

海相碳酸盐矿物的阴极发光性 与其成岩蚀变的关系

黄思静

(成都地质学院沉积地质矿产研究所)

引 言

众所周知,原始的海相碳酸盐矿物为文石、高镁方解石和低镁方解石,但它们对成岩蚀变极度敏感,在大气淡水成岩环境中,文石和高镁方解石都会转变为成岩低镁方解石,同时,原始的低镁方解石也会有不同程度的蚀变。在进行古代碳酸盐岩的沉积环境和古海洋学研究时,往往需要测定岩石中的微量元素及氧、碳、锶等同位素组成,用以判断古海水温度、盐度、以及同位素和其他化学组成的变化规律。然而,分析结果往往不尽人意,其中最重要的原因之一就是大多数古代的碳酸盐矿物,早已在漫长的地质历史中遭受成岩的蚀变,已与大气淡水或其他成岩溶液发生微量元素及同位素交换,它们所记录的已不是与古海水平衡的化学组成,而只能代表成岩作用的特征。

基于这种原因,人们寻找各种方法鉴别古代碳酸盐矿物的蚀变程度,以求获得更为真实的测试结果。1985年,笔者在研究四川北川甘溪泥盆系碳酸盐岩的阴极发光性及其成岩作用时,注意到古代碳酸盐岩中方解石阴极发光性的差异与其原始矿物成分、成岩环境及蚀变性有关。为此,笔者又研究了其他时代及现代未蚀变的碳酸盐矿物的阴极发光性,并辅以原子吸收光谱及X射线衍射分析,企图说明阴极发光现象可用以判别古代碳酸盐矿物的蚀变性。

一、海相碳酸盐矿物的阴极发光性

1、现代海相碳酸盐矿物的阴极发光性

测试样品采用现代腕足、双壳、腹足、珊瑚及海胆的钙质贝壳,分别采自山东青岛渤海海滩及广西北海市的南海海滩。所有用于阴极发光试验的样品均用X射线衍射对其矿物成分进行了确证,表明双壳、腹足及珊瑚为文石,海胆为高镁方解石、腕足为低镁方解石(图1)。两个海胆样品高镁方解石的 d_{104} 值分别为3.003和3.014,求得其 $MgCO_3$ 含量分别为10.7mol%和6.8mol%;三个文石样品Sr的含量(原子吸收光谱分析)分别为4500、5500、和6000ppm,说明这些矿物均属未蚀变的碳酸盐矿物相。

阴极发光分析采用成都地质学院沉积研究所(1985)研制的Ⅲ×ⅡY—3型旋转式多用

小型显微阴极发光仪, 配用 Laborlux 12 型显微镜及微机测光自动照相系统。测试结果表明: 在束电压 12.5KV, 束电流 500 μ A 的条件下, 15 个未经受成岩蚀变的现代海相碳酸盐, 包括文石、高镁方解石和低镁方解石均不具阴极发光。

