中国科学: 地球科学 2011 年 第 41 卷 第 2 期: 169 ~ 180
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

大民屯凹陷古近系高岭石亚族和伊/蒙混层矿物特征与盆地古温度

赵明[①*], 季峻峰[①], 陈振岩[②], 陈小明[①], 崔向东[②], 王延山[②]

① 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093;
② 辽河油田勘探开发研究院, 盘锦 124000
* E-mail: zming412@nju.edu.cn

收稿日期: 2009-09-22; 接受日期: 2010-04-01
国家自然科学基金(批准号: 40772027)资助

摘要 大民屯凹陷隶属于辽河坳陷, 形成于古近纪, 是我国东部著名的含油盆地. 其古近系的泥岩是主要的生油岩层. 笔者运用 X 射线衍射、电子探针、扫描电镜和傅利叶红外光谱等测试手段, 分析了大民屯凹陷古近系泥岩和页岩中高岭石亚族矿物和伊/蒙混层矿物成岩演化的特征, 探讨了大民屯古近系凹陷盆地的埋藏成岩史和生烃门限. 研究表明, 高岭石亚族的矿物在本区可见高岭石和埃洛石. 高岭石呈片状、似蠕虫状; 埃洛石呈长管状, 管子的长短与 Fe 含量密切相关, 管子越长表明 Fe 的含量越低. 高岭石的结晶度(*KC*)为 0.40°2θ, 有序度(*LI*)随着埋藏深度由浅至深, 趋于增高, 即 *LI*=0.03~1.17. 本区深度≤2479 m 的高岭石为无序高岭石, 而深度>2479 m的高岭石则为部分有序高岭石. 在大于2550 m的深度, 可能存在高岭石向地开石转变的趋势, 但由于页岩和泥岩的渗透性和孔隙度较小, 不利于高岭石向地开石转变. 随着埋藏深度的增加, 伊/蒙混层矿物(I/S)由无序向有序发生连续转变. 小于 2550.25 m 为无序的伊/蒙混层矿物(R_0I/S), 其伊利石晶层百分含量(I%)≤50%; ≥2550.25 m 则为有序的伊/蒙混层矿物(R_1I/S), 其伊利石晶层百分含量(I%)一般大于50%~75%. 由伊/蒙混层矿物(I/S)地温计获得大民屯古近系凹陷的古地温梯度为3.37~3.76℃/100 m, 平均值为 3.57℃/100 m, 明显大于现今地温梯度 2.9℃/100 m, 此异常现象为裂陷盆地动力学演化阶段的反映, 并且后期又叠加了地壳抬升引起的剥蚀, 为二者综合作用的结果. 剥蚀厚度约 1000 m. 大民屯凹陷的生油门限约为 2550 m.

关键词
大民屯凹陷
古近系
高岭石
埃洛石
伊/蒙混层地温计
古地温梯度

研究显示, 沉积盆地的埋藏成岩史可通过泥岩和页岩中黏土矿物的特征得到较好地揭示[1~7]. 黏土矿物在成岩过程中, 随着成岩作用的增强, 常发生反应, 如伊/蒙混层矿物中, 新生晶层会不断增多, 有序性增高; 高岭石等矿物结晶度趋于完好, 而这些都属于不可逆的反应, 组成了一递进式的反应系列. 不同的沉积盆地, 由于热动力学条件不一样, 因此在演化过程中, 黏土矿物的成岩反应系列必将呈现出不同

英文引用格式: Zhao M, Ji J F, Chen Z Y, et al. Evolution of kaolinite subgroup minerals and mixed-layer illite/smectite in the Paleogene Damintun Depression in Liaohe Basin of China and its implication for paleotemperature. Sci China Earth Sci, 2011, 54: 73–83, doi: 10.1007/s11430-010-4080-2

的特征.

高岭石亚族矿物和伊/蒙混层矿物是成岩反应系列中的常见矿物. 高岭石亚族矿物为1∶1结构层的二八面体型黏土矿物, 包括了高岭石、地开石、珍珠陶土和埃洛石[8,9]. 其中地开石和珍珠陶土为高岭石的不同多型, 高岭石和地开石分布广泛, 常形成于成岩作用中[10~12]. 高岭石比地开石更为常见. 很多研究表明[13~15]高岭石是高岭石亚族中唯一稳定的矿物, 而地开石、埃洛石和珍珠陶土是亚稳定的矿物. 页岩的研究已证明高岭石亚族矿物的结构和构造上的变化与温度有关[16].

伊/蒙混层矿物(I/S)是沉积盆地埋藏成岩过程中黏土矿物反应的产物. 随着成岩作用的增强, 蒙脱石经过伊/蒙混层矿物(I/S)逐渐向伊利石发生转变, 这种变化过程称为蒙脱石的成岩作用[1,5,7], 也叫蒙脱石的伊利石化[1,5,7]. 随着伊利石化的增强, 伊/蒙混层矿物的结构可由无序态(R_0I/S)转变为有序态(R_1I/S). 根据 Hoffman 和 Hower[1]的模式可获得其转变温度. 因此, 伊/蒙混层矿物作为地温计用于恢复盆地热史, 是较为有效的方法, 目前此方法在国外运用较普遍, 而在国内开展的非常薄弱. 另外, 伊/蒙混层无序至有序的转变温度的相应深度与生油门限相一致, 可探讨有机质的成熟度[5,7]. 由此可见, 研究伊/蒙混层矿物的特征在成岩作用和油气成藏、勘探等方面起着重要的作用.

大民屯凹陷是我国东部著名的含油盆地[17~19], 为了了解大民屯古近系盆地页岩和泥岩中的高岭石亚族矿物的类型及成岩演化特征, 笔者开展了矿物的形态、化学成分及结晶度、有序度等工作, 对高岭石亚族矿物的演化进行了讨论, 并结合伊/蒙混层矿物成岩演化特征, 探讨了盆地古地温、古地温梯度, 以及剥蚀厚度. 本文对大民屯凹陷开展的工作和有关认识, 有的方面在国内的期刊中尚未见有报道, 因而对研究相关的沉积盆地和油田具有一定的借鉴性, 有一定的理论和实际意义.

1 地质背景

大民屯凹陷隶属于辽河坳陷, 位于辽河坳陷的东北部, 四周以断层作为边界. 它形成于新生代, 在构造演化上经历了古近纪的裂陷阶段和新近纪的整体坳陷阶段[18,20]. 凹陷内沉积充填了古近系和新近系地层, 其中古近系地层包括房身泡组(E*f*)、沙河街组四段(Es_4)、沙河街组三段(Es_3)、沙河街组一段(Es_1)和东营组(E*d*), 岩性主要为砂岩和暗色泥岩. 新近系主要包括馆陶组(N*g*)和明化镇组(N*m*)地层, 岩性为砂砾岩、砂砾层夹砂质泥岩和亚黏土层. 以上地层中沙河街组三段与沙河街组一段为不整合接触, 缺失沙河街组二段; 古近系与新近系之间呈角度不整合接触. 这两个不整合接触与构造运动造成的地壳抬升, 遭受剥蚀有关. 大民屯凹陷为一独立的油气生聚单元[20,21], 其古近系沙河街组四段和三段的暗色泥岩是凹陷的主力生油岩[19].

