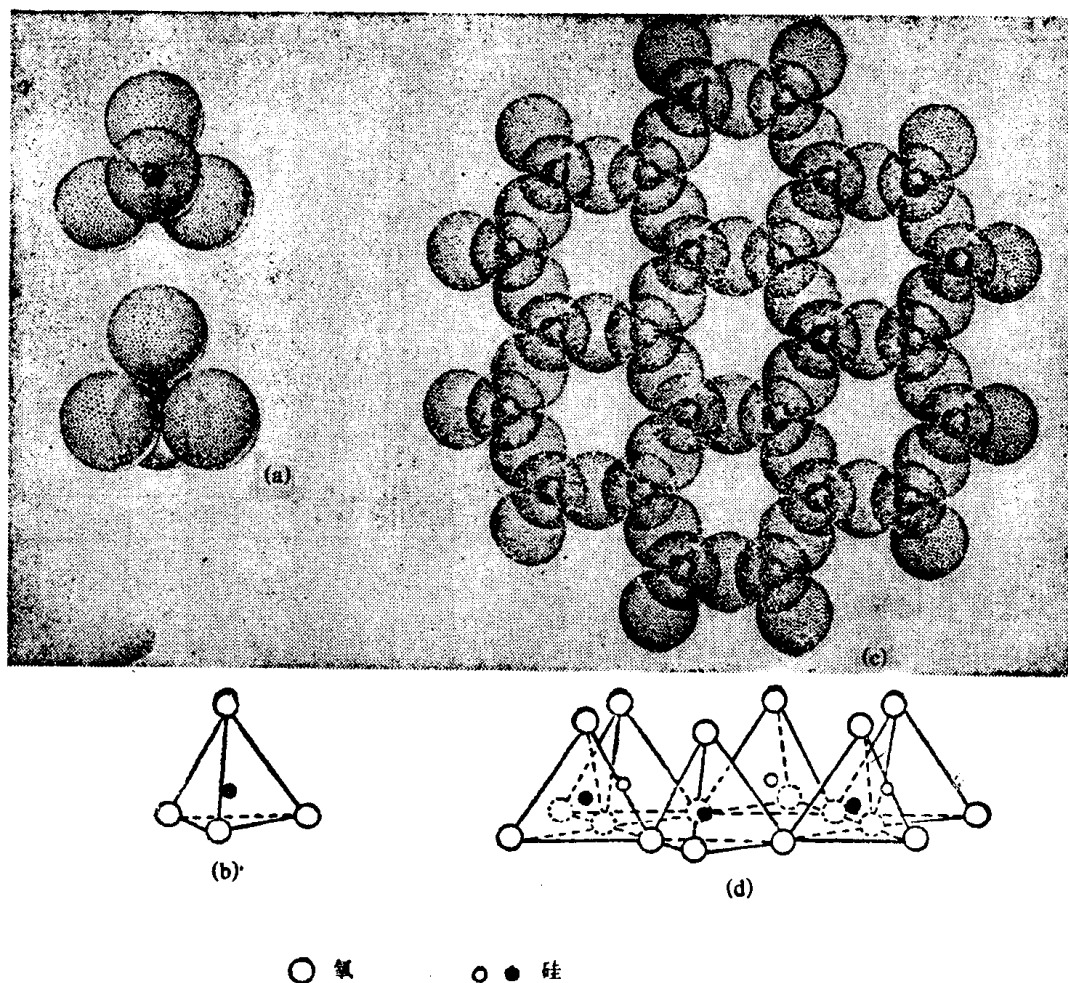


图 1-1 硅氧四面体和硅氧四面体片 (据南京大学地质系, 结晶学与矿物学, 1978)

