

文章编号: 1009-3850(2000)03-0071-06

碳酸盐矿物的阴极发光性与微量元素的关系

刘 洁¹, 皇甫红英²

(1. 成都理工学院, 四川 成都 610059; 2. 中国新星石油公司西北石油局, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 碳酸盐矿物的阴极发光特征与其成分有关。笔者用阴极发光与电子探针微区分析法对砂岩中碳酸盐矿物进行测试分析, 其结果表明碳酸盐矿物的阴极发光与微量元素含量有如下规律: ①碳酸盐矿物在铁含量高于猝灭下限或锰含量低于激活下限时, 不具有阴极发光性; ②铁的猝灭下限约为 0.04 mol , 锰的激活下限为小于 $7 \times 10^{-5} \text{ mol}$; ③铁/锰比值越高, 越不利于碳酸盐矿物阴极发光; 但是铁/锰比值小于1的碳酸盐一定具有阴极发光; ④铁或锰二者之一含量很少时不利于碳酸盐矿物的阴极发光。

关键词: 阴极发光; 微量元素; 铁/锰比值; 碳酸盐矿物

中图分类号: P528.6

文献标识码: A

The cathodoluminescence and trace elements in carbonate minerals

LIU Jie¹, HUANGFU Hong-ying²

1. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. Northwest China Bureau of Petroleum, Urumqi 830011, Xinjiang, China

Abstract: Variations in the cathodoluminescent properties of the carbonate minerals in reservoir sandstones are usually attributed to differing properties of manganese as the most important activator, and iron as the main inhibitor of luminescence. The results of research on the cathodoluminescence and microprobe analysis in this study led to the following conclusions. (1) The cathodoluminescence will get dark when the carbonate minerals contain FeCO_3 more than 0.04 mol , or MnCO_3 less than $7 \times 10^{-5} \text{ mol}$. (2) The higher the ratios of FeCO_3 to MnCO_3 , the weaker the cathodoluminescence of the carbonate minerals. (3) The carbonate

minerals must be cathodoluminescent when the ratios of FeCO_3 to MnCO_3 are less than 1.

(4) The cathodoluminescence tend to disappear when the iron or manganese contents approximate to zero.

Key words: cathodoluminescence; trace element; iron and manganese content; carbonate mineral

碳酸盐矿物是砂岩中的常见成分之一, 主要以胶结物、生物碎屑、内碎屑, 或陆源碎屑等形式存在。而砂岩中的碳酸盐矿物(尤其是前二者)对于研究砂岩的成岩作用有着极其重要的意义, 其阴极发光特征反映了碳酸盐矿物的成分特征, 所以经常被用来区分碎屑岩的成岩作用阶段, 判断胶结物的形成期次^[1-5], 研究岩石各成岩阶段流体的成分特征; 还被用来识别古生物壳的蚀变程度; 以及用来区分碳酸盐矿物是岩浆成因还是沉积成因^[5]。然而, 碳酸盐矿物的阴极发光性与其中所含的几种特定元素有十分密切的关系, 尤其是铁和锰对碳酸盐的阴极发光性起着至关重要的作用: 铁是碳酸盐矿物阴极发光的猝灭剂, 而锰是活化剂^[1-7], 已为人所共知, 但对于阴极发光性与微量元素(主要是铁锰)的定量关系问题, 前人曾有不少报道, 但一般都没有统一的观点和十分全面的数据统计。根据不同学者研究的结果, 锰作为阴极发光的激活剂, 其能激活阴极发光的最低含量下限也各不相同(表 1), 为了便于对比, 笔者将 Mn 元素的质量分数($\mu\text{g/g}$)换算成摩尔百分数。并且, 根据以往的报道, 没有发现铁、锰含量为零时碳酸盐矿物的阴极发光情况。