2 样品、样品制备和分析方法

样品: 采集的样品来自于大民屯凹陷钻井中不同深度的岩芯样, 分布于 8 口井(沈 203、沈 80、沈 97、沈 13、沈 166、胜 3、沈 223、沈 150), 岩性属于沙河街组四段和三段的泥岩和页岩. 所处的深度范围为 1443.8~3074 m.

样品制备: 采用 Warr 和 Rice[22]方法, 提取＜2 μm 的黏土, 并制成定向自然风干薄片、乙二醇处理薄片及部分非定向的粉末样品. 另选择代表性样品制备成探针薄片和扫描电镜的岩石样品.

分析方法: 黏土矿物的鉴定和分析在南京大学分析中心的 D/Max~Ra 型 X 射线衍射仪上完成. 样品测试条件为 Cu 靶, 电压 50 kV, 电流 150mA, 步宽 0.02°2θ, 扫描范围 3~40°2θ. 黏土矿物的含量利用衍射峰强度计算方法获得[23], 估算的含量仅为半定量, 并不是一种精确的含量值.

高岭石的化学成分在南京大学"内生金属矿床成矿机制研究"国家重点实验室的 JEOL JXA~8800M 型电子探针仪器上进行的测试. 使用的测试标样为美国国家标准局的矿物标样, 工作条件为: 加速电压 15 kV, 探针电流 10 mA, 束斑直径＜1 μm.

高岭石有序-无序测定的样品是经去除绿泥石处理的非定向粉末样品, 在南京大学分析中心 D/Max~Ra 型 X 射线衍射仪上完成. 测试条件与黏土矿物鉴定测试条件相同.

红外光谱分析在南京大学地球科学与工程学院的 NICOLET6700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)上完成.

高岭石和埃洛石的形态在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的 JSM-6490 型扫描

电镜下观察. 工作条件为: 电压 20 kV, 工作距离 10 mm.

3　分析结果

3.1　黏土矿物反应系列

3.1.1　黏土矿物组合

大民屯凹陷古近系沙河街组三段和四段的黏土矿物组成, 主要为伊/蒙混层(I/S)、高岭石(Ka)、埃洛石(H)、伊利石(I)和绿泥石(Chl)(表 1). 由表 1 可见, 高岭石和伊/蒙混层矿物存在于本区所有样品中, 埃洛石见于深度为 1443.8 m 样品中, 绿泥石在本研究区分布极少, 仅为 0~7.5%. 1443.8~2479 m 深度范围内的黏土矿物组合为: R_0I/S+Ka±I±H±Chl; 2550.25~3074 m 深度范围内的黏土矿物组合为 R_1I/S+Ka±Chl±I, 个别为 R_0I/S +Ka+I +Chl.

根据以上黏土矿物组合类型, 表明本区黏土矿物演化程度不高, 反映出盆地热演化程度较低.

3.1.2　高岭石(Ka)

(1) 高岭石和埃洛石的形态. 扫描电镜下的能谱数据(表 2)显示高岭石成分以 Si 和 Al 为主, 含少量的其他元素. 其形态一般呈不规则的片状(图 1(a), (c), (d))和似蠕虫状(图 1(b)).

在深度为 1443.8 m 的样品中含有埃洛石, 埃洛石显示的能谱成分相似于高岭石(表 2), 但形态为长管状(图 1(e), 而与高岭石相区别.

(2) 高岭石的化学成分. 分布于不同深度的高岭石的电子探针成分分析见表 3. 由各深度的化学成分平均值可见, 主要成分 SiO_2 的含量范围: 45.450%~47.025%, Al_2O_3 的含量范围: 37.190%~38.602%; 其他氧化物含量均小于 1%, 其中 MgO>FeO, CaO>FeO, K_2O>Na_2O. 高岭石成分中各个离子与深度之间未见有明显的相关关系(表 3).

(3) 高岭石结晶度(*KC*). 根据无序粉末样品 X 射线衍射图中(001)衍射峰的半高宽来确定, 单位以°2θ 表示. Bauluz 等[24]要求, 测定高岭石的 *KC*, 样品中须

表 1　大民屯凹陷沙河街组四段、三段部分钻孔黏土矿物组合

取样井号	取样层位	采样深度(m)	岩性特征	黏土矿物组合	相对含量(%)				I/S 中伊利石晶层百分含量(%)
					高岭石(Ka)	伊/蒙混层(I/S)	伊利石(I)	绿泥石(Chl)	
沈 203	Es_4	1443.8	灰黑色泥岩	R_0I/S+Ka+I+H	10	32	58		55
		1545	灰黑色泥岩	R_0I/S+Ka+Chl	53	46		1	50
		1636	灰黑色泥岩	R_0I/S+ Ka	61	39			<50
		1670	灰绿色泥岩	R_0I/S+Ka	49	51			50
沈 80	Es_3	1553.7	暗褐色页岩	R_0I/S+I+Ka	28	59	13		<50
		1611.41	暗褐色页岩	R_0I/S+I+Ka	23	61	16		50
		1756.86	灰绿色页岩	R_0I/S+Ka	19	81			<50
		1859.36	深灰色页岩	R_0I/S+Ka	46	54			50
沈 97	Es_3	1959.7	灰绿色泥岩	R_0I/S+I+Ka	48	31	21		50
		1999	灰黑色页岩	R_0I/S+Ka	48	52			50
		2025	灰黑色页岩	R_0I/S+Ka	43	57			50
沈 13	Es_3	2170	黑色页岩	R_0I/S+Ka	33	67			<50
		2218	深灰色泥岩	R_0I/S+Ka+I+Chl	28	52	15	5	50
沈 166	Es_3	2479	深灰色泥岩	R_0I/S+Ka+I+Chl	42	29	23	6	<50
胜 3	Es_3	2550.25	灰绿色泥岩	R_1I/S+Ka+Chl	67	32		1	>70
沈 223	Es_3	2604	浅灰绿色粉砂质泥岩	R_1I/S+Ka+I	56	11	33		70
沈 150	Es_3	2769.52	灰褐色页岩	R_0I/S+I+Ka+Chl	31.5	27	38	3.5	<50
		2823	灰黑色页岩	R_1I/S+Ka+Chl	55	42		3	>70
		2829.8	深灰色页岩	R_0I/S+ I +Ka+Chl	39	10	49	2	50
		2879.03	深灰色泥岩	R_1I/S+I+Ka+Chl	34.5	17	41	7.5	>50
		3074	深灰色泥岩	R_1I/S+ I+ Ka+Chl	38	3	56	3	70