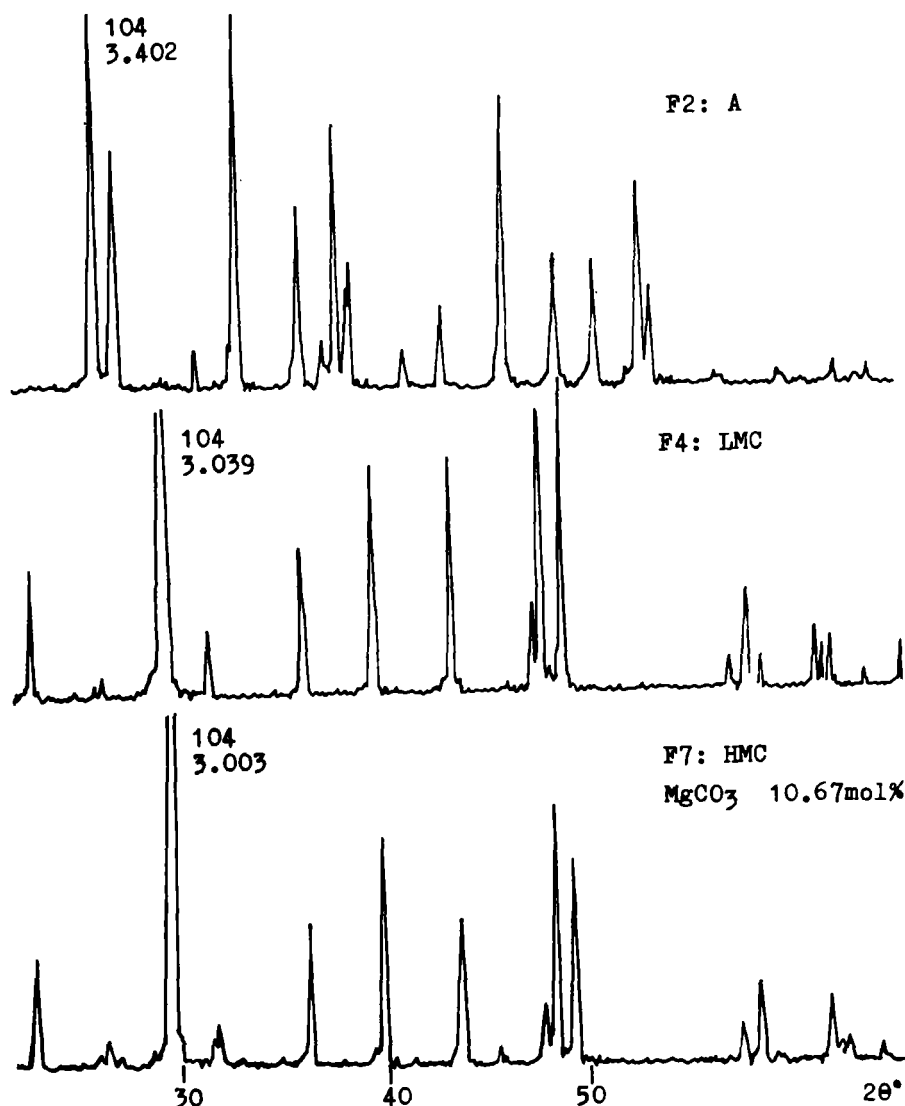


图 1 现代海洋沉积中三种主要碳酸盐矿物 X 射线衍射图 (Cu-K α)
F2-文石 (A), 双壳类壳, 广西北海; F4-低镁方解石 (LMC), 腕足类壳, 山东青岛;
F7-高镁方解石 (HMC), 海胆壳, 山东青岛

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of aragonite, Low- and high-Mg calcite in modern marine sediments (Cu-K α)
F2=aragonite (A), bivalves from the North China Sea, Guangxi; F4=low-Mg calcite (LMC), brachiopods from
Qingdao, Shandong; F7=high-Mg calcite (HMC), echinoids from Qingdao, Shandong

2、古代石灰岩中低镁方解石的阴极发光性

由于成岩过程中, 文石、高镁方解石的同质多相转变作用, 使得低镁方解石 (即成岩

低镁方解石) 在绝大多数情况下成为古代石灰岩中唯一的碳酸钙矿物相。它们分布于生物骨骼、鲕粒、灰泥及其他结构组分中。尽管这些低镁方解石的阴极发光性变化很大, 但在大多数的岩石中, 原始骨骼成分为文石的双壳、腹足、珊瑚等, 以及原始成分为高镁方解石的棘皮类(海胆、海百合等) 都具桔红、橙、黄, 少数具褐到暗褐的阴极发光色, 其发光强度亦多为中等到强。原始成分的低镁方解石的腕足类的阴极发光强度明显低于原始成分为文石及高镁方解石的组分, 除个别强度可达中等外, 绝大多数为暗到极暗褐色以至不发光。此外, 石灰岩中的其他原始沉积组分, 如灰泥杂基、鲕粒、团粒和核形石等, 也大都具有不同程度地阴极发光(图 2)。在古代岩石的各种组分中, 只有腕足类的阴极发光强度最低, 与未蚀变的原始海相碳酸盐矿物的发光性最为接近。

二、海相碳酸盐矿物阴极发光性的解释

1. Mn^{2+} 在碳酸盐矿物阴极发光中的作用

Mn^{2+} 是碳酸盐矿物阴极发光最重要的活化剂(activator)。碳酸盐矿物阴极发光的有无, 首先取决于矿物晶体中是否存在大于致发光含量下限的 Mn^{2+} 。由于各实验者所使用的仪器灵敏度及测试条件的差别, 因而所测得的该下限值亦各不相同。主要有 Pierson (1981) 的 80ppm, Right 和 Zinkernagel (1981) 的 20—40ppm 以及 Ten Have 和 Heijnen (1985) 的 15—30ppm。尽管数据有一定的变化范围, 但仍可说明, 在一般的测试条件(束电压 12—20Kv, 束电流 300—600 μ A) 下, 如果碳酸盐矿物具有阴极发光, 毫无疑问, 矿物晶格中应含有 > 15-80ppm 的 Mn^{2+} 。