(a) 一孤立的硅氧四面体的堆积; (b) 一硅氧四面体示意图; (c) 一层状硅氧四面体片;
(d) 一四面体片示意图。

孔的大小与氧离子大小相同; 顶部六个氧离子离得开一些, 由它组成的六方网眼孔也大一些。上下两个孔相通。从图中可见, 顶端的氧离子仍然带负电荷, 所以它能与阳离子结合。因为硅氧四面体作片状排列, 因而这些与四面体顶端氧结合的阳离子配位多面体也排列成片状, 组成了层状硅酸盐的另一结构单元——铝氧(氢氧)八面体片。

(2) 铝氧(氢氧)八面体和八面体片

如图1-2所示, 八面体晶片是由两层 O^{2-} 和 OH^- 离子组成的离子相互错开呈紧密堆积, 离子半径比氧和氢氧根离子小得多的铝或镁等金属离子位于两层之间的孔隙中构成。由于八面体晶片的结构与水镁石或三水铝石的单元晶层相似, 所以常称它为水镁石片或水铝石片。

在水镁石片的八面体中, 每个镁离子的周围等距离地配置6个 OH^- 离子, 上下各三个相互错开, 作最紧密堆积。相邻两个八面体通过共用棱边上的两个 OH^- 联结成八面体片。每个 OH^- 都有三个 Mg^{2+} 在旁边。在单位晶胞范围内, 水镁石片中有6个 Mg^{2+} 和12个 OH^- , 即构成 $Mg_6(OH)_{12}$, 刚好电性中和。

在水铝石片中, Al^{3+} 是三价阳离子, 在单位晶胞范围内, 水铝石片中只有4个 Al^{3+} 和12个 $(OH)^-$, 因此在水铝石片内铝只能占据2/3的八面体阳离子空位, 有2个八面体位