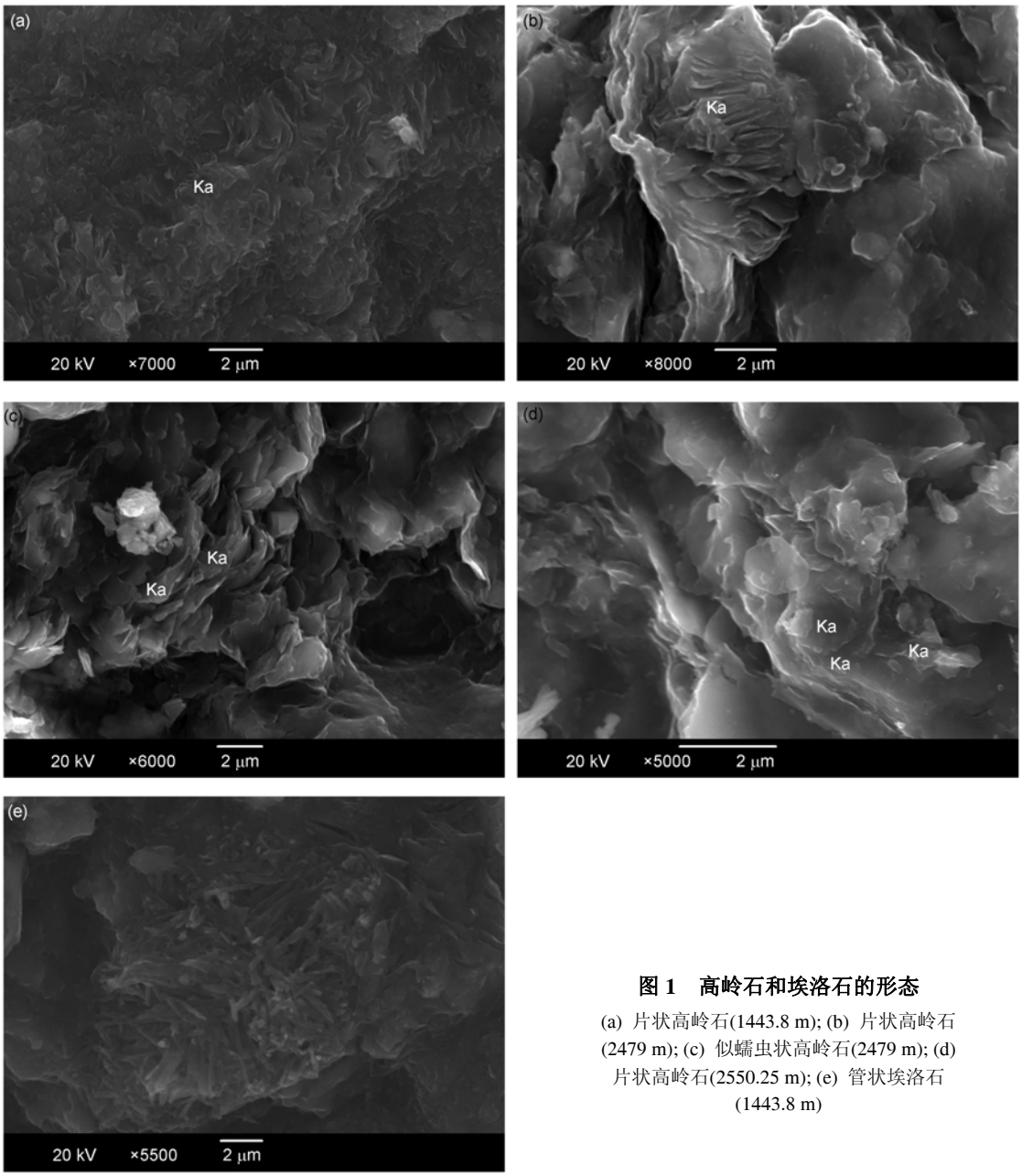

图 1　高岭石和埃洛石的形态

(a) 片状高岭石(1443.8 m); (b) 片状高岭石(2479 m); (c) 似蠕虫状高岭石(2479 m); (d) 片状高岭石(2550.25 m); (e) 管状埃洛石(1443.8 m)

表 2　高岭石和埃洛石的扫描电镜能谱数据

照片编号	矿物	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	Yb_2O_3	RaO	总量
a	Ka(高岭石)	57.91	36.78		3.44	0.94		0.49	0.45				100.01
b	Ka(高岭石)	60.86	32.95	1.67		1.62			0.45	2.45			97.55
c	Ka(高岭石)	58.55	39.72	0.54				0.41	0.54		0.25		99.76
	Ka(高岭石)	61.59	36.13	0.85				0.48				0.94	99.05
d	Ka(高岭石)	57.95	40.19		1.23					0.63			99.37
	Ka(高岭石)	58.31	40.63		0.59					0.48			99.53
	Ka(高岭石)	57.54	35.56		2.55	1.43	0.41		0.49	2.01			97.98
e	埃洛石	56.74	41.19	1.75				0.32					100

表 3　大民屯凹陷高岭石电子探针成分分析(%)[a)]