2. Fe^{2+} 在碳酸盐阴极发光中的作用

Fe^{2+} 是碳酸盐矿物最重要的猝灭剂(quencher), 当碳酸盐矿物晶格中 Fe^{2+} 含量 > 200ppm 时, 便将影响碳酸盐矿物的阴极发光(Ten Have 和 Heijnen, 1985), 当 Fe^{2+} 含量达 10000ppm (1%) 时, 便将开始猝灭阴极发光, 当含量达 15000ppm (1.5%) 时, 便将使碳酸盐矿物的阴极发光完全猝灭, 此时, 不管活化剂 Mn^{2+} 的含量多高, 都将使碳酸盐矿物不具任何阴极发光(Pierson, 1981)。因此, 如果一碳酸盐矿物不具阴极发光, 则原因应有两个: (1) 矿物晶格中 Mn^{2+} 含量 < 15—80ppm; (2) 矿物晶格中 Fe^{2+} 含量 > 15000ppm。在这两个条件中, 只要满足其中任意一个, 矿物都不具阴极发光。如果矿物晶格中 Mn^{2+} 含量 > 15—80ppm, Fe^{2+} 含量介于 200—15000ppm 之间, 则矿物将不同程度地具有阴极发光。

3. 未蚀变的原始海相碳酸盐矿物的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 含量与其阴极发光性的关系

一种元素在矿物中的含量主要取决于该元素在沉淀溶液中的浓度及动力学效应。现代海水及淡水中 Ca、Mn、Fe、Sr、Mg 的含量如表 1 所示。可以看出, 海水

表 1 现代海水及大陆淡水中 Ca、Mn、Fe、Sr、Mg 的浓度

Table 1 Ca, Mn, Fe, Sr and Mg concentration in present-day sea water and meteoric water

元素	含量 (ppm)	
	海水	大陆淡水
Ca	411	15
Mn	0.0004	0.02
Fe	0.0034	0.67
Sr	8.1	0.09
Mg	1290	4.1

资料主要根据 Livingstone (1963)、Culkin (1965) 和 Slowey (1966)