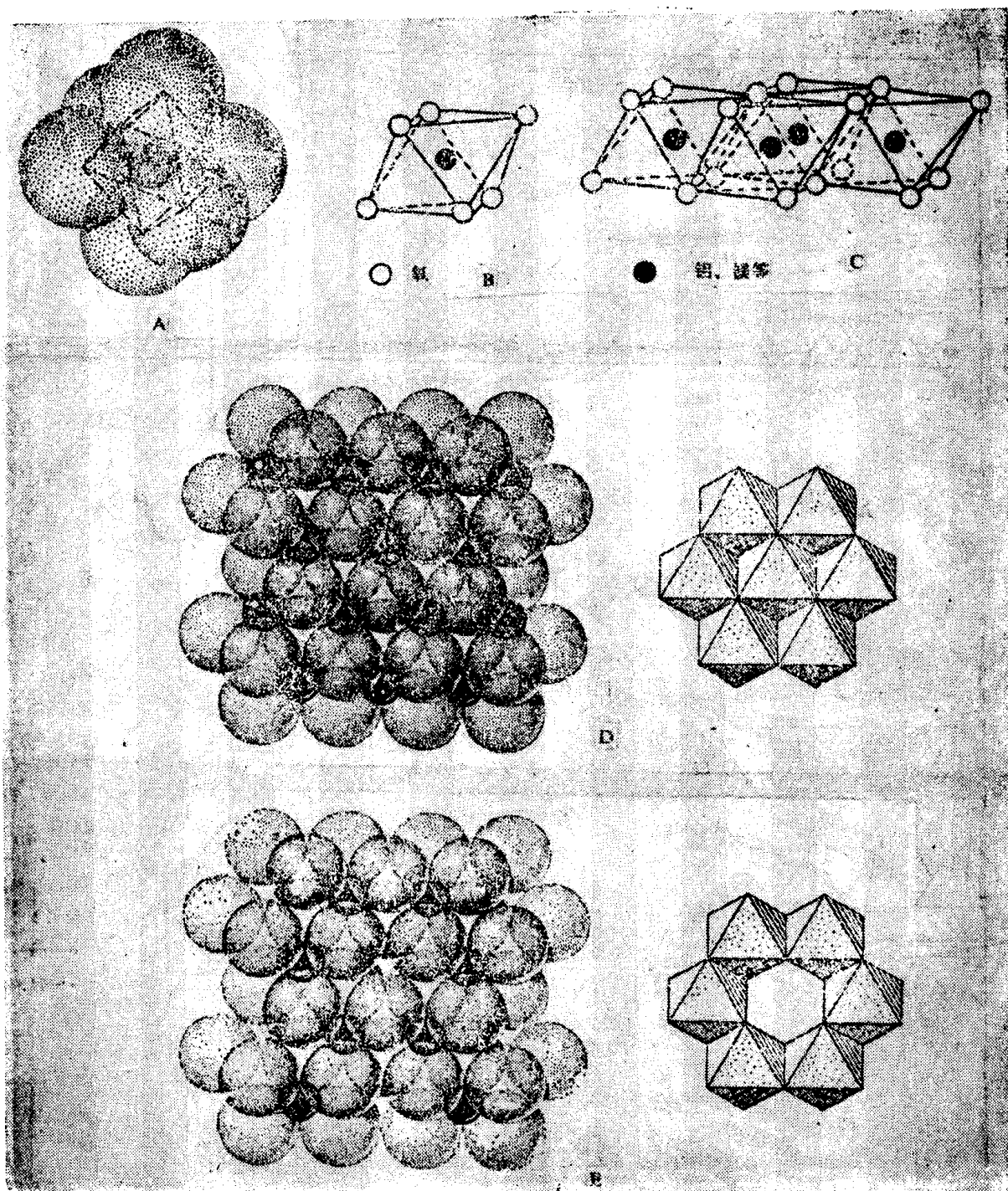


图 1-2 八面体和八面体片

A—八面体堆积方式；B—八面体示意图；C—八面体片示意图；D—水镁石的晶体结构（三八面体）；E—三水铝石的晶体结构（二八面体）

置是空着的。每个 OH^- 旁边只有2个 Al^{3+} ，分子式是 $\text{Al}_4(\text{OH})_{12}$ 。

人们习惯把只有 $2/3$ 的八面体空位被三价金属阳离子充填的三水铝石型八面体称为二八面体；而把八面体空位全部被二价金属充填的水镁石型八面体称为三八面体。

2. 基本晶片的结合

四面体片和八面体片相结合构成层状硅酸盐粘土矿物的单元晶层。按两种晶片配合比例的不同，可将常见的粘土矿物单元晶层分为1：1和2：1层型两大类（图1-3）。

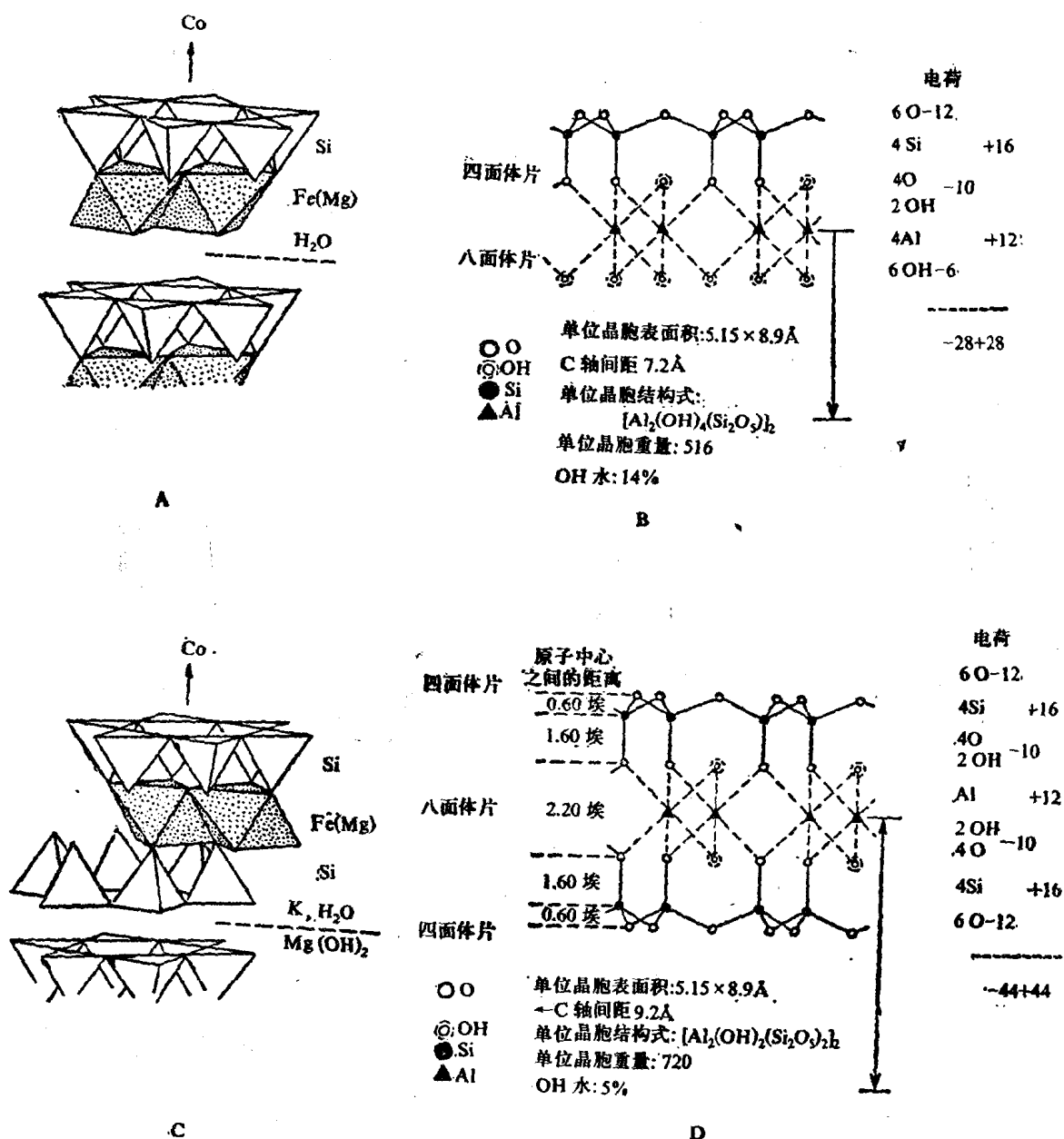


图 1-3 粘土矿物的基本层型 (硅氧四面体片与八面体片的连接方式)

A—1:1 层型的结合; B—1:1 层状矿物单位晶胞的原子排列; C—2:1 层型的结合; D—2:1 层状矿物单位晶胞的原子排列

(1) 1:1 层型: 即由一个四面体片与一个八面体片通过四面体顶氧的共用相结合构成一个单元晶层, 以高岭石族矿物为代表。其单元晶层由 5 个离子面堆积而成:

- 具有六方网孔的氧离子面 (6 O^{2-});
- Si^{4+} 离子面 (4 Si^{4+});
- 由 OH^- 和 O^{2-} 组成的交接面 (4 O^{2-} 、 $2(\text{OH})^-$);
- 八面体阳离子面 (4 Al^{3+} 或 6 Mg^{2+});
- 纯 OH^- 离子面 ($6(\text{OH})^-$)。

(2) 2:1 层型: 由二个四面体与一个八面体片相结合, 即在 1:1 层型 5 个离子面的

第五个离子（纯 OH^- 离子）面上再通过顶氧的取代而接上一片硅氧四面体片。因此，其单位晶层由7个离子面组成，前5个离子面同1:1层型，第六个离子面为 Si^{4+} 离子面（ 4Si^{4+} ），第七个离子面为具有六方网孔的氧离子面（ 6O^{2-} ）。