样品深度(m)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	总量	Si^{4+}	Ti^{4+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}
1443.8	46.529	0.178	38.448	0.042	0	0.566	0.633	0.247	0.326	86.969	3.989	0.011	3.885	0.003	0	0.072	0.058	0.041	0.036
	45.199	0.081	37.772	0.007	0	0.587	0.623	0.31	0.254	84.833	3.972	0.005	3.912	0.001	0	0.077	0.059	0.053	0.028
	45.917	0.2	38.052	0.005	0	0.22	0.138	0.076	0.162	84.77	4.016	0.013	3.923	0	0	0.029	0.013	0.013	0.018
	44.191	0.055	38.874	0.037	0	0.268	0.156	0.038	0.235	83.854	3.916	0.004	4.061	0.003	0	0.035	0.015	0.007	0.027
成分平均值	45.459	0.129	38.287	0.023	0	0.41	0.388	0.168	0.244	85.107	3.973	0.008	3.945	0.002	0	0.053	0.036	0.029	0.027
1756.86	46.927	0.019	38.689	0.024	0	0.104	0.135	0.089	0.545	86.532	4.03	0.002	3.916	0.002	0	0.013	0.012	0.007	0.03
	45.318	0.036	36.36	0	0	0.238	0.266	0.064	0.221	82.503	4.072	0.002	3.851	0	0	0.032	0.026	0.011	0.025
	45.94	0.013	38.612	0	0.007	0.108	0.116	0.041	0.115	84.952	4.005	0.001	3.968	0	0.001	0.014	0.011	0.007	0.013
	44.55	0.313	35.097	0.023	0	1.115	0.144	0.022	0.328	81.592	4.058	0.021	3.768	0.002	0	0.151	0.014	0.004	0.038
成分平均值	45.684	0.095	37.19	0.012	0.002	0.391	0.165	0.054	0.302	83.895	4.041	0.007	3.876	0.001	0.0003	0.053	0.016	0.007	0.027
2025	46.931	0.01	41.392	0	0	0.071	0.098	0.021	0.033	88.556	3.928	0	4.083	0	0	0.009	0.009	0	0.004
	45.049	0	38.124	0	0	0.668	0.413	0.076	0.584	84.914	3.957	0	3.947	0	0	0.087	0.039	0.013	0.065
	46.871	0.068	38.315	0	0	0.494	0.283	0.044	0.682	86.757	4.023	0.004	3.876	0	0	0.063	0.026	0.007	0.075
	47.886	0.106	36.579	0.019	0	0.308	0.461	0.058	0.533	86.383	4.123	0.007	3.712	0.001	0	0.095	0.043	0.01	0.059
成分平均值	46.684	0.046	38.602	0.005	0	0.385	0.314	0.05	0.458	86.652	4.008	0.003	3.904	0.0003	0	0.064	0.029	0.008	0.051
2479	46.386	0.338	35.477	0	0	0.489	0.328	0.129	0.098	83.245	4.129	0.023	3.722	0	0	0.065	0.031	0.022	0.011
	47.664	0.105	40.595	0.018	0	0.079	0.039	0.085	0.83	89.415	3.971	0.007	3.986	0.001	0	0.01	0.003	0.014	0.088
成分平均值	47.025	0.222	38.036	0.009	0	0.284	0.183	0.107	0.464	86.33	4.05	0.015	3.854	0.0005	0	0.037	0.017	0.018	0.05

a) 阳离子数以氧原子数为 14 作为基准计算

不含绿泥石和埃洛石. 为了加以比较, 对(002)衍射峰的半高宽同时进行了测定. 4 个代表不同深度的样品测量的结果显示在表 4 和图 2, 3 中, 高岭石(001)衍射峰测定的结晶度无变化, KC=0.40°2θ; 而(002)衍射峰测定的结晶度, KC=0.42°~0.20°2θ, 随着埋藏深度由浅至深, KC 值趋于减小. (001)与(002)测定的结 KC 不相同, 显示结构存在不均匀性.

(4) 高岭石有序度(LI). 根据非定向的黏土矿物 X 射线衍射图(图 2), 测得 131 和$1\bar{3}1$峰的强度, 及二者之间的谷值, 由下面公式[24]计算得到:

$$LI=(1/2(k_1+k_2)-k)/(1/3(k_1+k_2+k)),$$

$k_1=I131$, $k_2=I1\bar{3}1$, $k=k_1$ 与 k_2 之间的谷值. 由以上 4 个样品的计算, 获得本区高岭石 LI 为 0.03~1.17(表 4).

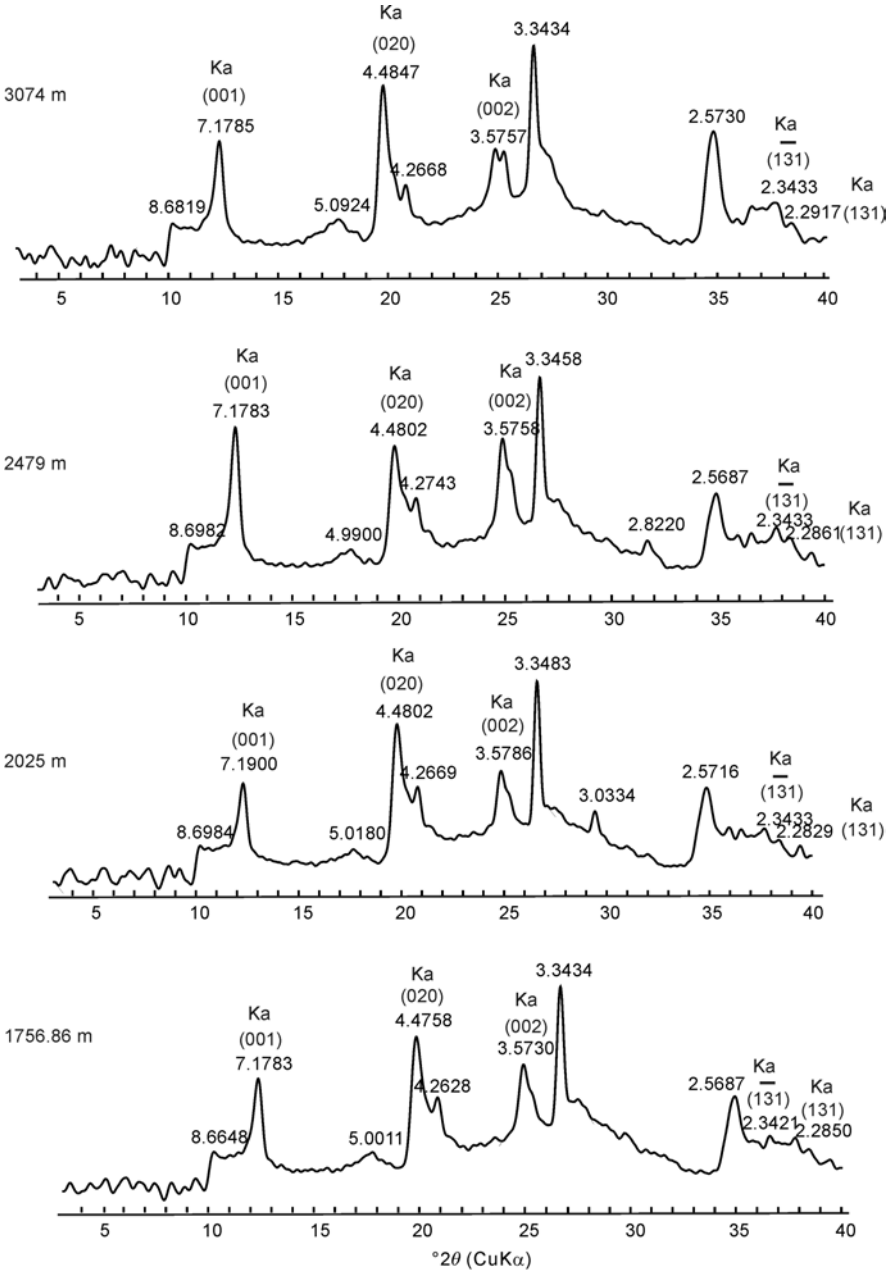

图 2　大民屯凹陷中高岭石粉晶 X 射线衍射图

表 4　大民屯凹陷中高岭石矿物的结晶度(*KC*)和有序度(*LI*)

