

非金属材料

综合文集

(内部交流)

四川建材学院

一九八三年十月

非 金 属 建 筑 材 料

综 合 文 集

总字 № 3

目 录

找 矿

- 冲击式研磨对蒙脱结构退化之机理.....B. CICEŁ等 (1—10)
全新世碳酸钙沉积物的白云石化.....J. A. McKenzie (11—24)
铁镍矾和水铁镍矾共生与晶体化学：类似reevesite的硫酸盐.....D. L. Bish (25—32)

采 矿

- 湿式喷射混凝土设备综述.....张志呈 (33—48)

原料加工及产品性能

- 在RSP窑中煤的燃烧.....M. Hasumi等 (49—56)
静电除尘方面的新倾向：宽极距，预先荷电，脉冲加能.....H. H. Petersen (57—68)
预热窑用静电除尘器的设计因素.....K. B. Whitwam (69—76)
波特兰水泥熟料的化学控制.....C. W. Moore (77—84)
水泥和硅酸钙的水化研究.....I. Iawed等 (85—102)
硫酸盐腐蚀的化学原理.....J. Bensted (103—112)
超塑化剂的再加入对混凝土强度、坍落度和抗冻性能的影响.....V. M. Malhotra (113—130)

其 它

- 关于《积分中值定理》的注记.....B. Jacobson (131—132)
关于《 Γ 函数推导n维球体积》的注记.....G. Huber (133—134)
关于《拉格朗日型余项泰勒公式》的注记.....A. G. Azpeitia (135—136)
关于《复变函数的类波尔查诺定理》的注记.....Mau-Hsiang Shih (137—138)
铈在铸铁中作用机理的探讨.....李 伟 (139—142)

冲击式研磨对蒙脱结构退化之机理

BLAHOSLAV ČÍČEL 及 GÜNTHER KRANZ

摘要: 已经用红外, α ——射线和差热法对用冲击研磨方式研磨蒙脱石时产生蒙脱石分解的过程进行了研究, 能按照不同速度下, 蒙脱石结构所产生的一系列平行变化来描述其结构的破坏。最快的冲击式研磨引起结构的破坏是可交换阳离子的情况之改变, 接着就是氢氧基团之改变。最缓慢的破坏过程是四面体层和八面体层的分离。结构的破坏是质点分离成薄层, 层的破裂, 由于垂直于ab——方向的冲击而引起的压碎, 配位多面体的重新排列以及结构内的质子的转移。评价这些过程的每一种过程的有关重要性。设想蒙脱石结构完全破坏产生的基质主要由四面体层的残余物和变形的不完全的四面体和八面体组成或者单个原子或由 Van der Waals 力, 结合成群, 或者在某些情况下可能由新形成的化学键结合成群。

在工业操作以及在实验室研究中, 研磨是层状硅酸盐的一般处理。所涉及的过程已经广泛地(被人们)研究过, 特别是高岭土。可以概括地总结这些广泛的研究结果。

湿研磨高岭石在 C 轴方向分离成薄层和变薄层。垂直于 001 面之断裂是第二个重要性的。

干磨引起高岭石晶体的结晶程度之降低。干磨时高岭石的退化比湿磨时之退化进程更加迅速, 而且也涉及到四面体层和八面体层之间的键之断裂。即使是很短时间的冲击研磨也极大地影响了高岭石的红外光谱。

蒙脱石之研究仅仅涉及到蒙脱或斑脱岩之干磨。蒙脱石结构之分解通过电子显微镜, 差热分析和 X——射线来检测之。产生之过程作为矿物的剥离和矿物逐渐的非晶质化来描述, 但不提供所涉及的详细反应。

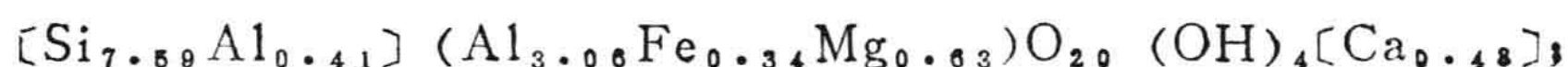
本文之主要目的是描述由于蒙脱石之机械处理所引起之过程, 也就是由冲磨所引起。粘土结构之研究在这方面是有利的, 因为层序之变化以及层本身之变化也许沿着两个几乎独立的过程面进行。

实 验

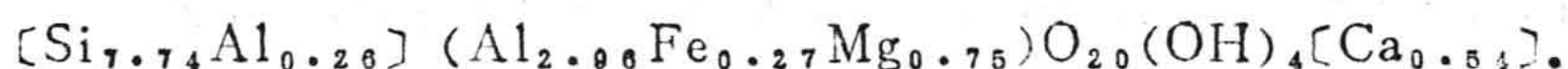
矿物

这里所叙述的工作是进行用水冲洗蒙脱石样品。把 $<1\mu\text{m}$ 的 e.s.d. 部份从捷克的 Jelšovský Potok 及南斯拉夫的 Kriva Palanka 地方所产的斑脱石中分离出来，其后以 10% 的 CaCl_2 溶液处理之以获得 Ca 饱和样品。两者都不含任何别的晶态相。Kriva Palanka 蒙脱石含 0.81% 的游离 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}$ —类型之结构式如下：