图1-4是常见粘土矿物的结构图，从图中可见，不同粘土矿物晶体结构的差异在于单

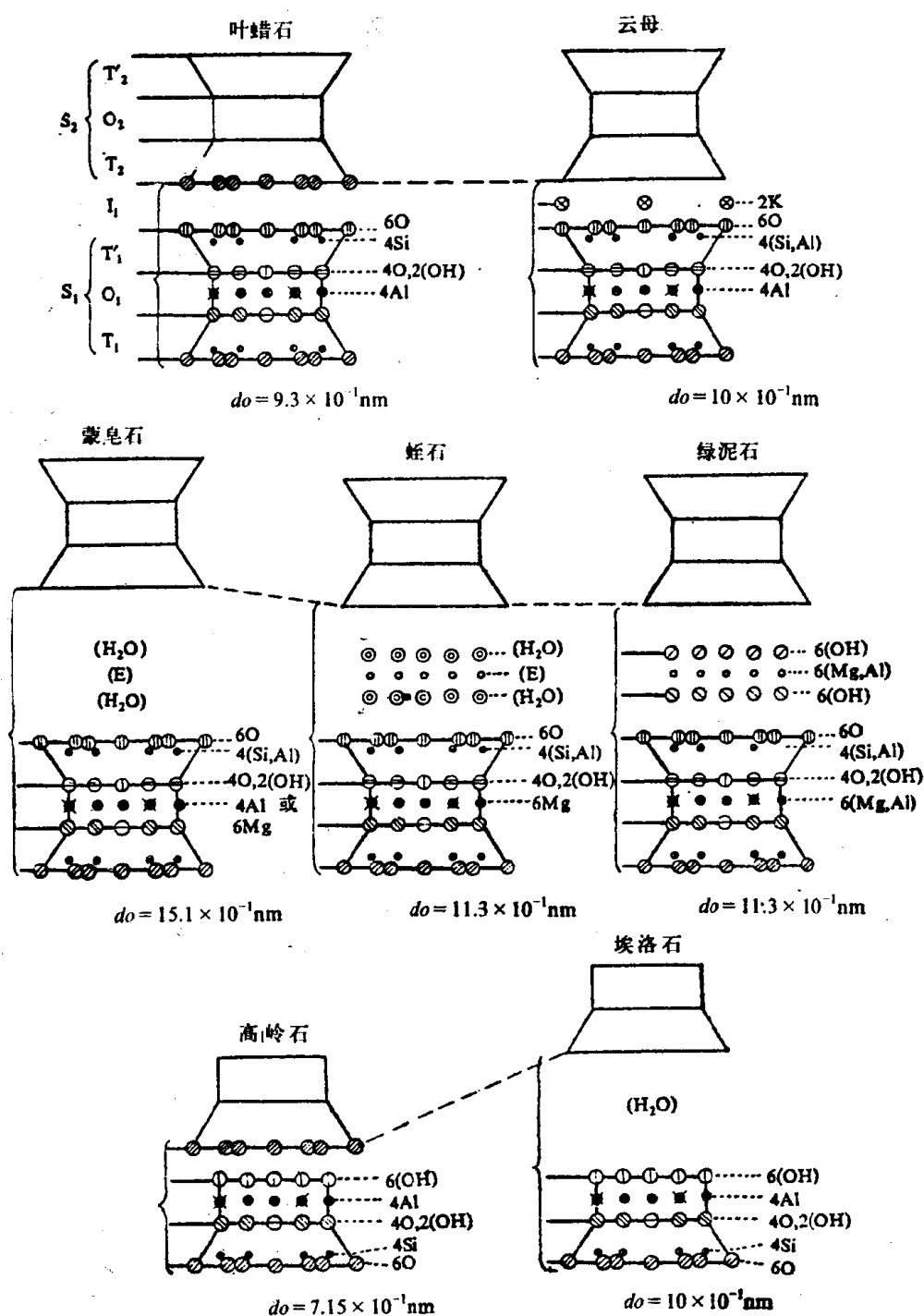


图 1-4 常见粘土矿物晶体结构图 (据须藤俊男, 1974修改)