取样井号	样品深度(m)	高岭石结晶度(*KC*) (001)衍射峰(°2θ)	高岭石结晶度(*KC*) (002)衍射峰(°2θ)	高岭石有序度(*LI*)
沈 80	1756.86	0.40	0.42	0.03
沈 97	2025	0.40	0.40	0.11
沈 166	2479	0.40	0.28	0.23
沈 150	3074	0.40	0.20	1.17

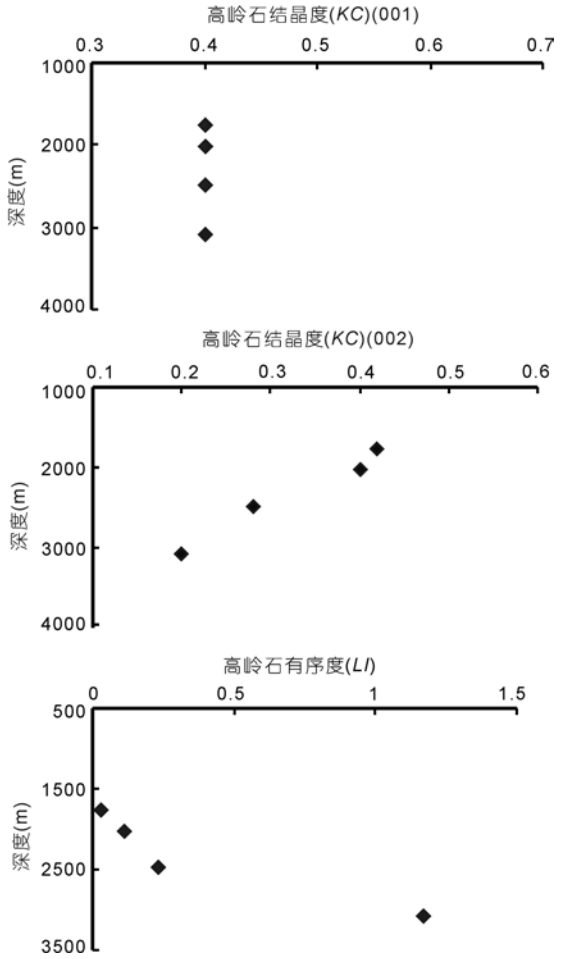

图 3　高岭石结晶度、有序度与深度的关系

Cases 等[25]认为高岭石的 *LI* 对无序的高岭石是较为敏感的. *LI*<0.7, 为无序; *LI*=0.7~<1.2, 为部分有序; *LI*=1.2, 为有序[24]. 由表 4 可见, 本区深度≤2479 m 的高岭石为无序高岭石, 而深度>2479 m 的高岭石则为部分有序高岭石. 图 3 显示, 随深度加大, *LI* 趋于增大, 即有序性随深度增大而增大.

3.1.3　伊/蒙混层(I/S)

经乙二醇处理的样品的 X 射线衍射图与自然风干样品的 X 射线衍射图比较, 根据衍射峰的°2θ值和 *d* 值, 可确定出伊/蒙混层矿物, 以及有序~无序类型[7]. 对本研究区来说, <2550.25 m 深度的样品, 为无序的伊/蒙混层矿物(R_0I/S)(图 4, 表 1), 而在≥2550.25 m 的样品中一般为有序的伊/蒙混层矿物(R_1I/S)(图 4、表 1), 有 2 个样品例外, 可能与局部存在温压异常, 使演化滞后.

在伊/蒙混层矿物中(表 1), 当深度<2550.25 m 时, 无序伊/蒙混层(R_0I/S)中的伊利石晶层百分含量(I%)一般≤50%; 当深度≥2550.25 m 时, 除去例外的两个含有无序伊/蒙混层的样品, 有序伊/蒙混层(R_1I/S)中的伊利石晶层百分含量(I%)为>50%~75%. 伊利石晶层含量的总趋势随深度增大而增大(表 1).

3.2　伊/蒙混层矿物地温计

运用 Hoffman 和 Hower[1]的模式, 即伊/蒙混层矿物由无序(*R*=0)到有序(*R*=1)的转变, 其转变温度为 100~110℃. 大民屯凹陷盆地中伊/蒙混层矿物由无序到有序转变的相应深度为 2550.25 m. 根据蒙脱石的转化阶段与成岩阶段有确定的相关性[26~28], 可将大民屯古近系凹陷盆地的成岩阶段划分为: 含无序伊/蒙混层矿物为中级成岩阶段, 深度<2550.25 m, 其温度<100~110℃; 含有序伊/蒙混层矿物为高级成岩阶段, 深度≥2550.25 m, 其温度≥100~110℃.

伊/蒙混层矿物由无序到有序的转变温度, 也是含油盆地中的"生油窗"温度[5], 因此, 蒙脱石的伊利石化程度可用以探讨有机质的成熟阶段[1,29~31]. 本区<2550.25 m 为有机质不成熟阶段, ≥2550.25 m 为有机质成熟阶段. 由此, 获得大民屯凹陷的生烃门限约为 2550 m. 前人用磷灰石裂变径迹方法获得的大民屯凹陷生烃门限为 2250~2500 m[17,18,32], 两种方法获得的结果较为接近.

