

# 用于同位素测年的自生伊利石分离纯化流程探索

张彦<sup>1)</sup> 陈文<sup>1,2)</sup> 杨慧宁<sup>1)</sup> PS A

(1)中国地质科学院地质研究所,北京,100037;2)中国科学院地质与地球物理研究所,北京,100029)

**摘要** 沉积岩中自生矿物与碎屑矿物的分离问题是制约沉积岩定年的主要问题之一。本文以浙江和川西地区的粘土矿物为例,介绍了沉积岩中自生伊利石与碎屑矿物的分离过程,具体包括悬浮液的制备过程、高速离心机的条件实验和8个样品的分级实验,确定了较佳的分级参数,并对分级后的各级别进行了X-射线衍射(XRD)分析。X-射线衍射结果表明,随着粒度的减小,各种杂质的含量都在逐渐减少,在小于0.2 μm的粒度中,已检测不出石英、钾长石、钠长石、方解石、白云石等杂质的存在,其中有3个产品的成岩混层含量达到100%,说明本次实验的分离纯化流程是比较成功的。综合考虑粒度和自生伊利石的纯度,一般情况下,以0.1~0.2 μm粒级的产品用于Ar-Ar和K-Ar测年较合适。但在实际进行年龄分析时,一定要先进行XRD和透射电镜分析,只有确定其成岩混层I/S的含量近100%(至少在95%以上)及混层中S的含量小于25%时,才可用于Ar-Ar和K-Ar年龄测定。

**关键词** 自生伊利石 分离纯化 X-射线衍射(XRD) 高速离心机

## The Separation of Authigenic Illite from Detrital Illite in Sedimentary Rock for Ar Isotope Dating

ZHANG Yan<sup>1)</sup> CHEN Wen<sup>1,2)</sup> YANG Huining<sup>1)</sup>

(1) Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;

2) Institute of Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029)

**Abstract** The dating of sedimentary rock has in part been hampered by the problem of complete separation of authigenic illite from detrital illite. Taking the clay minerals of Changxing area in Zhejiang Province as an example, this paper describes the separation procedure of authigenic illite from detrital illite, with all the grain size fractions analyzed by X-ray diffraction (XRD). The result shows that impurities such as quartz, potassium feldspar, albite, calcite and dolomite decrease gradually with the reduction of grain size, and there are no detectable impurities in the <0.2 μm fraction. It is especially striking that the content of mixing I/S in the samples 5-4, 6-3 and 6-4 is 100%, which shows that the separation is relatively successful.

**Key words** authigenic illite separation and purification XRD crystallinity analysis

长期以来,沉积岩的年代测定一直是同位素地质年代学界的一大难题。因为沉积岩中缺乏适合于同位素年龄测定的矿物。除岩性单一的化学沉积物之外,大多数都是多来源的碎屑物质混合物,且在搬运、沉积、成岩及成岩期后等各阶段均有自生矿物产生。可见,沉积岩是一种非单一的、年龄不确定的同位素体系。尽管如此,国内外不少科学家还是尝试用各种方法如U-Pb、Rb-Sr、K-Ar法等传统方法测定沉积岩年代,但结果均不理想。其主要原因之一