表示di亚群时变成的空位; S_2 的原子、离子符号与 S_1 相同, 不过圆圈稍大且其中花纹线条数目增多

元晶层型的不同和层间物质组成的不同。高岭石属1:1型, 无层间物质; 蒙皂石属2:1型, 层间离子为钙、钠等水化离子或有机物质; 伊利石亦属2:1型, 但层间离子为 K^+ ; 绿

泥石属2:1型,层间为一层 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,因此也有人把绿泥石作为2:1:1层型。

3. 晶体结构的变化

以上只是层状硅酸盐晶体结构的理想模型。研究表明,实际的粘土矿物结构常常偏离这种理想结构。特别是近十多年来,电子计算机、高分辨率的高倍电子显微镜及其各种分析手段的综合应用,对粘土矿物层状结构内部的阳离子分布、晶层叠置的有序度以及混合层结构等许多方面的认识取得了很大的进展,发现粘土矿物的实际晶体要比以前想象的复杂得多。粘土矿物中有各种有序和无序的形式,甚至在同一晶体内可以同时存在有序和无序。这种有序-无序包括:在相似的配位位置中阳离子的有序和无序,即离子置换的有序和无序、层间阳离子和水分子排列方式的有序和无序以及晶层叠置时的有序和无序。许多问题至今还未完全搞清,有待于今后深入探索研究。粘土矿物晶体结构变化中比较普遍和重要的问题简述如下:

(1) 同形置换

同形置换是指层状硅酸盐四面体中的 Si^{4+} 和八面体中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 都可以部分地被性质相似、大小相近的别种阳离子代替,并保持原来的晶体结构。一般离子大小相近、电价相同的离子最容易置换。但电价相同不是必要条件,最重要的是离子大小相近。离子大小越相近就越容易置换,当离子大小相差超过15%时,一般不能置换。

粘土矿物中最常见的同形置换是 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 置换四面体片中的 Si^{4+} , Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等置换八面体片中的 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 。同形置换虽属于晶体结构上的点式缺陷,但它不仅会造成晶片电荷不平衡,而且还会改变四面体和八面体的大小,使整个结构发生畸变,对粘土矿物的性质有着十分重要的影响。

(2) 结构畸变

由于四面体的 b 值在 $9.04\text{--}9.5\text{Å}$ 之间,而处于八面体配位的 $\text{Al}\text{--O}$ 键长为 1.91Å , $\text{Mg}\text{--O}$ 键长为 2.10Å 。按此可计算出纯铝二八面体的 b 值为 8.10Å ,纯镁三八面体的 b 值为 8.91Å 。根据X射线分析对三水铝石 $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 和水镁石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ 的实测结果,它们的晶胞参数 b 值分别是 8.65Å 和 9.36Å 。由此可见,所有铝多的二八面体粘土矿物中,四面体片都大于八面体片。当两者相互结合时,要进行适当的调整才可取得结构的平衡和稳定。其调整方式除了通过阳离子同形置换改变本身的大小外,还可以随性质不同改变形状,增强键的强度,消除应力以求结构的平衡和稳定。变形的的方式主要有以下几种:

a. 晶体弯曲:由大的晶片包围小的晶片,达到大小不同二种晶片的配合,以求平衡,消除应力。

b. 通过四面体部分颠倒来抵消两种晶片大小的差值,其结果使整个晶层变成了瓦楞纸状起伏的结构。

c. 四面体片和八面体片的畸变:八面体片蕴藏着扩大 b 值的潜在能力。在八面体片中,只有 $2/3$ 的八面体装填着 Al^{3+} ,其余 $1/3$ 是空的。这就存在着不均衡的内力因素,使八面体分化为两种大小:空的大,有阳离子的小。同时由于八面体上下一对阴离子三角反向旋转的结果,使交接面上的六方氧网畸变成复三方网,三对 $\text{O}\text{--O}$ 距离不相同,长短相差可达 $\pm 10\%$ (图1-5A)。