根据伊/蒙混层矿物无序至有序的转变温度为 100~110℃, 其深度为 2550.25 m, 以年平均地表温度为 14℃计算, 获得大民屯凹陷盆地的古地温梯度为

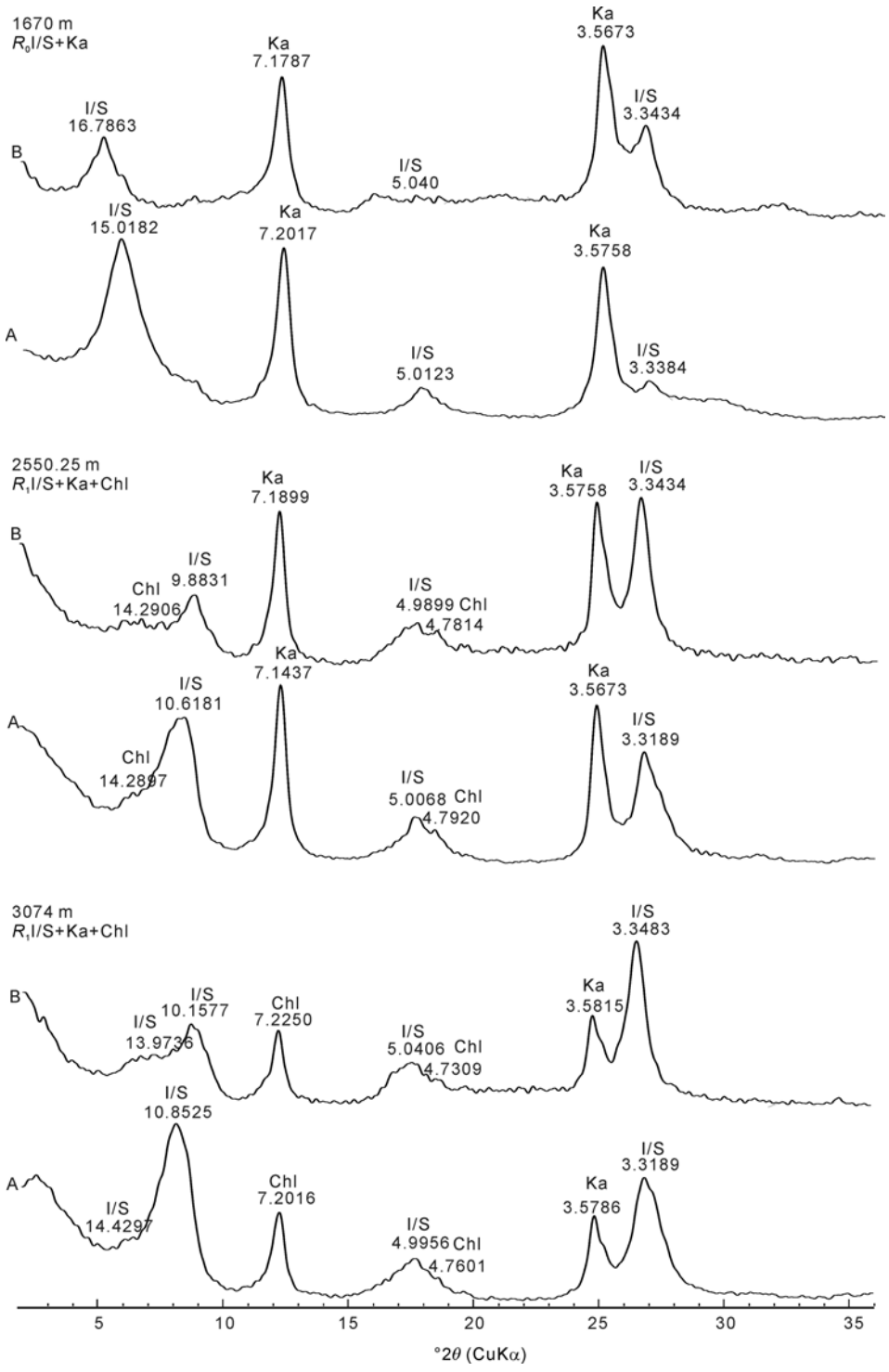

图 4　X 射线衍射图

A, 自然风干样品; B, 乙二醇处理样品

3.37~3.76℃/100 m, 平均值为 3.57℃/100 m.

4 讨论

4.1 埃洛石

埃洛石常出现于风化岩石和土壤中, 以及各种岩石类型的蚀变条件下[33], 也可见于一定的深度[34]. 大民屯凹陷的埃洛石出现在深度为 1443.8 m 的岩芯中.

埃洛石除了含有较高的层间水外, 与高岭石有着相同的理论化学成分[35,36], 即 $Al_2Si_2O_5(OH)_4\cdot nH_2O$. 利用 X 射线衍射分析(XRD)区分出高岭石与埃洛石是很困难的, 二者的区分主要依靠其形态特征[37]. 高岭石呈板状, 而埃洛石呈圆筒状、管状. 管状是埃洛石的典型形态, 管子可以长而薄, 也可以短而粗[38~48]. 埃洛石的形态受 Fe 含量的制约已得到证明[33,37,43~48], 即随着 Fe 含量的增加, 管子的长度逐渐变短[33,45]. 大民屯凹陷的埃洛石在扫描电镜下呈长管状(图 1(e)), 显示 Fe 含量较低.

管状埃洛石一般认为是由长石、云母溶解晶出的[49]. Robertson 和 Eggleton[39]提出一种模式: 由高岭石蚀变而形成了埃洛石, 其埃洛石的形态在扫描电镜下表现为板状卷曲和表面呈延绵起伏状[39]. 大民屯凹陷的埃洛石未观察到板状卷曲的形态, 应为长石、云母溶解沉淀形成.

4.2 高岭石的地开石化

Fialips 等[50]研究了高岭石和地开石的稳定性后提出高温和(或)高压下不可能出现高岭石多型矿物. 并修正了地开石多型相对于高岭石多型, 为亚稳定的说法. 沉积盆地的研究表明, 高岭石在一定的深度和温度条件下可向地开石转变[51,52], 并且这种转变是连续性的. 在埋藏深度增加的成岩过程中, 随着高岭石晶体的有序化程度的增强, 逐渐被地开石所取代[12,53]. 高岭石稳定于相对较低温度的条件下, 而地开石则稳定于相对较高温度的条件下.

区分沉积盆地中的高岭石与地开石, 单独利用 XRD 方法不能进行有效鉴定. 而采用傅里叶红外光谱(FTIR)方法可以区分二者[54,55], 即: 高岭石的 OH 伸展带范围为 3690, 3668, 3652 和 3621 cm^{-1}; 而地开石则为 3710, 3655 和 3620 cm^{-1}.

大民屯凹陷的高岭石样品经过 FTIR 测试后, 未发现有地开石. 根据 Ehrenberg 等[56]和 McAulay 等[57,58]对砂岩储集层的研究, 高岭石向地开石开始转变的温度为 80℃, 高峰期为 100~130℃. 大民屯凹陷页岩和泥岩中的高岭石, 当温度≥100~110℃时, 未见地开石出现, 这可能与水/岩比率有关[59]. 据资料[60,61]显示, 岩石中的孔隙度和渗透率的增强有利于高岭石的地开石化. 因此, 在相同较高温度下, 由于页岩和泥岩的孔隙度和渗透率远不及砂岩, 砂岩中可见到地开石, 而在大民屯凹陷的页岩和泥岩中则未见到地开石.

