

文章编号: 1009-3850(2009)01-0102-07

碳酸盐矿物阴极发光性的控制因素分析

孙 靖¹, 黄小平¹, 金振奎², 薛晶晶¹

(1. 中国石油新疆油田分公司 勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000 2. 中国石油大学 资源与信息学院, 北京 102249)

摘要: 碳酸盐矿物的阴极发光性主要受其 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量, 以及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的综合控制, 但 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的控制作用强一些。研究中充填裂缝的方解石胶结物样品主要采自北京西山寒武系和奥陶系的碳酸盐岩地层中。此外, 还从北京石花洞中采集了现代溶洞的石笋样品。样品的阴极发光强度可分为不发光、暗、中等和亮, 阴极发光颜色也相应地分为不发光、橙红色、橙黄色和亮黄色。通过对野外露头样品进行电子探针研究, 测定其中的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量, 并结合样品的阴极发光颜色和强度, 得出 Mn^{2+} 含量要在 0.01% 以上, Fe^{2+} 含量至少在 0.8% 以下, Mn^{2+}/Fe^{2+} 在 0.05 以上, 方解石胶结物才能发光。经研究发现, 充填裂缝中方解石胶结物的阴极发光性与 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量, 以及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值之间存在如下关系: 不含 Mn^{2+} , Fe^{2+} 微量, Mn^{2+}/Fe^{2+} 为 0 时, 不发光; $0.05 < Mn^{2+}/Fe^{2+} < 0.2$ 时, 发光强度暗, 发光颜色为橙红色; $0.2 < Mn^{2+}/Fe^{2+} < 2$ 时, 发光强度中等, 发光颜色为橙黄色; $Mn^{2+}/Fe^{2+} > 2$ 时, 发光强度高, 发光颜色为亮黄色。

关键词: 碳酸盐矿物; 阴极发光; Mn^{2+}/Fe^{2+} 值

中图分类号: P578.6 文献标识码: A

碳酸盐胶结物的阴极发光性主要受其 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量, 以及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的控制, Mn^{2+} 一般作为发光最主要的激活剂, 而 Fe^{2+} 则作为最主要的猝灭剂^[1~8]。因此, 要深入碳酸盐矿物阴极发光的条件, 以及强度和颜色与 Mn^{2+} , Fe^{2+} 含量和 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的关系, 就必须首先测定矿物中 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量, 并研究 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的变化规律。通过对野外露头样品进行电子探针研究, 测定其中的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量, 并结合样品的阴极发光强度和颜色, 可以建立不同发光颜色和强度与 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量, 以及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的定量关系。

1 电子探针分析

笔者研究的露头样品取自北京西山的下苇店地

区(图 1)。其中, 方解石胶结物样品主要采自寒武系和奥陶系碳酸盐岩地层的裂缝中, 现代溶洞石笋样品采自北京石花洞中。该区及其邻区寒武纪地层出露齐全。寒武系主要由灰岩、页岩组成, 厚 271~291m。本次进行电子探针分析的碳酸盐岩样品共有 10 个, 其中寒武系样品 5 个, 奥陶系样品 4 个, 现代石笋样品 1 个, 测量的点共 57 个。寒武系样品编号为 EX-1, EX-2, EX-3, EX-4, EX-5, 奥陶系样品编号为 OY-6, OY-7, OY-8, OY-9, 石笋样品编号为 HY-10。使用的仪器为 LEO435VP 扫描电子显微镜和 LNK-ISIS 射线能谱仪。研究的主要目的是选择不同发光颜色的样品并进行电子探针研究, 测定其中的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量, 建立不同发光颜色与 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量, 及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值的定量关系。

收稿日期: 2008-06-09 改回日期: 2008-12-05

作者简介: 孙靖(1982-), 男, 硕士, 主要从事沉积学和层序地层学研究工作。E-mail: sun19820804@sina.com

资助项目: 中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金(04E7022)