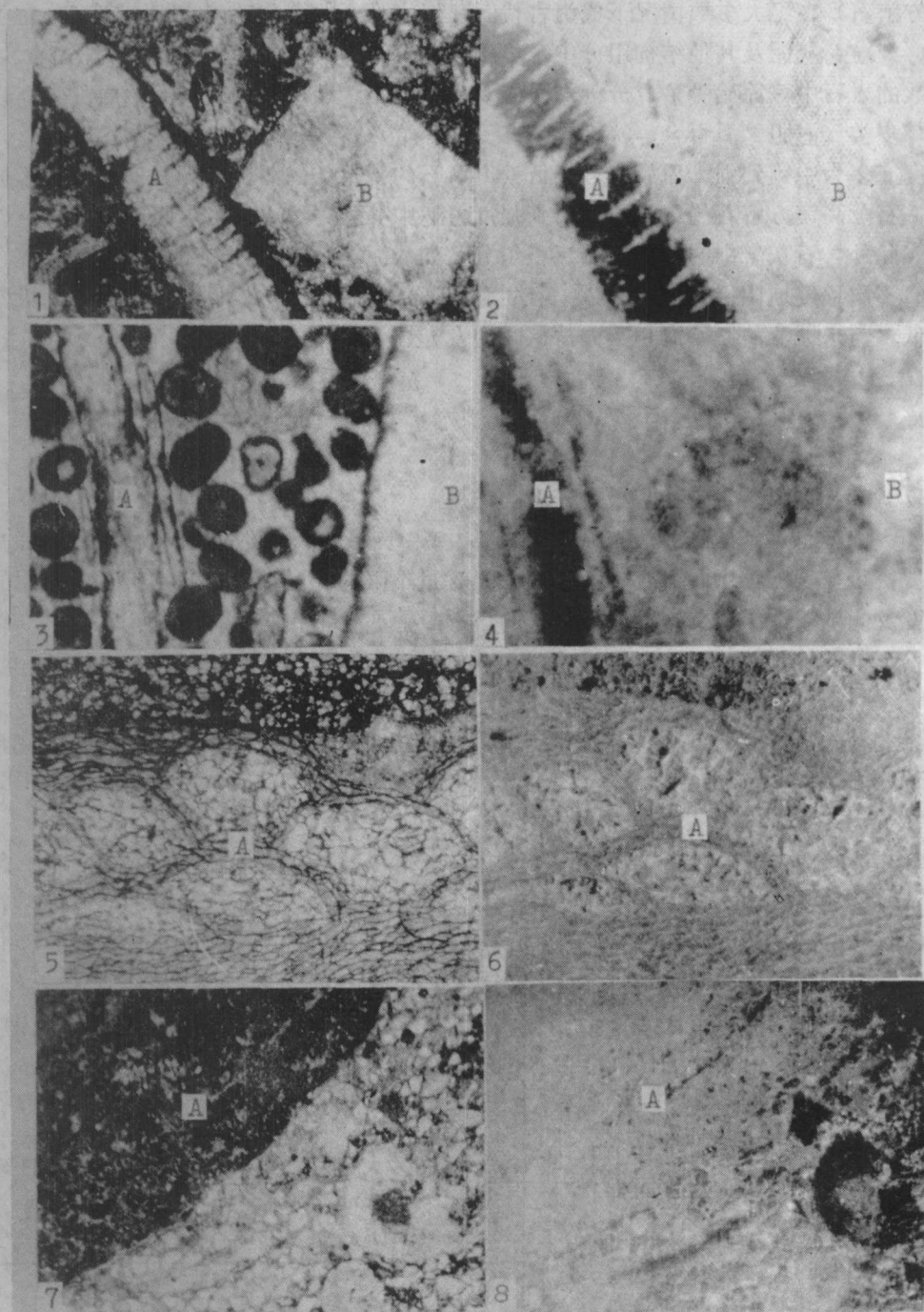


图2 古代石灰岩中成岩低镁方解石的阴极发光性

其中1、3、5和7为单偏光照片，对角线长7mm，2、4、6、8为对应的阴极发光照片。测试条件为12.5KV，500 μ A。照片反映：腕足类（1A，2A，3A，4A）不具阴极发光或具极暗褐色的阴极发光，海百合（1B，3B）具中等亮黄的阴极发光色，双壳类（2B，4B）具亮桔红色，珊瑚（5A，6A）具中等亮桔红色，核形石（7A，8A）具亮桔红色

Fig. 2 Cathodoluminescence of diagenetic low-Mg calcite from the ancient limestones

1A, 2A, 3A and 4A represent brachiopods being non-luminescent or with very dark brown cathodoluminescence; 1B and 3B crinoids with moderate bright orange; 2B and 4B bivalves with bright orange; 5A and 6A corals with moderate bright orange, and 7A and 8A oncolites with bright orange (12.5KV, 500 μ A)

中 Mn、Fe 含量极低,分别为它们在淡水中的 1/50 和 1/197。而且,由于碳酸盐的沉淀作用强烈依赖于生物,而现代大多数无脊椎动物均生活在温暖的浅海中,这更是一种氧化的、缺乏二价 Mn、Fe 的环境,其 Mn^{2+} 浓度只有 0.2ppb (Drever, 1982),从中直接沉淀的,与海水达到平衡的沉淀物中 Mn 含量只有 1ppm (Veizer, 1983),大大低于致发光下限的 Mn 含量。此外,动力学效应也是一个至关重要的问题。Mn、Fe、Sr、Mg 在 $CaCO_3$ 的分配系数如表 2 所示,可以看出,在这 4 种元素中, Mn 和 Fe 的分配系数变化范围极大,尤其是 Mn,变化范围从 5.4—1700,而 Fe 也在 1—20 之间,这主要由沉淀速率及沉淀方式的差别造成。如成岩过程中通过溶解一再沉淀方式实现的新生变形作用,是一种相对缓慢的过程, Mn、Fe 在方解石中的分配系数可不同程度地升高。与之相反,温暖浅海中由化学或生物化学作用导致的 $CaCO_3$ 的直接沉淀过程,其速率较快,因而分配系数可大大降低,这是造成原始海相碳酸盐矿物中 Mn、Fe 含量低的另一重要原因。因此,现代海水中未蚀变的碳酸盐矿物(文石、高镁方解石和低镁方解石)不具阴极发光的唯一原因,是由于其活化剂 Mn^{2+} 含量低于致发光下限值 (15—80ppm),而不是 Fe^{2+} 含量高于猝灭发光的下限值 (15000ppm)。