4.3 古地温梯度与现今地温梯度

前人根据磷灰石裂变径迹方法[32]获得大民屯凹陷古近系古地温梯度为 3.6~4.07℃/100 m, 平均为 3.84℃/100 m; 根据伊/蒙混层地温计获得的古地温梯度为 3.37~3.76℃/100 m, 平均为 3.57℃/100 m. 二者的平均古地温梯度相差 0.27℃/100 m, 前种方法获得的古地温梯度稍大于伊/蒙混层地温计获得的古地温梯度(表 5). 资料[17]表明, 大民屯凹陷的现今地温梯度的平均值为 2.9℃/100 m, 显示大民屯的现今地温梯度与古地温梯度不吻合, 并且后者明显大于前者. 这可能由以下两个因素所造成:

(1) 裂陷盆地的动力学演化模式[6,7,62~64]显示裂陷期间的温度梯度大于裂陷后的温度梯度. 大民屯凹陷在古近纪时期正处于拉张裂陷阶段, 从而导致岩石圈拉伸、减薄, 软流圈上隆, 造成盆地具有过高的古热力场.

(2) 据区域地质资料[18], 大民屯凹陷在沙河街组

表 5 大民屯凹陷古近系古地温梯度与现今地温梯度

埋藏深度(m)	古温度范围(℃)	现今温度(℃)[17]	古地温梯度(℃/100 m)				现今地温梯度[17] (℃/100 m)
			伊/蒙混层地温计		磷灰石裂变径迹[32]		
			温度梯度范围	平均值	温度梯度范围	平均值	平均值
1443.8~<2550.25	<100~110	<74					
2550.25	100~110	74	3.37~3.76	3.57	3.6~4.07	3.84	2.9
>2550.25~3074	>100~110	>74					

三段沉积末期和渐新世晚期, 分别受到区域应力场的影响, 曾经历了两次地壳的抬升和剥蚀. 由表 5 可计算出古近系大民屯凹陷被剥蚀的厚度为 898~1243 m. 恢复剥蚀前本工作区的样品所处的深度范围应为 2342~4317 m.

因此, 大民屯凹陷在裂陷期间的古地温梯度大于现今地温梯度的现象应为盆地动力学演化阶段的反映和地壳抬升遭受剥蚀二者共同作用的结果.

5 结论

(1) 本区观察到的高岭石亚族矿物有高岭石和埃洛石. 埃洛石存在的深度可至 1000 多米, 其形态呈长管状, 表明 Fe 含量较低, 由长石、云母等溶解沉淀形成.

(2) 大民屯凹陷古近系的高岭石呈不规则片状和似蠕虫状; 化学成分中的各个离子与深度之间不具有相关性; 高岭石的结晶度(*KC*)为 0.40°2θ, 其有序性(*LI*)随深度增大, 由无序变成部分有序. 在高岭石的演化阶段未出现地开石, 与其岩性有关. 页岩和泥岩的孔隙度和渗透率较低, 因而不利于高岭石向地开石转化.

(3) 本区无序伊/蒙混层矿物(R_0I/S)分布的深度<2550.25 m, 其伊利石晶层百分含量(I%)≤50%; 有序伊/蒙混层矿物(R_1I/S)分布的深度≥2550.25 m, 其伊利石晶层百分含量(I%)>50%~75%.

(4) 由伊/蒙混层温度计获得大民屯凹陷古近系古地温梯度为 3.37~3.76℃/100 m, 平均为 3.57℃/100 m. 生油门限约 2550 m. 大民屯凹陷的古地温梯度大于现今地温梯度, 是盆地动力学演化阶段的反映和地壳抬升引起剥蚀二者综合作用叠加的结果. 剥蚀厚度约 1000 m.

致谢 审稿专家提出宝贵意见, 叶宇达老师为样品测试付出辛劳, 吴昌志副教授为样品采集做出贡献, 在此一并致谢.

参考文献

1 Hoffman J, Hower J. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust-faulted disturbed belt of Montana, U.S.A. In: Schoole P A, et al., eds. Aspects of Diagenesis. SEPM Spec, 1979, 26: 55–79
2 Cathelineau M, Nieva D A. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. Clay Miner, 1988, 23: 471–485
3 Harvey C C, Browne P R L. Mixed-layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field. New Zealand. Clay Clay Min, 1991, 39: 614–621
4 Kirsten L P, Mcdowell S D. Illite/smectite geothermometry of the Proterozoic Oronto Group, midcontinent rift system. Clays Clay Miner, 1993, 41: 134–147
5 Pollastro R M. Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon bearing rocks of Miocene to Mississippian age. Clays Clay Miner, 1993, 41: 119–133
6 赵明, 陈小明, 季峻峰, 等. 山东济阳坳陷古近系原型盆地中绿泥石的成分演化特征及其盆地古地温梯度. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37: 1141–1149
7 赵明, 陈小明, 季峻峰, 等. 山东昌潍盆地古近系原型盆地粘土矿物的成岩演化与古地温. 岩石学报, 2006, 22: 2195–2204
8 Churchman G J, Carr R M. Stability fields of hydration states of a halloysite. Amer Mineralogist, 1972, 57: 914–923
9 Joussein E, Petit S, Churchman J, et al. Halloysite clay minerals——A review. Clay Miner, 2005, 40: 383–426
10 Murray H H. Kaolin minerals: their genesis and occurrences. In: Bailey S W, ed. Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). Reviews in Mineralogy, 19. Washington D C: Miner Soc Amer, 1988. 67–89
11 Ruiz Cruz M D, Moreno Real L. Diagenetic kaolinite/dickite (Betic Cordilleras, Spain). Clays Clay Miner, 1993, 41: 570–579
12 Beaufort D, Cassagnabère A, Petit S, et al. Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. Clay Miner, 1998, 33: 297–316
13 Anovitz L M, Perkins D, Essene E J. Metastability in near-surface rocks in the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Clays Clay Miner, 1991, 39: 225–233
14 de Ligny D, Navrotsky A. Energetics of kaolin polymorphs. Amer Miner, 1999, 84: 506–516
15 Fialips C I, Navrotsky A, Petit S. Crystal properties and energetics of synthetic kaolinite. Amer Miner, 2001, 86: 304–311
16 Ruiz Cruz M D, Reyes E. Kaolinite and dickite formation during shale diagenesis: Isotopic data. Appl Geochem, 1998, 13: 95–104
17 姜建群, 李军, 史建南, 等. 大民屯凹陷古今地温场特征及其成藏意义. 沉积学报, 2004, 22: 541–546