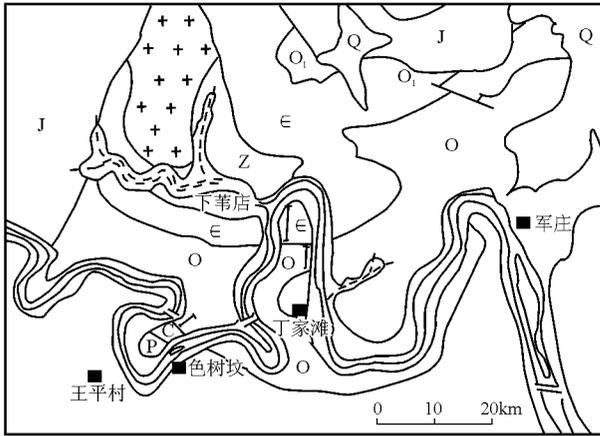


图 1 北京西山下苇店地区地质略图

Fig 1 Schematic geological map of the Xiwaidian area, Western Hills, Beijing

对每个样品都沿垂直裂缝方向分析了多个点(图 2), 测定了每个点处方解石胶结物中 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量, 相应的确定了 Mn^{2+}/Fe^{2+} 比值(表 1~表 10)。

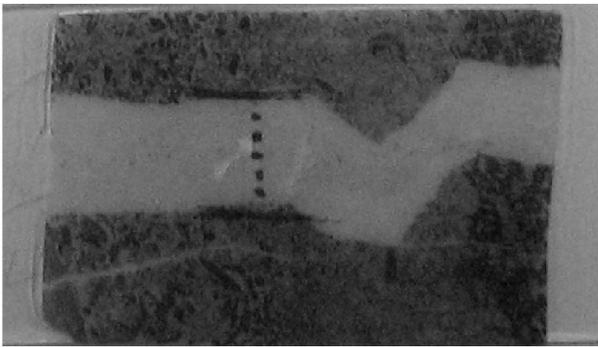


图 2 测量点分布 (EX-2)

Fig 2 Distribution of the measurement spots (the sample EX-2)

表 1 EX-1各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值

Table 1 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample EX-1

| 探针分析点号 | Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 含量 /% | | Mn^{2+}/Fe^{2+} 值 |
|--------|-----------------------------|-----------|---------------------|
| | Mn^{2+} | Fe^{2+} | |
| EX-1-1 | 0.080 | 0.790 | 0.101 |
| EX-1-2 | 0.010 | 0.740 | 0.014 |
| EX-1-3 | 0.110 | 0.610 | 0.180 |
| EX-1-4 | 0.110 | 0.680 | 0.162 |
| EX-1-5 | 0.110 | 0.690 | 0.159 |

表 2 EX-2各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 2 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample EX-2

| 探针分析点号 | Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 含量 /% | | Mn^{2+}/Fe^{2+} 值 |
|--------|-----------------------------|-----------|---------------------|
| | Mn^{2+} | Fe^{2+} | |
| EX-2-1 | 0.130 | 0.600 | 0.217 |
| EX-2-2 | 0.120 | 0.610 | 0.197 |
| EX-2-3 | 0.060 | 0.620 | 0.097 |
| EX-2-4 | 0.070 | 0.600 | 0.117 |
| EX-2-5 | 0.110 | 0.700 | 0.157 |

表 3 EX-3各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 3 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample EX-3

| 探针分析点号 | Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 含量 /% | | Mn^{2+}/Fe^{2+} 值 |
|--------|-----------------------------|-----------|---------------------|
| | Mn^{2+} | Fe^{2+} | |
| EX-3-1 | 0.050 | 0.680 | 0.074 |
| EX-3-2 | 0.070 | 0.740 | 0.095 |
| EX-3-3 | 0.090 | 0.750 | 0.120 |
| EX-3-4 | 0.090 | 0.660 | 0.136 |
| EX-3-5 | 0.020 | 0.660 | 0.030 |

表 4 EX-4各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 4 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample EX-4

| 探针分析点号 | Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 含量 /% | | Mn^{2+}/Fe^{2+} 值 |
|--------|-----------------------------|-----------|---------------------|
| | Mn^{2+} | Fe^{2+} | |
| EX-4-1 | 0.100 | 0.660 | 0.152 |
| EX-4-2 | 0.120 | 0.580 | 0.207 |
| EX-4-3 | 0.120 | 0.550 | 0.218 |
| EX-4-4 | 0.050 | 0.660 | 0.076 |
| EX-4-5 | 0.100 | 0.630 | 0.159 |

表 5 EX-5各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 5 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample EX-5

| 探针分析点号 | Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 含量 /% | | Mn^{2+}/Fe^{2+} 值 |
|--------|-----------------------------|-----------|---------------------|
| | Mn^{2+} | Fe^{2+} | |
| EX-5-1 | 0.000 | 0.210 | 0.000 |
| EX-5-2 | 0.050 | 0.250 | 0.200 |
| EX-5-3 | 0.000 | 0.230 | 0.000 |
| EX-5-4 | 0.000 | 0.210 | 0.000 |
| EX-5-5 | 0.000 | 0.180 | 0.000 |