还是碎屑矿物与自生矿物的分离问题。本文以浙江和川西地区的粘土矿物为例,介绍了自生伊利石与碎屑伊利石的一般分离过程和各级别的X-射线衍射分析结果。

## 1 对伊利石的定义

“伊利石”一词是Grim(1937)提出的,作为泥质沉积物中粘粒云母的通称。后来在已确认的伊利石中发现了间层矿物,因而它成了一个不太确切的名

本文为国家重点基础研究发展规划(2001CB409807)和国土资源部“同位素测年新方法新技术体系研究”(2000206)资助。

责任编辑:宫月萱。

第一作者:张彦,女,1969年生,助理研究员,在读研究生;E-mail:zhangyan@cags.net.cn。

称。Brown(1961)在其粘土矿物命名体系中把由云母向蛭石和蒙皂石转变的一切矿物总称为水云母,其中包括伊利石。须藤俊男(1974)则把这类矿物总称“云母粘土矿物”。20世纪80年代,Brindley等(1980)进一步建议,伊利石应只用于不具膨胀层的10Å粘土矿物。在原苏联的文献中,与伊利石相当的名词一直是水云母。后来,Bailey(1984)在1982~1983年粘土命名委员会的报告中建议,“伊利石”作为矿物种名称保留,其含义是不膨胀二八面体的,成分类似多硅白云母,每个分子式八面体片负电荷0.2~0.3,层间阳离子空位(或水分子)0.2~0.4,最大层电荷为0.8,代表性分子式为 $K_{0.75}(Al_{1.75}R_{0.25}^{3+})(Si_{3.50}Al_{0.50})O_{10}(OH)_2$ ,其中R离子以Al为主,也可以有少量Mg、Fe代替。随后,Srodon等(1984)将伊利石定义为:不膨胀的、二八面体、铝的、钾质的以粘土粒级(小于4 μm)产出的类云母矿物。

由上述可知,Bailey等(1984)所限定的伊利石范围较窄。实际上,自然界中存在着由蒙皂石到伊利石/蒙皂石间层矿物到云母的矿物演化系列,从成分到结构都具有连续变化的特点。通常所说的水化云母、水云母、伊利石等常带有一定的随意性,它们代表了云母到混层I/S之间的矿物,并且常含一定的膨胀层。

## 2 碎屑伊利石和自生伊利石

伊利石在沉积岩中是分布最广的一种云母类粘土矿物。它的产状极为多样。沉积环境中(包括海相和湖相伊利石)有陆源碎屑及自生成因两种。陆源碎屑相是从别处搬运来的,在泥质岩与砂岩中都可能存在,其中的K与Ar记录着母岩的信息,是测年中最应该也是最难排除的对象。在成岩环境中产生的伊利石(即自生伊利石)包括:蒙皂石的伊利石化、高岭石的伊利石化、长石的伊利石化、砂岩孔洞中伊利石的自生作用等。后一种矿物呈毛发状,大量的研究表明它属1M多型。往往含一定的膨胀层。在砂岩中这四种成因的伊利石都存在,而在泥页岩中,主要是蒙皂石的伊利石化。蒙皂石的伊利石化是一个非常漫长的过程,其中的 $K^+$ 是在成岩过程中逐渐固定下来的,研究表明,当I/S混层中的S含量小于25%时,测得的年龄才有意义。

就目前掌握的资料而言,沉积岩中所谓自生伊利石其实就是含低膨胀层的成岩混层I/S,严格来讲,不能叫做自生伊利石,应该叫做成岩混层I/S。

当混层比% S大于等于10%时,从X-射线衍射参数来看,它与碎屑相的区别是十分明显的;当S等于5%时,需经EG(乙二醇)处理后,二者的X-射线衍射参数才有区别。理论与实践均表明,自生伊利石的粒度比碎屑伊利石粒度要细,因此,可以通过分级来使自生相和碎屑相尽可能分开。

## 3 粘土分级前的样品处理

由于粘土粒度细小,更主要的是粘土表面带有许多负电荷,吸附着阳离子,并由于同号离子相互排斥,颗粒不能顺利地按重力关系沉降,因而在水中长期悬浮。这就为按粒度分选创造了条件。但是,并非所有的样品都能很好地悬浮,这是由于样品中可能含有或多或少的碳酸岩矿物、有机质或铁矿物。有的样品还会出现絮凝现象,这是由于样品中可能含有可溶性岩类矿物。在进行分级前,必须要对它们进行处理。

### 3.1 分散样品

对于能用水泡散的样品,可直接称样15~20 g(对于比较坚硬的岩石需先破碎过100目筛,再称样),然后,在100 mL蒸馏水中浸泡24~48 h,如还未浸散,可用橡皮杵在研钵中研磨,分散后移到烧杯中,加去离子水反复洗涤几次后,根据具体情况进行下面相应的常规处理。