18 陈振岩, 陈永成, 郭彦民, 等. 大民屯凹陷精细勘探实践与认识. 北京: 石油工业出版社, 2007. 3–19
19 史彦尧, 谢庆宾, 彭仕宓, 等. 大民屯凹陷沙四段层序地层学研究. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007, 22: 14–18
20 史建南, 姜建群, 路成刚, 等. 辽河盆地大民屯凹陷异常压力特征和成因及勘探意义. 海洋石油, 2004, 24: 19–24
21 谢文彦, 姜建群, 史建南. 大民屯凹陷压力声演化及其成藏意义. 石油学报, 2004, 25: 48–52
22 Warr L N, Rice A H N. Inter laboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. J Metamorph Geol, 1994, 2: 141–152
23 Biscaye P E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. Geol Soc Amer Bull, 1965, 6: 803–831
24 Bauluz B, Mayayo M J, Yuste A, et al. Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): Analysis by XRD, SEM and TEM. Clay Miner, 2008, 43: 459–475
25 Cases J M, Lièтard O, Yvon J, et al. Etude des propiétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonneés. Bull Miner, 1982, 105: 439–455
26 Kemp S J, Merriman R J, Bouch J E. Clay mineral reaction progress-the maturity and burial history of the Lias Group of England and Wales. Clay Min, 2005, 40: 43–61
27 赵杏媛. 粘土矿物的转变讨论沉积成岩到变质过程中的阶段划分. 沉积学报, 1990, 8: 67–73
28 刘林玉, 柳益群, 陈刚. 吐鲁番坳陷中-上侏罗统碎屑岩中的自生粘土矿物特征及其成岩意义. 岩石学报, 1998, 14: 258–268
29 Waples D W. Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin′s method to petroleum exploration. AAPG Bull, 1980, 64: 916–926
30 Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. AAPG Bull, 1981, 64: 5–25
31 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 539
32 史建南, 姜建群. 应用磷灰石裂变径迹研究大民屯凹陷的古地温. 大庆石油地质与开发, 2003, 22: 18–21
33 Lee S Y, Gilkes R J. Groundwater geochemistry and composition of hardpans in southwestern Australian regolith. Geoderma, 2005, 126: 59–84
34 Sieffermann G, Millot G. L'halloysite des sols jeunes sur basaltes récents du centre Cameroun. Bulletin du Groupe Français des Argiles, 1968, 20: 25–38
35 Bailey S.W. Structures of layer silicates. In: Brindley G W, Brown G, eds. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. London: Mineralogical Society, 1980. 1–123
36 Churchman G J, Carr R M. The definition and nomenclature of halloysites. Clays Clay Miner, 1975, 23: 382–388
37 Hart R D, Gilkes R J, Siradz S. et al. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia. Clays Clay Miner, 2002, 50: 198–207
38 Noro H. Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki city, Aichi prefecture, Central Japan. Clay Miner, 1986, 21: 401–415
39 Robertson I D M, Eggleton R A. Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and plagioclase-derived kaolinite to halloysite. Clays Clay Miner, 1991, 39: 113–126
40 Noro H, Yamada K, Suzuki K. An application of electron probe microanalysis for clay minerals (in Japanese). Kobutsugaku Zasshi, 1981, 15: 42–54
41 Churchman G J, Davy T J, Aylmore L A G, et al. Characteristics of fine pores in some halloysites. Clay Miner, 1995, 30: 89–98
42 Adamo P, Violante P, Wilson M J. Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (southern Italy). Geoderma, 2001, 99: 295–316
43 Carson C D, Kunze G W. New occurrences of tabular halloysite. Soil Sci Soc Amer Proc, 1970, 34: 538–540
44 Ross G J, Kodama H, Wang C, et al. Halloysite from a strongly weathered soil at mont Jacques Cartier, Quebec. Soil Sci Soc Amer J, 1983, 47: 327–332
45 Churchman G J, Theng B K G. Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation. Clay Miner, 1984, 19: 161–175
46 Saigusa M, Shoji S, Kato T. Origin and nature of halloysite in ando soils from Towada tephra, Japan. Geoderma, 1978, 20: 115–129
47 Singh B, Gilkes R J. An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite. Clays Clay Miner, 1992, 40: 212–229
48 Eggleton R A, Tilley D B. Hisingerite: A ferric kaolin mineral with curved morphology. Clays Clay Miner, 1998, 46: 400–413
49 Dixon J B. Kaolin and serpentine group minerals. In: Dixon J B, Weed S B, eds. Minerals in Soil Environments, 2nd edition. Madison: Soil Science Society of America. 1989. 467–526
50 Fialips C I, Majzlan J, Beaufort D, et al. New thermochemical evidence on the stability of dickite vs. kaolinite. Amer Mineral, 2003, 88: 837–845

51 Lanson B, Beaufort D, Berger G, et al. Illitization of diagenetic kaolinite-to dickite conversion series: Late-stage diagenesis of the Lower Permian Rotliegend sandstone reservoir, offshore of the Netherlands. J Sediment Res, 1996, 66: 501–518
52 Lanson B, Beaufort D, Berger G, et al. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: A review. Clay Miner, 2002, 37: 1–22
53 Shutov V D, Aleksandrova A V, Losievskaya S A. Genetic interpretation of the polytypism of the kaolinite group in sedimentary rocks. Sedimentology, 1970, 15: 69–82
54 Brindley G W, Chih-Chun Kao, Harrison J L, et al. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. Clays Clay Miner, 1986, 34: 239–249
55 Beaufort D, Cassagnabere A, Petit S, et al. Kaolinite to dickite reaction in sandstone reservoirs. Clay Miner, 1998, 33: 297–316
56 Ehrenberg S N, Aagaard P, Wilson M J, et al. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian Continental shelf. Clay Miner, 1993, 28: 325–352
57 McAulay G E, Burley S D, Johnes L H. Silicate mineral authigenesis in the Hutton and NW Hutton fields: Implications for sub-surface porosity development. In: Parker J R, ed. Petroleum Geology of Northwest Europe. London: Geol Soc, 1993. 1377–1394
58 McAulay G E, Burley S D, Fallick A E, et al. Palaeohydrodynamic fluid flow regimes during diagenesis of the Brent Group in the Hutton-NW Hutton reservoirs: constraints from oxygen isotope studies of authigenic kaolin and reverse flexural modelling. Clay Miner, 1994, 29: 609–626
59 Whitney G. Role of water in the smectite-to-illite reaction. Clays Clay Miner, 1990, 38: 343–350
60 Cassan J P, Lucas J. La diagenèse des grès argileux d'Hassi-Messaoud (Sahara): Silicification et dickitisation. Bulletin Service Carte Géologie Alsace Lorraine, 1966, 19: 241–253
61 Zimmerle W, Rösch H. Petrogenetic significance of dickite in European sedimentary rocks. Zentralblatt Geol Palaontol, 1991, 1: 1175–1196
62 McKenzie D P. Some remarks on the development of sedimentary basins. Earth Planet Sci Lett, 1978, 40: 25–32
63 Zhou Y S, Little R. Numerical simulation of the thermal maturation, oil generation and migration in the Songliao Basin, Northeastern China. Mar Petrol Geol, 1999, 16: 771–792
64 Xie X N, Jiao J J, Tang Z H, et al. Evolution of abnormally low pressure and its implications for the hydrocarbon system in the southeast uplift zone of Songliao basin, China. AAPG Bull, 2003, 87: 99–119