表 6 OY-6各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 6 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample OY-6

| 探针分析点号 | Mn ²⁺ 与 Fe ²⁺ 含量 /% | | Mn ²⁺ /Fe ²⁺ 值 |
|--------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | |
| OY-6-1 | 0.120 | 0.720 | 0.167 |
| OY-6-2 | 0.180 | 0.660 | 0.273 |
| OY-6-3 | 0.100 | 0.490 | 0.204 |
| OY-6-4 | 0.080 | 0.650 | 0.123 |
| OY-6-5 | 0.140 | 0.470 | 0.298 |

表 7 OY-7各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 7 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample OY-7

| 探针分析点号 | Mn ²⁺ 与 Fe ²⁺ 含量 /% | | Mn ²⁺ /Fe ²⁺ 值 |
|--------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | |
| OY-7-1 | 0.000 | 0.050 | 0.000 |
| OY-7-2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| OY-7-3 | 0.050 | 0.010 | 5.000 |
| OY-7-4 | 0.000 | 0.050 | 0.000 |
| OY-7-5 | 0.000 | 0.040 | 0.000 |

表 8 OY-8各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 8 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample OY-8

| 探针分析点号 | Mn ²⁺ 与 Fe ²⁺ 含量 /% | | Mn ²⁺ /Fe ²⁺ 值 |
|--------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | |
| OY-8-1 | 0.040 | 0.190 | 0.211 |
| OY-8-2 | 0.000 | 0.280 | 0.000 |
| OY-8-3 | 0.060 | 0.470 | 0.128 |
| OY-8-4 | 0.000 | 0.390 | 0.000 |
| OY-8-5 | 0.080 | 0.500 | 0.160 |

从上述表中可以看出, 样品 EX-3、EX-4 和 OY-8 中, Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 含量和 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值变化的一般趋势是先降, 后升, 再降; 而 EX-2 和 OY-7 的变化趋势与 EX-3、EX-4 和 OY-8 的恰好相反; 个别样品 (EX-6) Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 含量变化规律复杂, 而 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值表现为单纯的下降, 而有的样品 (HY-10) 趋势比较复杂。

另外, 寒武系和奥陶系的样品内部以及样品之间的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 平均含量和 Mn^{2+}/Fe^{2+} 均值也呈现出一定的变化规律。寒武系的样品 EX-2、EX-3、EX-4 和 EX-6 之间 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 平均含量呈现递减趋势, 因为从 EX-2 到 EX-6 地层埋深变浅而地层自

表 9 OY-9各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 9 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample OY-9

| 探针分析点号 | Mn ²⁺ 与 Fe ²⁺ 含量 /% | | Mn ²⁺ /Fe ²⁺ 值 |
|--------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | |
| OY-9-1 | 0.050 | 0.070 | 0.714 |
| OY-9-2 | 0.030 | 0.090 | 0.333 |
| OY-9-3 | 0.020 | 0.070 | 0.286 |
| OY-9-4 | 0.030 | 0.140 | 0.214 |
| OY-9-5 | 0.000 | 0.100 | 0.000 |

表 10 HY-10各分析点 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值
Table 10 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample HY-10

Table 10 Measurements of the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for individual spots of the sample HY-10

| 探针分析点号 | Mn ²⁺ 与 Fe ²⁺ 含量 /% | | Mn ²⁺ /Fe ²⁺ 值 |
|-----------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | |
| HY-10-1 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| HY-10-2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| HY-10-3 | 0.000 | 0.040 | 0.000 |
| HY-10-4 | 0.020 | 0.010 | 2.000 |
| HY-10-5 | 0.020 | 0.040 | 0.500 |
| HY-10-6 | 0.020 | 0.060 | 0.333 |
| HY-10-7 | 0.040 | 0.000 | 0.000 |
| HY-10-8 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| HY-10-9 | 0.010 | 0.000 | 0.000 |
| HY-10-10 | 0.000 | 0.010 | 0.000 |
| HY-10 V11 | 0.010 | 0.020 | 0.500 |
| HY-10-12 | 0.000 | 0.070 | 0.000 |