### 3.2 去碳酸岩

沉积岩中常见的碳酸岩矿物有方解石、菱铁矿与白云石(包括铁白云石),对于碳酸岩矿物,可用2%~3%的稀盐酸处理直至无反应,白云石类矿物需在温度低于60℃的水浴上进行加热处理。此外,还可用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)饱和溶液在低于50℃的水浴或电热干燥箱中处理至无反应。国外处理用于测年的伊利石粘土一般使用HAC或HAC和NAAC的缓冲溶液(Dong,2000)。因为粘土中一般都会或多或少地含有碳酸岩矿物,所以粘土在分级前一般都要进行去碳酸岩处理。本次实验中除7号和8号样品用稀盐酸处理外,其他样品均使用EDTA络合处理。

此外,如样品中含有石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )或硬石膏( $CaSO_4$ )等不可溶的盐类矿物,而当其丰度高又与粘土紧密胶结在一起时,也选用EDTA络合方法来处理,否则粘土将无法充分悬浮。

### 3.3 去有机质

当样品中有机质含量较少时,可直接选用双氧

水进行处理。具体操作时,可分次直接加入2%浓度的双氧水直至基本无反应,也有文章(Hyeong, 2000)报道,用双氧水去除有机质时,不能根据现象去判断有机质是否被完全去掉,而要通过化学分析来确定。不过,在实践中,一般都是根据现象来判断的。当样品中的有机质含量较多时,如含油砂岩,需用三氯甲烷进行抽提,之后,少量的有机质可用双氧水进行处理。本次实验中,只有2号样品含有较多的有机质,直接用双氧水处理后,效果不是很好,肉眼看上去仍然有很多碳沫吸附在容器壁上,可能是由于双氧水的量不够(实际上已经加了很多),有机质没有充分反应。也许这样的样品需先进行抽提之后,再用双氧水处理会好一些,因此,在这方面还需进一步探索。

### 3.4 铁矿物及其处理方法

沉积岩中常见的铁矿物有黄铁矿、赤铁矿、针铁矿,与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。当它们处于粘土粒径时,会严重影响粘土分散,一般可用二亚硫酸钠,或柠檬酸钠复合处理(任磊夫,1992)。

### 3.5 絮凝问题的解决

絮凝是粘土分离中较常见的情况,其现象是细小的粘土矿物颗粒聚集在一起迅速地下沉,用超声波也无法分散它们。有以下2种原因:

(1)样品中存在可溶性盐类矿物,常见的有石盐( $\text{NaCl}$ )、钙芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ )和无水芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),它们作为电解质,其阳离子压缩了粘粒的双电层,致使粒间的吸力势能大于斥力势能,不能分散。解决的办法是用蒸馏水反复洗涤,直至悬浮,对于石盐,要完全洗净 $\text{Cl}^-$ 是困难的,而它对Ar-Ar法测年有干扰作用,需应用电渗析的方法加以去除。

(2)一般来讲,粘粒是带负电荷的,可是由于某种原因,粘粒的端面或底面出现了破键,致使 $\text{Al}^{3+}$ 出露,于是带不同电荷的粘粒聚集在一起,出现絮凝现象。解决的办法可以是加少量的六偏磷酸钠,其原理是使粘粒的正电荷反转为负电荷,接着是双电层排斥,粘土得以悬浮。实践中通常采用氨水,如本次实验中的有1号、3号和4号样品经氨水处理后,悬浮性很好。但对其分散机理目前尚不清楚,需要在今后的工作中加强研究。

### 3.6 Na化处理

所谓Na化是指采用一些可溶性的Na盐,如 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 等,通过阳离子交换的方法将膨胀性