四面体片大于八面体片,常采用相邻两个四面体绕垂直底面的轴相互朝相反方向旋转 α 角来使自己缩小,达到可以与八面体片搭接(图1-5B),此外,四面体片和八面体片还

铝置换，这种置换可以是有序的、部分有序的或者是无序的。

b. 单元层重叠时普遍存在有序—无序现象：层状硅酸盐的单元晶层相互叠置时，常常存在沿一定方向的平移或旋转的现象，各层平移（或旋转）位置不一样，就成无序的层状硅酸盐。如耐火粘土中有沿**b**轴方向作不规则平移的无序高岭石。

c. 混合层结构：混合层结构是由不同粘土矿物单元晶层的相互重叠而形成的一种过渡结构。由这种结构形成的混合层粘土矿物在沉积岩中的分布不仅十分普遍，而且具有重要的地质意义。其中最常见的是蒙皂石晶层与伊利石晶层相互重叠而形成的蒙皂石/伊利石混合层粘土和由蒙皂石与绿泥石晶层相互重叠形成的蒙皂石/绿泥石混合层粘土。它们一般都是在成岩过程中蒙皂石向伊利石（或绿泥石）转化时，蒙皂石晶层局部优先向伊利石（或绿泥石）转化而形成的一种过渡性粘土矿物。由此形成的不同粘土矿物晶层的重叠在绝大多数情况下是无序的或短程有序的，随着这种转化的继续，原来的蒙皂石晶层逐渐减少而新生的伊利石或绿泥石晶层不断增加，直至完全取代。在混合层粘土矿物内，不同晶层可以呈不同比例作无序或短程有序的混合，由此形成的矿物性质和结构特征随着组成晶层的类型、各成员层所占的比例和叠置状态的不同而异。

在某些特殊的地质环境下，也可以形成两种不同粘土矿物晶层按一定的比例作完全有序的重叠，形成如ABABAB……等形式的规则混合层，这种完全有序的混合层粘土在**c**轴方向就形成一种新的结构层，其单元晶层的厚度是AB两种成员层单元间距之和，因此可以作为一种新矿物赋予特殊的名称。在沉积岩中最常见的有蒙皂石与伊利石以1：1比例作有序排列的规则混层——累托石和蒙皂石与绿泥石作1：1比例规则排列的规律混层——柯绿泥石（绿泥间蛭石）。

图1-6分别表示由AB两种晶层组成的八种类型，其中前五种（a—e）是有序混合结构，其新的单元晶层分别为AB、AABB、AAABBB、ABB、AABBB；图中的f为分凝体AAAABBBB；g、h为AB不规则无序混层结构。

除由两种晶层组成的混合层外，还有由两种以上晶层组成的混合层，不过后者比较罕见，分析鉴定也很不容易。

（4）多型

在结晶学上，化学成分相同的物质在不同物理化学条件下形成不同结构的现象称为同质多象，由此形成的晶体称为该成分的同质多象变体，或称多型。对层状结构的粘土矿物来说，单元晶层沿**c**轴方向按不同方式重叠的同质多象变体称为多型，即粘土矿物的多型是一维的狭义多型。其不同方式主要是指平移或旋转，不同多型结构的晶胞可以包含不等数目的单元晶层，层与层的接触关系和键的强度等层间性质不一定相同。多型在粘土矿物中很普遍，高岭石、地开石和珍珠陶土就是大家最熟悉的三个多型矿物。多型不仅在反映矿物成因上有很大作用，在混合层成因研究上也有重要启示。在粘土矿物中，多型研究较详细的是云母、绿泥石、高岭石。图1-7是云母的几种多型。