表 2 Mn、Fe、Sr、Mg 在 $CaCO_3$ 中的分配系数
Table 2 Partition coefficients of Mn, Fe, Sr and Mg from calcium carbonate

元素	Mn	Fe	Sr	Mg
分配系数	5.4—1700	1—20	0.05—0.27	0.02—0.06

据 Brand 和 Veizer (1980)

4. 碳酸盐矿物的成岩蚀变与其阴极发光性的关系

大气淡水是海相碳酸盐矿物(文石、高镁方解石和低镁方解石)最重要的成岩流体。由于这种流体和海水 Mn/Ca、Fe/Ca、Sr/Ca、和 Mg/Ca 比率的显著差别(表 3)及这些离子在 $CaCO_3$ 中分配系数的不同,使得海相碳酸盐矿物的大气成岩过程(这里主要指新生变形作用)的总趋势表现为 Sr、Mg(就高镁方解石而言)的损失及 Mn、Fe 的富集。然而,由于文石、高镁方解石和低镁方解石在淡水中的稳定性不同,其成岩习性亦大不相同。文石和高镁方解石在成岩环境中通过溶解一再沉淀作用发生新生变形,分别失去晶格中的 Sr 和 Mg,转变为成岩低镁方解石。同时,富集于淡水中的 Mn、Fe 也在该过程加入到成岩产物中,使得古代石灰岩中绝大多数成岩低镁方解石中 Mn^{2+} 含量均 $>15-80ppm$, Fe^{2+} 含量也 $>200ppm$,因而常具有暗红到亮红的不同强度的阴极发光性。但对于原始海水中沉淀的低镁方解石(如腕足类壳),尽管在成岩过程中也可能发生不同程度的蚀变,但其本身已是稳定的 $CaCO_3$ 矿物相,其抵抗成岩蚀变的能力大大强于文石和高镁方解石,因而,直至成岩作用的晚期阶段以后,常仍保持其原始的结构、成分特征, Mn^{2+} 含量仍不足以激活阴极发光。

表 3 海水及大陆淡水中 Mn/Ca、Fe/Ca、Sr/Ca 及 Mg/Ca 比率

Table 3 Mn/Ca, Fe/Ca, Sr/Ca, and Mg/Ca ratios of sea water and meteoric water

元素	比率	
	大陆淡水	海水
Mn/Ca	0.013	9.7×10^{-7}
Fe/Ca	0.045	8.27×10^{-8}
Sr/Ca	0.0037	0.020
Mg/Ca	0.27	3.14

据表 1 资料计算

三、阴极发光在碳酸盐成岩蚀变鉴别中的作用

基于上述理由,我们可以借助于阴极发光仪判断碳酸盐沉积组分的蚀变性。但在具体判断时,仍存在一些多解性,下面几点是值得注意的:

(1) 碳酸盐岩中发光的结构组分, 尤其是强发光的组分, 表明其 Mn^{2+} 含量已 $>15-80ppm$, 已完全遭受成岩蚀变, 不宜选作用以判断古海水特征的同位素及其他化学成分分析。

(2) 对于不发光或极弱发光的组分, 可能有下面两种解释:

A. $Mn^{2+} < 15-80ppm$, $Fe^{2+} < 200ppm$, 表明其保留了原始海水低 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 的特征, 可以选作用以反映古海水特征的同位素及其他化学分析。

B. $Mn^{2+} > 15-80ppm$, $Fe^{2+} > 15000ppm$, 表明其不发光的特征是由于含过量的猝灭剂 Fe^{2+} 所致, 它们只能反映成岩环境的特征, 这种情况在不发光或弱发光的古代碳酸盐岩中并不少见。这类样品同样不宜采用。

(3) 为了区别 A、B 两种情况, 最简单的办法是用铁氰化钾和茜素红混合溶液染色, 因为 $>15000ppm$ (1.5%) 的 Fe^{2+} 足以使样品被染成兰紫色, 从而可判断样品的不发光性是过量的 Fe^{2+} 的猝灭造成, 还是 Mn^{2+} 的不足所致。