表 1 激活碳酸盐矿物以及发光所需 Mn 的下限

Table 1 The lower contents of the activator Mn from different data sources

研究者	Meyers (1974)	Fairchild (1983)	Frank et al. (1982)	Grover & Read (1983)	Pierson (1981)	Richter & Zinkev Nagel (1981)	Ten Have T & W. Heijnen (1985)	黄思静 (1992)	本文 (1999)
Mn 含量下限 ($\mu\text{g/g}$)	1000	350	270	130	85	20~35	16~30	20	—
MnCO_3 (10^{-2}mol)	0.182	0.064	0.049	0.024	0.015	0.004~0.006	0.003~0.005	0.004	≤ 0.007
Fe、Mn 检测方法	—	电子探针	电子探针	—	原子吸收光谱	原子吸收光谱	原子吸收光谱	原子吸收光谱	电子探针

注: 由于其它成分含量不定, MnCO_3 摩尔百分数全部按在 CaCO_3 中计算

1 阴极发光特征分析

1.1 样品选取和结果处理

阴极发光分析样品选取的是某区含钙质胶结物的砂岩, 主要用于碳酸盐的阴极发光分析, 以确定其成岩阶段。为了验证碳酸盐的阴极发光原因和确定发光矿物的种类, 我们选取了其中具代表性的 49 个点进行电子探针分析, 其中包括菱铁矿、方解石、白云石、棘皮动物壳和腕足动物壳。样品的阴极发光强度从不发光到强的阴极发光, 强度为 1~8(表 2); 样品铁、锰含量为 FeCO_3 和 MnCO_3 的摩尔百分数。其变化范围分别为 $(0\sim 76)\times 10^{-2}\text{mol}$ 和 $(0\sim 15.861)\times 10^{-2}\text{mol}$, 样品具有代表意义。

表2 碳酸盐阴极发光与电子探针分析结果(10^{-2} mol)Table 2 The results of the cathodoluminescence and microprobe analysis for carbonate minerals (10^{-2} mol)