粘土矿物层间阳离子,通常是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,有时也有 $\text{K}^+$ ,换成 $\text{Na}^+$ 。这样虽然会使粘土矿物改型,但在自生伊利石分离工作中有时采用这种办法,如Srodon(1997),为了得到不同厚度的构成I/S的基本粒子,就进行这种处理。因为 $\text{Na}^+$ 具有比 $\text{Ca}^{2+}$ 高得多的水化能,Na化处理可以大大促进粘土分散。研究表明,有些样品采取其他措施均无效,而经Na化后则悬浮效果很好。具体操作时,应该选用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 而不宜用 $\text{NaCl}$ ,因为 $\text{Cl}^-$ 对Ar-Ar法测年有干扰作用。实验时的介质温度控制在 $50^\circ\text{C}$ 左右,并常加搅拌,整个交换过程需48h以上。

本次实验的粘土样品在进行分级前都进行了去碳酸岩处理,2号样品中含有有机质,对其进行了去有机质处理,1号、3号和4号样品经去碳酸岩后,悬浮性仍不是很好,用氨水处理后才得以很好地悬浮。

## 4 自生伊利石与碎屑伊利石的分离

目前,自生伊利石与碎屑伊利石的分离通常采用分级来实现。在本次实验中,首先依据Stokes法则,按照颗粒的沉降速度与时间关系表,提取小于 $1\mu\text{m}$ 粒级的产品。然后小于 $1\mu\text{m}$ 的产品通过高速离心机进行更细的分级。

本次分级实验是在中国科学院广州地球化学研究所的高速离心机上进行的,该离心机的型号是Avanti™ 30 Centrifuge,由美国BECKMAN公司生产。为了取得较佳的分级效果,进行了4个条件实验(时间均定为10min,只改变转速):①4000RPM( $r/\text{min}$ ;取其沉淀部分为粒级1);②4000~6000RPM(表示4000r的上层清液再经过6000r的沉淀部分,以下同;为粒级2);③8000~10000RPM(粒级3);④10000~14000RPM(粒级4)。并对这四个粒级的产品进行了透射电镜分析,以检验分级效果。条件实验的透射电镜分析是在华南理工大学进行的,该电镜是由日本电子公司生产,型号为JEM-100CX2。条件实验选择6号样品,因6号样品的悬浮性很好。

由透射电镜结果可知,条件实验的粒级1主要是 $0.5\mu\text{m}$ 的产品;粒级2主要是 $0.3\mu\text{m}$ 的产品;粒级3主要是 $0.2\mu\text{m}$ 的产品;粒级4主要是 $0.1\mu\text{m}$ 的产品。

从粒度结果来看,条件实验的转速选得比较合理,因此,根据需要,确定后面的实验按照下列条件

进行:①4 000 RPM(粒级 1,0.5~1 μm);②4 000~10 000 RPM(粒级 2,0.2~0.5 μm);③10 000~16 000 RPM(粒级 3,0.1~0.2 μm);(4)16 000~20 000 RPM(粒级 4,小于 0.1 μm)。8 个样品的分

级均按照此条件进行,由于 8 个样品的悬浮性不同,组成也不一样,所以有的样品可分成 4 级,而有的样品只能分成 2 级。这 8 个样品的各级别均进行了 X-射线衍射分析(表 1)。

表 1 各级别产品的 X-射线衍射结果  
Table 1 X-ray diffraction result of all grain size fractions