下向上氧化作用增强, 导致 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 平均含量降低; 奥陶系的样品 OY-7 和 OY-8 之间 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 平均含量的变化规律与寒武系一致; 总体上, 从寒武系到奥陶系, 随着埋深的减小、氧化作用的增强, 其 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 平均含量降低。而 Mn^{2+}/Fe^{2+} 均值的规律则正好相反, 这主要是因为 Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 更易氧化, 因此在同样的氧化条件下 Fe^{2+} 减小的更快使得 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值不断增大。

为了对该区方解石中 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 含量和 Mn^{2+}/Fe^{2+} 有个总体了解, 我们对分析的多个点的数值进行了平均 (表 11)。

从表中可以看出, 北京西山地区寒武系和奥陶系充填裂缝的方解石胶结物中, Mn^{2+} 平均含量变化范围为 0.01% ~ 0.124%, 含量最低为 EX-5 最高为

表 11 样品 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的平均含量及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 平均值
Table 11 Measurements of the average Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios for all the samples

| 探针分析点号 | Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 含量 /% | | Mn^{2+}/Fe^{2+} 值 |
|--------|-----------------------------|-----------|---------------------|
| | Mn^{2+} | Fe^{2+} | |
| EX-1 | 0.084 | 0.702 | 0.120 |
| EX-2 | 0.098 | 0.626 | 0.157 |
| EX-3 | 0.064 | 0.698 | 0.092 |
| EX-4 | 0.098 | 0.616 | 0.159 |
| EX-5 | 0.010 | 0.216 | 0.046 |
| OY-6 | 0.124 | 0.598 | 0.207 |
| OY-7 | 0.010 | 0.030 | 0.333 |
| OY-8 | 0.036 | 0.366 | 0.098 |
| OY-9 | 0.026 | 0.094 | 0.277 |
| HY-10 | 0.010 | 0.021 | 0.476 |

OY-6 Fe^{2+} 平均含量变化范围为 0.021% ~ 0.702%, 含量最低为 OY-7, 最高为 EX-1; Mn^{2+}/Fe^{2+} 变化范围为 0.046% ~ 0.476%, 最小为 EX-5, 最大为 OY-7; 石笋 (HY-10) 的 Mn^{2+} 平均含量和 Fe^{2+} 平均含量均最低。

现代石笋样品 (HY-10) 中, 主要为不发光的方解石, 但有些充填晶间缝的方解石发橘黄色光, 其 Mn^{2+} 为 0.01% ~ 0.02%, 但 Mn^{2+}/Fe^{2+} 较高。

不含 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的方解石形成于氧化环境, 而充填晶间缝的方解石是形成于还原性的微环境, 这种微环境可能是微生物遗体腐烂而形成的。

2 阴极发光特征

方解石脉样品的阴极发光特征主要通过两项指标衡量, 即发光强度和发光颜色。发光强度是指在电流、电压、放大倍数相同情况下, 矿物发光的明暗强度。一般地, 方解石的阴极发光颜色为橙色、橙黄、橙红等, 少数为褐色、褐黑色或不发光; 发光强度中等高, 少数为暗不发光。

所研究样品的发光特征分为 4 类, 即发光颜色为亮黄色, 发光强度高 (图 3 9); 发光颜色为橙黄色, 发光强度中等 (图 3 9); 发光颜色为橙红色, 发光强度暗 (图 3 9); 不发光 (图 3 9)。从图中可以看出, 奥陶系的样品发光颜色最鲜艳且强度最大; 寒武系样品的发光强度和颜色次之; 而现代溶洞中的样品, 由于经历了强烈的氧化作用而不发光。

3 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量, 及 Mn^{2+}/Fe^{2+} 值与阴极发光性的定量关系

3.1 Mn^{2+} 含量对发光的影响

Mn^{2+} 为碳酸盐矿物阴极发光的激活剂。关于碳酸盐矿物发光所需 Mn^{2+} 含量的下限, 前人进行了研究。Mayers (1974) 提出 Mn^{2+} 的含量应大于 0.1%, 才能发光^[1]。

本次分析的各个测量点的方解石胶结物中, Mn^{2+} 含量最高为 0.180%, 最低为零。据阴极发光显微镜观察, Mn^{2+} 含量为零时, 方解石不发光。发光的方解石中, 含量最低为 0.01%。因此, 发光方解石 Mn^{2+} 含量的下限至少为 0.01%, 仅是 Mayers (1974) 提出 0.1% 的十分之一 (图 4)。这与前人的认识有所不同。