点号	产状 ^①	矿物 ^②	发光强度 ^③	MgCO ₃	CaCO ₃	FeCO ₃ /MnCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	点号	产状	矿物	发光强度	MgCO ₃	CaCO ₃	FeCO ₃ /MnCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃
9	胶结物	方解石	1	0.247	95.880	—	0.000	2.216	25	胶结物	方解石	8	0.730	93.463	0.452	3.792	1.714
42	胶结物	方解石	1	0.596	96.267	2.625	0.804	2.111	30	胶结物	方解石	8	0.703	93.391	0.787	3.139	2.471
8	胶结物	方解石	1	0.709	96.687	20.231	0.115	2.329	1	菱形胶结物	白云石	1	25.431	55.567	15.441	1.140	16.606
23	胶结物	方解石	1	1.749	91.558	26.218	0.182	4.760	17	生物壳	白云石	1	26.117	57.932	12.517	1.146	14.342
21	生物壳	方解石	2	1.405	97.945	1.408	0.075	0.106	18	生物壳	白云石	1	22.209	56.965	7.644	2.389	18.263
43	胶结物	方解石	4	1.864	94.798	16.922	0.111	1.872	19	胶结物	白云石	1	28.143	55.379	6.757	2.004	13.544
36	生物壳	方解石	6	0.509	98.317	26.069	0.007	0.181	20	胶结物	白云石	1	26.622	56.515	11.535	1.285	14.819
39	生物碎片	方解石	6	1.378	96.933	5.826	0.070	0.406	5	胶结物	白云石	1	25.270	56.126	6.944	2.229	15.480
7	胶结物	方解石	6	1.752	94.455	6.909	0.459	3.172	6	胶结物	白云石	1	24.071	57.122	4.967	3.101	15.401
41	胶结物	方解石	6	0.517	96.807	9.705	0.205	1.990	13	胶结物	白云石	1	22.663	58.380	3.473	4.112	14.279
47	生物壳	方解石	6	1.235	93.669	0.689	2.857	1.970	14	胶结物	白云石	1	24.949	56.648	3.647	3.937	14.358
44	胶结物	方解石	6	0.852	95.866	8.035	0.326	2.616	40	胶结物	白云石	1	28.067	53.730	22.647	0.727	16.454
45	胶结物	方解石	6	0.737	95.425	4.020	0.655	2.634	2	菱形胶结物	白云石	1	23.978	56.816	13.391	1.178	15.773
22	胶结物	方解石	6	0.926	93.456	2.031	1.681	3.413	3	菱形胶结物	白云石	1	22.319	57.258	19.291	0.977	18.857
10	胶结物	方解石	6	2.340	90.739	1.957	1.847	3.613	26	胶结物	白云石	1	22.229	56.681	4.073	4.092	16.666
11	胶结物	方解石	6	2.304	93.128	1.006	1.996	2.008	27	胶结物	白云石	1	22.848	58.072	1.506	7.546	11.363
12	胶结物	方解石	6	1.604	94.869	2.104	1.081	2.273	28	生物壳	白云石	1	16.689	58.235	3.463	5.517	19.104
24	胶结物	方解石	6	1.050	93.630	1.889	1.757	3.319	29	菱形胶结物	白云石	1	21.526	58.381	3.446	4.510	15.545
48	胶结物	方解石	6	2.030	88.704	0.607	5.388	3.268	4	胶结物	白云石	2	47.046	52.765	0.000	0.024	0.000
35	胶结物	方解石	7	0.086	99.172	3.780	0.041	0.154	31	生物壳	白云石	5	14.044	56.116	0.853	15.86	13.532
15	胶结物	方解石	7	0.842	97.127	0.557	1.036	0.577	37	菱形胶结物	菱铁矿	1	22.217	9.596	273.59	0.247	67.679
16	胶结物	方解石	7	0.974	96.415	0.557	1.314	0.731	38	菱形胶结物	菱铁矿	1	21.255	9.876	251.62	0.271	68.250
46	生物壳	方解石	8	0.826	95.286	16.746	0.207	3.469	32	胶结物	菱铁矿	1	7.236	15.092	84.643	0.901	76.301
49	胶结物	方解石	8	1.604	90.521	0.480	3.961	1.900	33	胶结物	菱铁矿	1	15.444	20.071	23.784	2.590	61.602
34	胶结物	方解石	8	0.978	92.056	0.716	3.938	2.818	33	胶结物	菱铁矿	1	15.444	20.071	23.784	2.590	61.602

①矿物产状为岩石薄片鉴定结果;②矿物定名据以下原则:FeCO₃>50×10⁻²mol为菱铁矿;MgCO₃>20×10⁻²mol为白云石;MgCO₃<20×10⁻²mol为方解石;③阴极发光强度:1.不发光;2.极暗;3.极暗暗;4.暗;5.暗暗;7.中-强;8.强;9.强-极强;10.极强

为了体现阴极发光强度的高低,便于表示它与元素间的关系,将阴极发光强度数字化(表2);为了更明了的体现碳酸盐晶格中各微量元素对阴极发光的贡献,笔者将电子探针分析所得的氧化物的质量百分数换算成碳酸盐的摩尔百分数,并根据电子探针分析结果对所分析矿物进行了定名(表2)。

1.2 碳酸盐阴极发光的特征分析

根据对某区砂岩样品中碳酸岩成分的阴极发光和其中的49个点的电子探针分析(表2)对比和研究,发现碳酸盐的阴极发光性具明显的依铁含量的分带性(图1),从图中可看出:不具阴极发光的菱铁矿的FeCO₃>60×10⁻²mol;②不具阴极发光—极暗阴极发光的样品的FeCO₃>4.5×10⁻²mol或MnCO₃含量很低(<7×10⁻⁵mol);③具阴极发光的样品主要为方

解石, 其 $\text{FeCO}_3 < 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

为了便于讨论, 将样品(除去 32、33、37、38 号菱铁矿)分别按阴极发光强度进行 Fe、Mn 含量统计(图 2、图 3 和图 4), 从而可看出以下规律:

(1)菱铁矿不具阴极发光, 其成分特征为 FeCO_3 的摩尔百分数均大于 $60 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (图 1a 区)。由于铁是碳酸盐阴极发光的猝灭剂, 含铁的过量会导致菱铁矿不具阴极发光, 这与前人的研究结果相一致^[1]。

(2)不具阴极发光的样品(包括方解石、白云石和生物壳), 大部分(88%)铁的含量 $> 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 较高(图 2)。而具有阴极发光的样品, 铁含量最高为 $3.47 \times 10^{-2} \text{ mol}$; 不具阴极发光的样品, 铁含量最低为 $4.76 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 因此可以确定铁的猝灭极限在 $(3.47 \sim 4.76) \times 10^{-2} \text{ mol}$ 之间, 约为 $4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 。这与前人的研究结果($10^4 \mu\text{g/g}$)相差较大^[6], 前人结果相当于 $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 远低于笔者研究结果。也有少数样品可能由于锰的摩尔百分数低所造成(下文将讨论)。

(3)具有极弱一暗(强度为 2~4)阴极发光的样品(包括方解石、白云石和生物壳), 具有

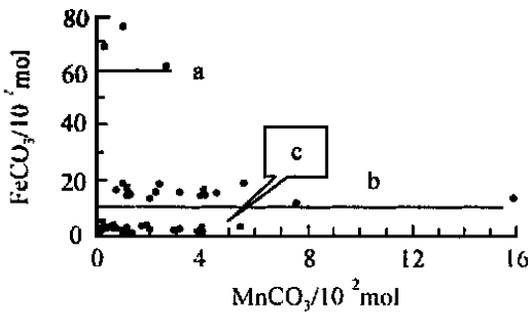


图 1 样品的 FeCO_3 与 MnCO_3 含量关系

Fig 1 The contents of FeCO_3 and MnCO_3 in the selected samples

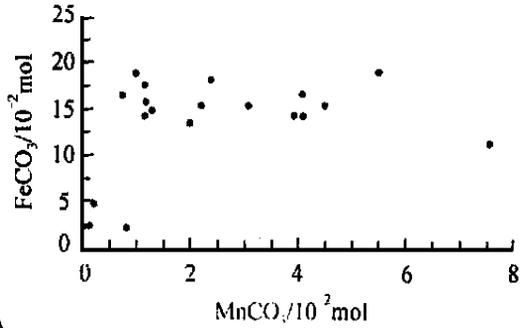


图 2 不发光样品的 FeCO_3 与 MnCO_3 含量关系

Fig 2 The contents of FeCO_3 and MnCO_3 in the non-luminescent samples

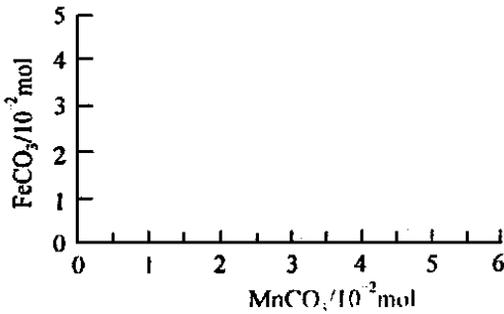


图 3 极暗-暗阴极发光者 FeCO_3 与 MnCO_3 含量关系

Fig 3 The contents of FeCO_3 and MnCO_3 in the very dull to dull luminescent samples

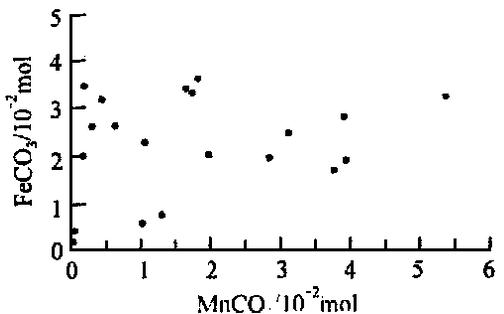


图 4 中强阴极发光者 FeCO_3 与 MnCO_3 含量关系

Fig 4 The contents of FeCO_3 and MnCO_3 in the moderately to brightly luminescent samples