样品号	粒度/μm	K. I /(°Δ2θ)	粘土矿物相对含量/%						蒙皂石混层比/%		非粘土矿物定性分析 Q. K. F. Alb. Cal
			S	I/S	I	K	C	C/S	I/S	C/S	
1-1	0.5~1	0.38	—	—	97	3	—	—	—	—	—
1-2	<0.5	—	—	—	100	—	—	—	—	—	Q. Alb. Cal
2-1	0.5~1	0.36	—	—	100	—	—	—	—	—	—
2-2	<0.5	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
3-1	0.5~1	—	3	69	9	7	2	—	20	—	—
3-2	<0.5	—	1	82	15	2	—	—	20	—	—
4-1	0.5~1	—	4	68	12	8	8	—	20	—	Q. F. F. Alb. Cal
4-2	0.2~0.5	—	3	82	9	2	4	—	20	—	Q. Dol.
4-3	<0.2	—	3	89	6	2	—	—	20	—	—
5-1	0.5~1	—	—	95	—	5	—	—	25	—	—
5-2	0.2~0.5	—	—	98	—	2	—	—	25	—	—
5-3	0.2~0.1	—	99	—	1	—	—	25	—	—	—
5-4	<0.1	—	—	100	—	—	—	—	25	—	—
6-1	0.5~1	—	—	98	—	2	—	—	25	—	—
6-2	0.2~0.5	—	—	99	—	1	—	—	25	—	—
6-3	0.2~0.1	—	—	100	—	—	—	—	25	—	—
6-4	<0.1	—	—	100	—	—	—	—	25	—	—
7-1	0.5~1	—	—	57	31	31	—	—	70/25	—	Q. K. F
7-2	0.2~0.5	—	—	82	8	8	—	—	75/25	—	—
7-3	0.2~0.1	—	—	86	5	5	—	—	70/25	—	—
7-4	<0.1	—	—	93	5	2	—	—	70/25	—	—
8-1	0.5~1	—	—	59	2	32	7	—	65/30	—	Q.
8-2	0.2~0.5	—	—	78	2	20	—	—	65/30	—	—
8-3	0.2~0.1	—	—	94	1	5	—	—	65/30	—	—
8-4	<0.1	—	—	96	1	3	—	—	65/30	—	—

注:K. I-伊利石结晶度指数(当 S≤10%时,引入伊利石结晶度来描述成岩与变质作用逐渐加强的程度;当 K. I>0.42\*(Δ2θ)时,表示伊利石处于成岩带;当 0.25\*(Δ2θ)<K. I<0.42\*(Δ2θ)时,表示伊利石处于近变质带;当 K. I<0.25\*(Δ2θ)时,表示伊利石处于浅变质带,伊利石结晶度的分析一般应选用小于 2 μm 粒级的产品);S-蒙皂石;I/S-伊/蒙混层;I-伊利石;K-高岭石;C-绿泥石;C/S-绿/蒙混层;Q.石英;K. F.钾长石;Alb.钠长石;Cal-方解石;Dol-白云石。

### 5 X-射线衍射结果

X-射线衍射分析是在中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心进行的,所

用仪器的型号是 D/max-2500 和 D/max-rA。另外,表 1 中样品编号需要说明一下。以 1 号、3 号和 6 号样品为例,1-1 和 1-2 分别表示 1 号样品的粒级 1 (0.5~1 μm)、粒级 2(小于 0.5 μm);3-1、3-2 和 3-3

分别表示3号样品粒级1(0.5~1 μm)、粒级2(0.2~0.5 μm)、粒级3(小于0.2 μm);6-1、6-2、6-3、6-4分别表示6号样品的粒级1(0.5~1 μm)、粒级2(0.2~0.5 μm)、粒级3(0.1~0.2 μm)、粒级4(小于0.1 μm)。