单从 Mn^{2+} 含量上考虑, Mn^{2+} 含量越高, 发光越强。例如, OY-6 和 EX-3 的 Mn^{2+} 平均含量分别为 0.124% 和 0.064%, 前者发光明显比后者强些 (图 3 9 3 9)。

3.2 Fe^{2+} 含量对发光的影响

Fe^{2+} 为碳酸盐矿物阴极发光的猝灭剂, 若碳酸盐矿物中存在 Fe^{2+} , 就会使发光减弱甚至不发光。关于发光碳酸盐矿物中 Fe^{2+} 含量的下限, 前人的研究结果也有较大差异。Peirson (1981) 研究了白云石中 Fe^{2+} 的含量对发光的影响, 指出: $Fe^{2+} < 1\%$, 对碳酸盐矿物发光无影响; $1\% < Fe^{2+} < 1.5\%$, 对发光影响很大; $Fe^{2+} > 1.5\%$, 碳酸盐矿物不发光。

在样品的测量点中, Fe^{2+} 含量最高为 0.790%, 最低为零。在发光的方解石中, Fe^{2+} 含量最高为 0.790%。因此, 发光方解石 Fe^{2+} 含量的上限最多为 0.790% (图 4)。

单从 Fe^{2+} 含量上考虑, Fe^{2+} 含量越高, 发光越弱。例如, OY-6 和 EX-3 的 Fe^{2+} 平均含量分别为 0.598%, 0.698%, 前者较后者低, 前者发光明显较后者强 (图 3 9 3 9)。

3.3 Mn^{2+}/Fe^{2+} 对发光的影响

碳酸盐矿物中 Mn^{2+}/Fe^{2+} 对发光的颜色和强度也有相当重要的影响, 某种程度上比 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 含量影响还大。关于 Mn^{2+}/Fe^{2+} 对发光强度影响, 前人通过研究确定了不同的范围, 研究的结果也有差异。

Fairchild (1983) 认为 $Mn^{2+}/Fe^{2+} < 0.5$ 方解石不发光; $Mn^{2+}/Fe^{2+} > 1$ 方解石发光较强^[9]。宋志敏等 (1993) 认为 $Mn^{2+}/Fe^{2+} < 0.1$ 不发光; $0.1 < Mn^{2+}/Fe^{2+} < 0.5$ 发光很暗; $0.5 < Mn^{2+}/Fe^{2+} < 2$ 发光中等; $Mn^{2+}/Fe^{2+} > 2$ 发光很亮^[10]。