较低含量的铁,导致其发光强度暗的原因很可能是由于活化剂——锰的含量较低(图3),几个样品的锰含量都在 $0.12 \times 10^{-2} \text{mol}$ 以下。

(4)具有中~强(强度为5~8)阴极发光的样品(包括方解石、白云石和生物壳),大部分都有较低含量的铁($< 4 \times 10^{-2} \text{mol}$,图4),唯有31号样品例外,下文将讨论其原因。此外,少数样品仍具有较低含量的锰,与弱发光者不易区分。但总体上看,这些样品的铁/锰比值较低。

1.3 阴极发光样品的其它特征分析

除以上总体特征之外,我们还可以看到一些特殊的点(图2,图4中靠近原点的样品,具体铁锰含量见表2)。根据样品的特征可将其分为以下几种情况:

(1)铁、锰含量中有一个为零时可能会影响矿物的阴极发光性。例如4号和9号样:4号具极暗的阴极发光,其 FeCO_3 含量为零, MnCO_3 含量为 $0.024 \times 10^{-2} \text{mol}$;9号不具阴极发光,其 MnCO_3 含量为零, FeCO_3 含量为 $2.216 \times 10^{-2} \text{mol}$ 。因此,可以说是铁、锰共同促成了碳酸盐矿物的阴极发光,虽然分别作为猝灭剂和激活剂,但二者缺一不可。

(2)所研究的样品中具有阴极发光的碳酸盐锰的最低含量为 $7 \times 10^{-5} \text{mol}$,为本批样品的激活极限,由于没能包含到锰含量在 $(0 \sim 0.007) \times 10^{-2} \text{mol}$ 之间的样品,不能作为推广值,但从表1中前人研究成果来看,这个值还是比较可靠的,因此笔者推测,使碳酸盐具有阴极发光的激活剂的激活极限应小于或等于 $7 \times 10^{-5} \text{mol}$ 。

(3)在研究的样品分析中,除了铁、锰的绝对含量之外,笔者还发现铁、锰的相对含量对碳酸盐矿物的阴极发光也有一定的影响。用铁、锰含量差值或铁锰比值均可表示,在 FeCO_3 与 MnCO_3 的差值(%)小于0,或者比值小于1的情况下,碳酸盐矿物全都具有阴极发光性,即使是 FeCO_3 含量远超过 $4 \times 10^{-2} \text{mol}$ 的31号样品(FeCO_3 与 MnCO_3 含量分别为 $15.86 \times 10^{-2} \text{mol}$ 和 $13.5 \times 10^{-2} \text{mol}$)也会发光(表2)。此外,具有阴极发光的样品的 $\text{FeCO}_3/\text{MnCO}_3$ 值一般都较低。

此外,有少数样品的阴极发光性不符合上述规律,例如21号样和36号样,铁、锰含量都很低,而阴极发光强度却有很大差别(表3)。由此笔者推测,除了铁、锰以外,仍有其它因素影响碳酸盐矿物的阴极发光,或者为测量仪器的精度,以及人为因素也会导致少数样品出现特殊的情况。

2 碳酸盐矿物阴极发光在沉积学中的意义

根据上述碳酸盐矿物微量元素含量对其阴极发光的影响,我们可以根据矿物的阴极发光特征反推其微量元素含量富集情况,发掘沉积岩中更有用的沉积与成岩信息。

(1)推测生物壳成岩蚀变程度强弱。因为海水中富含锶镁而贫铁锰。原始沉积的海相生物与海相酸盐都应贫铁锰,不具阴极发光。一般认为,经历成岩蚀变以后,铁锰含量变化会导致碳酸盐矿物具有阴极发光^[3]。