(4) 古代石灰岩中碳酸盐矿物阴极发光的强度大小, 并不完全反映其蚀变程度的强弱。这是因为其发光强度的大小, 多数情况都可能是猝灭剂 Fe^{2+} 含量的变化造成, 而不是 Mn^{2+} 含量的变化引起。因而可能造成蚀变程度越高, Fe^{2+} 含量越高, 阴极发光强度反而越低的现象。

(5) 在作阴极发光检测时, 应选用通常的测试条件 (束电压 13Kv 左右、束电流 400 μA 左右), 避免因测试条件而造成的误判断, 如束能过低, 可能使应该发光的不发光, 而束能过高所造成的发光性则可能与上述 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量的解释不符。

结 论

1. 现代海洋中, 尚未遭受成岩蚀变的碳酸盐矿物, 无论是文石、高镁方解石还是低镁方解石, 均不具阴极发光性, 其主要原因是海水中 Mn^{2+} 浓度极低所致。

2. 组成古代石灰岩的成岩低镁方解石, 大都不同程度地具有阴极发光, 这种阴极发光性, 主要由成岩蚀变造成。

3. 古代石灰岩中, 原始矿物成分不同的组分, 其阴极发光性不同, 其中以原始成分为低镁方解石的腕足类发光最弱, 甚至可以出现与现代未蚀变海相碳酸盐类似的无阴极发光, 说明它们对成岩蚀变有较强的抵抗力, 只经历了相对弱的成岩蚀变, 甚至可能根本没有遭受成岩蚀变。

4. 用于研究古代沉积环境及古海洋化学组成的碳酸盐样品, 应选用不具阴极发光的、原始成分为低镁方解石的沉积组分 (如腕足类壳), 并用铁氰化钾及茜素红 S 混合溶液染色, 以排除猝灭剂 Fe^{2+} 对不发光性的影响。

本文作者感谢为此项研究提供部分样品的成都地质学院陈列馆、古生物教研室实验室以及段丽兰副教授、魏沐潮副教授。

主要参考文献

56 页。

Brand, U. and Veizer, J., 1980, Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system—2; Trace elements, *Jour. Sed. Petrology*, v. 50, pp. 1219-1236.

Major, R. P., Halley, R. P. and Lukas, K. J., 1988, Cathodoluminescent bimineralic ooids from the Pleistocene of the Floride continental shelf. *Sedimentology*, v. 35, pp. 843-855.

Pierson, B. J., 1981, The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. *Sedimentology*, v. 28, pp. 601-610.

Popp, B. N., Anderson, T. F. and Sandberg, P. A., 1986, Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. *Bull. Geol., Soc. Am.*, 97, pp. 1262-1269.

Richter, D. K. and Zinkernagel, U., 1981, Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie-Geol. Rundschau 70, 1276-1302.

Ten Have, T. and Heljnen, W., 1985, Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks; an experimental approach. *Geologie Mijnb.* V. 64, pp. 297-310.

CATHODOLUMINESCENCE AND DIAGENETIC ALTERATION OF MARINE CARBONATE MINERALS

Huang Sijing

(Institute of Sedimentary Geology and Mineral Resources, Chengdu College of Geology)

Abstract

Aragonite, high-Mg calcite (HMC) and low-Mg calcite (LMC) in present-day sea water and diagenetic low-Mg calcite (dLMC) in ancient limestones have been investigated using cathodoluminescence. All the present-day marine carbonate minerals (aragonite, high- and low-Mg calcite) are non-luminescent under cathodoluminescence due to low concentration of Mn and the differences of partition coefficients of Mn in sea water and meteoric water, whereas the diagenetic low-Mg calcite in ancient limestones is luminescent to a great extent, from very dark red to very bright red cathodoluminescence resulting from diagenetic alteration in meteoric water with high Mn and Fe concentration. Most of the skeletons (e. g. brachiopods) whose primary compositions are low-Mg calcite are more resistant to diagenetic alteration than other carbonate minerals and therefore non-luminescent. Their isotopic and chemical compositions may be interpreted to represent the initial chemical compositions in equilibrium with those of sea water. The presence or absence of cathodoluminescence may be employed as the criteria for recognition of alteration of ancient carbonate minerals.