在笔者的测量点中, Mn^{2+}/Fe^{2+} 最高为 5.0 最

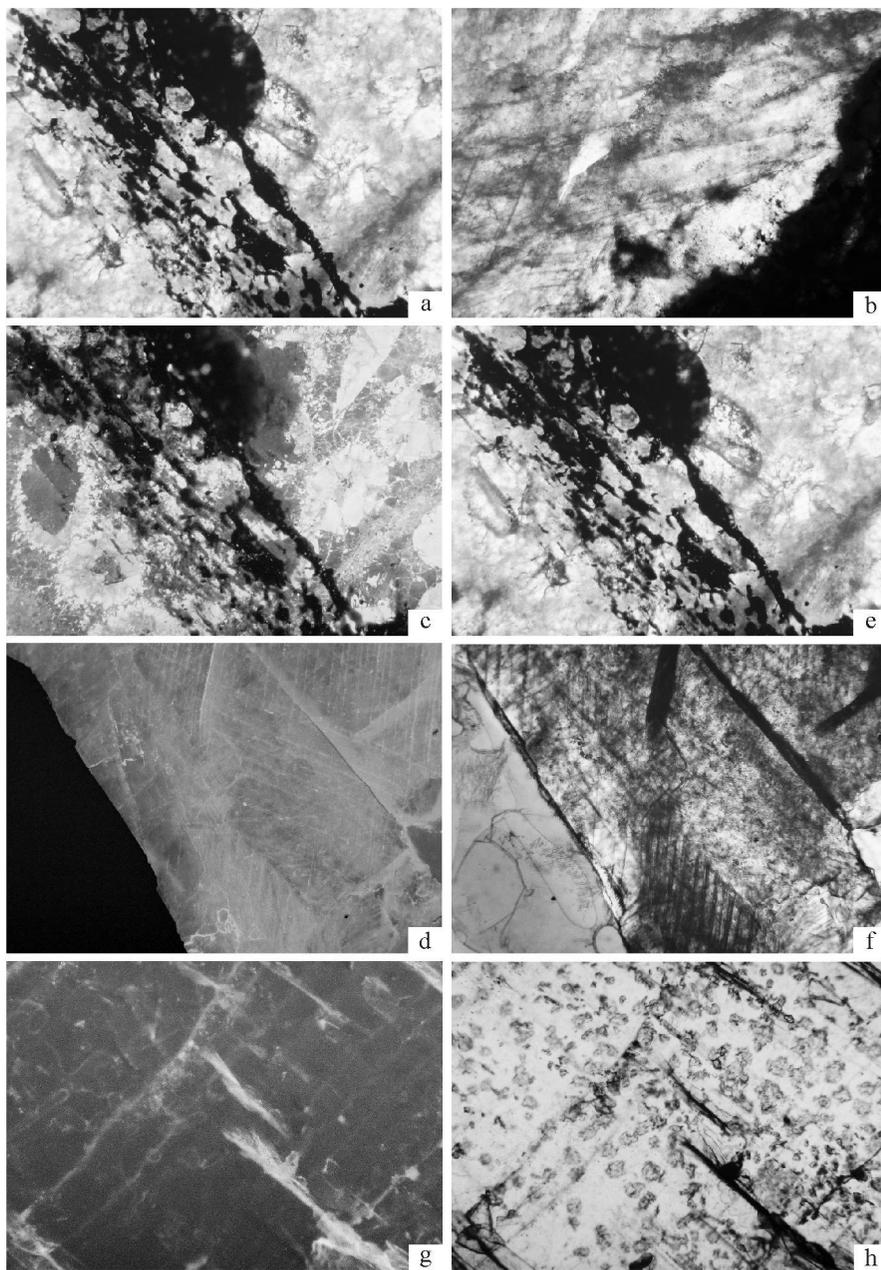


图 3 样品中方解石胶结物的阴极发光和单偏光特征

a OY-7 阴极发光照片, 奥陶系石灰岩, 北京西山, $\times 40$ b OY-7 单偏光照片, $\times 40$, 奥陶系石灰岩, 北京西山, $\times 40$ c OY-6 阴极发光照片, 奥陶系石灰岩, 北京西山, $\times 40$ d OY-6 单偏光照片, $\times 40$ 奥陶系石灰岩, 北京西山, $\times 40$ e EX-3 阴极发光照片, 寒武系石灰岩, 北京西山, $\times 40$ f EX-3 单偏光照片, $\times 40$ 寒武系石灰岩, 北京西山, $\times 40$ g HY-10 阴极发光照片, 现代溶洞石笋, 北京西山, $\times 40$ h HY-10 单偏光照片, $\times 40$, 现代溶洞石笋, 北京西山, $\times 40$

Fig 3 Microphotographs of cathodoluminescence and plane polarized light of the carbonate cement from the samples

a Microphotograph of the sample OY-7 from the Ordovician limestones in the Western Hills Beijing cathodoluminescence, $\times 40$
 b Microphotograph of the sample OY-7 from the Ordovician limestones in the Western Hills Beijing plane polarized light $\times 40$
 c Microphotograph of the sample OY-6 from the Ordovician limestones in the Western Hills Beijing cathodoluminescence, $\times 40$
 d Microphotograph of the sample OY-6 from the Ordovician limestones in the Western Hills Beijing plane polarized light $\times 40$
 e Microphotograph of the sample EX-3 from the Cambrian limestones in the Western Hills Beijing cathodoluminescence, $\times 40$
 f Microphotograph of the sample EX-3 from the Cambrian limestones in the Western Hills Beijing plane polarized light $\times 40$ g
 Microphotograph of the stalagmite sample (HY-10) from one modern cave in the Western Hills Beijing cathodoluminescence, $\times 40$ h
 Microphotograph of the stalagmite sample (HY-10) from one modern cave in the Western Hills Beijing plane polarized light $\times 40$