(2)恢复碳酸盐完全胶结岩石的原始结构和构造。一方面由于不同成岩阶段中流体所含微量元素的差异,不同时期沉淀的碳酸盐必然会有所记载,这些差异将会反映在其阴极发光强度特征上;另一方面,碳酸盐的结晶速度也会影响其铁、锰含量,生长速度不同,铁锰进入碳酸盐的量必然会有所差异,这些差异也将反映于阴极发光特征上^[6],甚至连一些岩石中碳酸盐的生长环边都非常清楚。

(3)根据砂岩中碳酸盐胶结物阴极发光强度不同来区分其形成早晚,据此来划分其成岩阶段。同是碳酸盐胶结物,紧密胶结以后在普通偏光显微镜下有时很难辨别其沉淀的先后顺序和交代关系,在阴极发光显微镜下就十分清楚,这在沉积学研究中都是相当重要的。

3 结论

(1)碳酸盐矿物的阴极发光主要受铁、锰绝对含量的制约。 FeCO_3 的质量分数达到约 $4 \times 10^{-2} \text{mol}$ 时,便不具阴极发光; MnCO_3 的质量分数小于 $7 \times 10^{-5} \text{mol}$ 时,也很可能不具阴极发光;当 FeCO_3 含量小于 $4 \times 10^{-2} \text{mol}$,且 MnCO_3 含量大于 $7 \times 10^{-5} \text{mol}$ 时,碳酸盐矿物具有阴极发光。

(2)铁、锰需同时分别作为阴极发光的猝灭剂和激活剂,但二缺一都不利于碳酸盐矿物的阴极发光。

(3)除了铁锰绝对含量之外,对其差值/比值对阴极发光也有一定的影响:在铁、锰含量差值小于0或比值小于1时,矿物一定具有阴极发光;铁、锰比值小的碳酸盐矿物一般都具有阴极发光,大者则不易发光。

(4)使碳酸盐矿物具有阴极发光的锰含量下限应小于或等于 $7 \times 10^{-5} \text{mol}$ 。

在成文过程中,得到黄思静教授和卢秋霞老师的帮助指导,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 王英华,张绍平,潘荣胜. 阴极发光技术在地质学中的应用[M]. 北京:地质出版社,1990.
- [2] 黄思静. 川北甘溪关雾山组碳酸盐岩的阴极发光特征和成岩作用[J]. 成都地质学院学报,1998,15(1):50-56.
- [3] 黄思静. 海相碳酸盐矿物的阴极发光性与其成岩蚀变的关系[J]. 岩相古地理,1990,(4):9-15.
- [4] 宋志敏. 阴极发光地质学基础[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1993.
- [5] 宋志敏,朱中一. 应用阴极发光技术对白云鄂博碳酸岩成因的探讨[J]. 地质科技情报,1990,9(2):87-92.
- [6] 黄思静. 碳酸盐的阴极发光性与其Fe、Mn含量的关系[J]. 矿物岩石,1992,12(4):74-79.
- [7] 刘岫峰. 沉积岩实验室研究方法[M]. 北京:地质出版社,1991.
- [8] FIRECHILD I J. Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites; new data and view [J]. Sedimentology, 1983, 30(4): 579-583.
- [9] FRANK J R, CARPENTER A B and OGLESBY T W. Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk Limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1982, 52(2): 631-638.
- [10] GROVER G and READ J F. Paleoaeifer and deep burial related cements defined by regional cathodoluminescent patterns: Middle Ordovician carbonates, Virginia [J]. AAPG Bulletin, 1983, 67(8): 1275-1303.
- [11] MYERS W J. Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian) Sacramento Mountains, New Mexico [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1974, 44(6): 837-861.
- [12] PIERSON B J. The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. Sedimentology, 1981, 28(5): 601-610.
- [13] RICHTER D K and ZINKERNAGEL U. Zur Anwendung der kathodolumineszenz in der Karbonat petrographie [J]. Geol. Rundschau, 1981, 70(3): 1276-1302.
- [14] TEN HAVE T and HEIJNEN W. Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks; an experimental approach [J]. Geol. Mijnbouw, 1985, 64(3): 297-310.