由X-射线衍射结果可知,随着粒度的减小,各种杂质的含量如石英、钾长石、钠长石、方解石、白云石以及碎屑伊利石的含量都在逐渐减少,在小于0.2 μm的粒级中,已检测不出石英、钾长石、钠长石、方解石、白云石等杂质的存在,尤其是5号样品的5-4(小于0.1 μm)、6号样品的6-3(0.1~0.2 μm)和6-4(小于0.1 μm),其混层含量达到100%,未检测出任何碎屑物的存在,说明本次实验自生伊利石(即成岩混层 I/S)与碎屑矿物的分离纯化流程是比较成功的,而且其 I/S 混层中 S 的含量为25%,是 K-Ar 和 Ar-Ar 测年的较佳对象;同时也看到碎屑伊利石的含量与样品有关,如6-3(0.1~0.2 μm)中的 I/S 混层含量高达100%,5-3(0.1~0.2 μm)中的 I/S 混层含量达99%,而7-3(0.1~0.2 μm)中 I/S 混层的含量只有86%,对于这样的样品还需进一步研究其组成与结构,探索其分离纯化流程;7号和8号样品均含有两种混层矿物,其中一种的混层比较高,为65%~75%,另一种的混层比较低,为25%~30%,表明其自生伊利石是不同期形成的,用它们作为测年样品,很显然得到的是平均年龄;1号和2号样品的碎屑伊利石含量几乎是100%,没有检测出任何 I/S 混层的存在,而且其粗粒级的结晶度指数分别为0.38°和0.36°,均小于0.42°,至少属于近变质产物(因本次实验的结晶度指数是用小于1 μm的粒级做的,故其实际的结晶度指数要更小,准确的结晶度指数一般应选用小于2 μm的粒级),所以用这两个样品做测年研究不可能得出正确的成岩年龄。

## 6 结论

(1)对于含有粘土矿物的沉积岩样品,经过选择性地去除碳酸盐、有机质、去铁矿物,加分散剂和 Na 化处理后,一般都可以得到悬浮性较好的溶液。

(2)综合考虑时间和转速的因素,由条件实验得出如下较佳参数:在室温(25℃)下,时间设定为10 min,离心机的转速分别为4 000 r/min、4 000~

6 000 r/min、8 000~10 000 r/min 和 10 000~14 000 r/min,相应的产品粒度分别为0.5~1 μm、0.2~0.5 μm、0.1~0.2 μm 和小于0.1 μm。

(3)综合考虑粒度和自生伊利石的纯度,一般情况下,以0.1~0.2 μm 粒级的产品用于 Ar-Ar 和 K-Ar 测年较合适。

(4)在实际进行年龄分析时,对欲用于 Ar-Ar 和 K-Ar 同位素年龄测定的某粒级产品,一定要先进行 XRD 和透射电镜分析,只有确定其成岩混层 I/S 的含量近100%(至少在95%以上)及混层中 S 的含量小于25%时,才可用于 Ar-Ar 和 K-Ar 年龄测定。

**致谢** 本次实验工作得到了中国石油勘探开发研究院实验中心(XRD分析)林西生教授、中国科学院广州地球化学研究所(提供高速离心机)王龙樟博士和华南理工大学(透射电镜分析)吴桐晓博士的帮助,在此一并表示感谢。

## 参考文献

任磊夫. 1992. 粘土矿物与粘土岩. 北京:地质出版社,174~175.  
须藤俊男. 1974. 粘土矿物学. 严寿鹤,刘万,贾克实译. 1981. 北京:地质出版社.

## References

- Bailey S W, Brindley G W, Fanning D S et al. 1984. Comment report of the clay minerals society nomenclature committee for 1982 and 1983. *Clays and Clay Minerals*, 32(3): 239~240.  
Brindley G W, Brown G et al. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Miner. Soc., 450.  
Brown G et al. 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. 2nd, ed. London: Miner. Soc.  
H Dong et al. 2000. Thermal  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  separation of diagenetic from detrital illitic clays in Gulf Coast shales. *Earth and Planetary Science Letters*, 175: 309~325.  
Hyeong K. 2000. The effect of organic matter and the  $\text{H}_2\text{O}_2$  organic-matter-removal method on the  $\delta\text{D}$  of smectite-rich samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(22): 3829~3837.  
Srodon J. 1997. K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite. *Clay and Clay Minerals*, 32: 181~196.  
Ren Leifu. 1992. Clay minerals and clay rock. Beijing: Geological Publishing House, 174~175(in Chinese).  
Xu Tengjunnan. 1974. Clay mineralogy. translated by Yan Shouhe, Liu Wan and Jia Keshi. 1981. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).