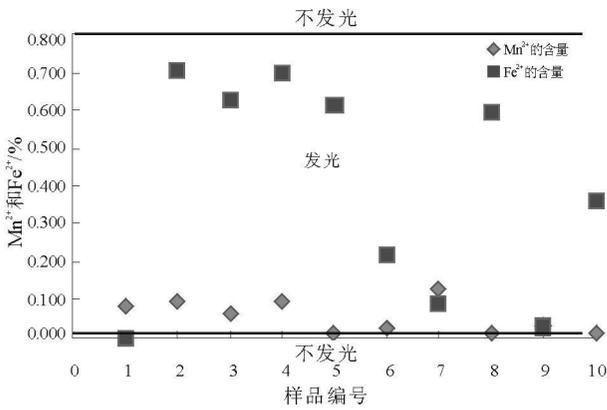


图4 Mn²⁺和Fe²⁺含量与碳酸盐矿物阴极发光的关系

1. EX-1 2. EX-2 3. EX-3 4. EX-4 5. EX-5 6. EX-6 7. EX-7 8. OY-8 9. OY-9 10. HY-10
 Fig. 4 Correlation of Mn²⁺ and Fe²⁺ contents and cathode luminescence for the samples of the carbonate minerals
 1. EX-1 2. EX-2 3. EX-3 4. EX-4 5. EX-5 6. EX-6 7. EX-7 8. OY-8 9. OY-9 10. HY-10 ◆ = Mn²⁺ contents ■ = Fe²⁺ contents

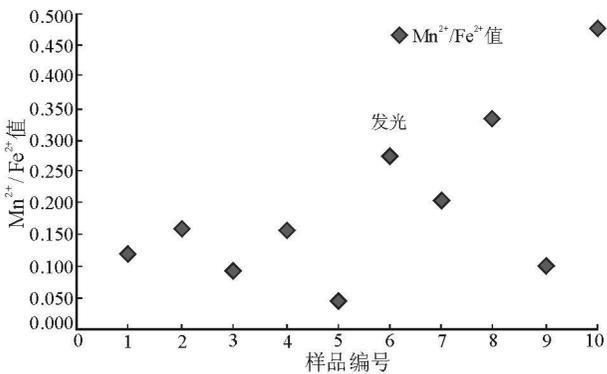


图5 Mn²⁺/Fe²⁺值与碳酸盐矿物阴极发光的关系

1. EX-1 2. EX-2 3. EX-3 4. EX-4 5. EX-5 6. EX-6 7. EX-7 8. OY-8 9. OY-9 10. HY-10
 Fig. 5 Correlation of Mn²⁺/Fe²⁺ ratios and cathode luminescence for the samples of the carbonate minerals
 1. EX-1 2. EX-2 3. EX-3 4. EX-4 5. EX-5 6. EX-6 7. EX-7 8. OY-8 9. OY-9 10. HY-10 ◆ = Mn²⁺/Fe²⁺ ratios

低为零。在发光的方解石中, Mn²⁺/Fe²⁺最低是0.05(图5)。因此,发光方解石 Mn²⁺/Fe²⁺的下限应大于0.05较前人的0.1要低0.05。

单从 Mn²⁺/Fe²⁺上考虑, Mn²⁺/Fe²⁺越高,发光越强。例如, OY-6和 EX-3的 Mn²⁺/Fe²⁺平均值分别为0.207, 0.092,前者较后者高,前者发光也明显比后者强些(图3, 3.9)。

综上所述, Mn²⁺和 Fe²⁺含量,以及 Mn²⁺/Fe²⁺值对发光强度均有影响。充填方解石裂缝中的碳酸盐矿物要发光, Mn²⁺含量要大于0.01%, Fe²⁺含量至少在0.8%以下, Mn²⁺/Fe²⁺大于0.05。这3个因素共同控制了其阴极发光的亮度和颜色,只有三者达到合适的比例发光最亮,颜色最鲜艳,但总体上 Mn²⁺/Fe²⁺的控制作用更强一些。例如, HY-10样品中, Mn²⁺平均含量只有0.01%,大部分样品点不含 Mn²⁺, Mn²⁺/Fe²⁺也几乎为零,因此不发光; EX-3样品中方解石的 Mn²⁺含量为0.050%, Mn²⁺/Fe²⁺为0.074而 Fe²⁺含量达到了0.698%,因此发光比较暗,发光颜色为橙红色; OY-7样品中方解石的 Mn²⁺含量为0.010%,而 Fe²⁺含量仅为0.030%, Mn²⁺/Fe²⁺为0.333,因此发光比较亮,发光颜色为亮黄色。

4 结论

(1) 充填方解石裂缝中的碳酸盐矿物要发光, Mn²⁺含量需大于0.01%, Fe²⁺含量至少在0.8%以下, Mn²⁺/Fe²⁺要大于0.05。

(2) 本次将阴极发光强度由弱到强分为四个级别,分别为不发光、暗、中等和亮;相应地,阴极发光颜色也从低到高依次为:不发光、橙红色、橙黄色和亮黄色。碳酸盐矿物阴极发光的强度和颜色与 Mn²⁺和 Fe²⁺含量,以及 Mn²⁺/Fe²⁺值的定量关系如下:

不含 Mn²⁺, Fe²⁺通常也很少, Mn²⁺/Fe²⁺为零,不发光;

0.05 < Mn²⁺/Fe²⁺ < 0.2 发光强度暗,发光颜色为橙红色;

0.2 < Mn²⁺/Fe²⁺ < 2 发光强度中等,发光颜色为橙黄色;

Mn²⁺/Fe²⁺ > 2 发光强度亮,发光颜色为亮黄色。

(3) Mn²⁺和 Fe²⁺含量,以及 Mn²⁺/Fe²⁺对发光强度和颜色均有影响,这3个因素共同控制了其阴极发光的亮度和颜色,只有三者达到合适的比例发光最亮,颜色最鲜艳,但总体上 Mn²⁺/Fe²⁺的控制作用更强一些。

参考文献:

[1] MEYERS W. J. Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippi), Sacramento Mountains, New Mexico [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1974, 44(4): 837 -

- 861.
- [2] CARPENTER A B, OGLESBY T W. A model for the formation of luminescently zoned calcite cements and its implications [J]. Geological Society of America Abstracts with Programs, 1976, 8 (3): 469-470.
- [3] CHAMP D R, GULENS J, JACKSON R E. Oxidation-reduction sequences in ground water flow system [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1979, 16(1): 12-23.
- [4] MACHEL H G. Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation [J]. Geoscience Canada, 1985, 12 (1): 139-147.
- [5] GREGG J M, HANGNI R D. Irregular cathodoluminescent banding in late dolomite cements: evidence for complex faceting and metalliferous brines [J]. Geological Society of American Bulletin, 1987, 98(1): 86-91.
- [6] NIEMANN J C, READ J F. Regional cementation associated with unconformity sourced aquifers and burial fluids, Kentucky [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1988, 58(4): 688-705.
- [7] BARNABY R J, RMSTDT D J. Redox conditions of calcite cementation interpreted from Mn and Fe contents of authigenic calcites [J]. Geological Society of America Bulletin, 1989, 101 (3): 795-804.
- [8] DROMGOOLE E L, WALTER L M. Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature, and solution chemistry [J]. Chemical Geology, 1990, 81(3): 311-336.
- [9] FARCHILD I J. Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcite: New data and review [J]. Sedimentology, 1983, 30: 597-583.
- [10] 宋志敏. 阴极发光地质学 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1993: 13-177.

Controlling factors of cathodoluminescence of carbonate minerals

SUN Jing, HUANG Xiao-ping, JIN Zhen-ku², XUE Jing-jing

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Xinjiang Oil Field Company, PetroChina, Karamay 834000, Xinjiang, China; 2. College of Georesources and Information, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Cathodoluminescence of carbonate minerals tends to be constrained by the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios. In this study, the calcite cement samples were mostly collected from the Cambrian and Ordovician carbonate rock strata in the Western Hills, Beijing. The cathodoluminescence intensities of these samples can be divided into nonluminescent, weak, moderate and bright types. Correspondingly, the cathodoluminescence colours include nonluminescence, salmon, orange and bright yellow colours. The correlation of the cathodoluminescence intensities and colours based on the microprobe analysis and the Mn^{2+} and Fe^{2+} contents and Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios has led us to the following conclusions. The calcite cement exhibits no luminescence when there is no Mn^{2+} or only a trace amount of Fe^{2+} in the samples, and the Mn^{2+}/Fe^{2+} ratio is 0. The calcite cement exhibits a weak luminescence and salmon when the Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios range between 0.05 and 0.2. The calcite cement exhibits a moderate luminescence and orange when the Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios range between 0.2 and 2. The calcite cement exhibits a bright luminescence and bright yellow when the Mn^{2+}/Fe^{2+} ratios go up to more than 2.

Key words: carbonate mineral; cathodoluminescence; Mn^{2+}/Fe^{2+} ratio