Jelšovský Potok



Kriva Palanka



样品的含水量，在 180°C 干燥 3 小时后测定分别是 17.0% 和 16.2%。

方法

振动研磨机型号 VM—3，由 Komunálne služby mesta Hranic 制造，把这种机械用以研磨。研磨机由一个柱状钢容器（10cm 内径）组成，在这个该容器内有一个钢环（8cm 直径）和一个钢的园柱（4cm 直径）同心地装配。在柱状钢容器的表面上有四个冷却叶片以防止样品的过热，样品的温度即使在最长研磨操作时也从不超过 60°C 。把 Ca—蒙脱石 30 克研磨 1、3、6、10、20、40、80、120 和 180 分钟。在研磨的过程中，球磨机 and 样品形成一个封闭系统以防止水份蒸发。而后把样品过 140 目筛（孔径 0.1mm）。

以 Du Pont 990 分析器来作差热分析，样品 30mg，在加热速度为 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下作。

用 Philips X—射线装置，型号 PW—1050，来作 X—射线衍射测定。采用计数来测量 060 线的累积强度，使用带石墨单色器的同一衍射仪，采用计数来测量 060 线的累积强度。采用任意取向的样品（通过 Flörke 及 Saalfeld (1955) 的方法来制备），并且对每一种样品并行的作两个独立性的测试。001 衍射线的累积强度按峰高乘以衍射峰高度一半处的宽度来计算之，该衍射峰采用传统的 X—射线衍射仪来获得。

用 Perkin Elmer 221 型红外记录式光谱仪来获得红外吸收光谱。在玛瑙研钵中用 300mg KBr 与 7mg 样品手工混合。研磨过的蒙脱石的红外光谱包含 910 到 400cm^{-1} 范围的频率。

结 果

研磨过的蒙脱石的红外光谱

根据 Farmer 和 Russell (1964) 以及 Grman (1973)，从蒙脱石的红外光谱中选择四个吸收谱带，这四个吸收谱带是蒙脱石结构中原子的振动特征，其特征如下：

频率 (cm^{-1})	原子团
866	$\text{R}^{3+}-\text{O}-\text{H}$ $\text{OH} $ 到层
633	$\text{R}^{3+}-\text{O}-\text{R}^{3+}$, 如果 $\text{R} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Li}$ SiO_2
522	$\text{Si}-\text{O}-\text{R}^{3+}$ $\text{R}^{3+}-\text{O}-\text{H}$ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$
470	$\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ $\text{Fe}-\text{O}-\text{H}$

用这些吸收谱带之变化来监测在由冲击研磨所产生的强烈机械压力下原子的 $\text{O}-\text{H}$, $\text{Al}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团的谱带的相对持续性。

866cm^{-1} 吸收谱带是 $\text{R}^{3+}-\text{O}-\text{H}$ 振动的特征。在未处理过的物质的光谱中, 这个谱带是显得很清楚的。随着研磨时间的延长, 则该谱带强度降低了, 并在研磨 80 分钟后, 此谱带则完全消失。

根据 Farmer 和 Russell (1964), 谱带 633cm^{-1} 由于垂直于层的 $\text{O}-\text{H}$ 基团之振动, 八面体中中心原子的振动, 假使这些原子是轻原子 (Al 、 Mg 、 Li) 以及 $\text{Si}-\text{O}$ 基团之振动形成的 Serratosa (1960) 关于蒙脱石脱水作用的结果引起 Farmer 和 Russell (1964) 排除 $\text{O}-\text{H}$ 基团作为一个可能信号来源, 并且他们结论是这些可能性中最后一个 (可能性) 大概是最主要的。当前流行的研究结果都是与 Serratosa (1960) 和 Farmer 以及 Russell (1964) 关于可能是 OH —基团所起的作用相一致。在研磨 80 分钟之后, $\text{R}^{3+}-\text{O}-\text{H}$ 谱带 866cm^{-1} 如象在差热分析 (DTA) 曲线中的脱水峰一样消失了。 633cm^{-1} 谱带即使研磨 80 分钟和 120 分钟之后仍存在。这个现象就消除了 $\text{O}-\text{H}$ 基团的振动作为产生 633cm^{-1} 谱带的可能原因。在蒙脱石研磨 180 分钟后的红外光谱中就不存在这个吸收谱带图了。在整个谱图中占支配地位的谱带是在 470cm^{-1} , 这个谱带是由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 引起的, 其特征是弥散的。这个现象就证明了 633cm^{-1} 谱带是由于八面体的中心原子振动所致。

522cm^{-1} 的吸收谱带归因于 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}^{3+}$ 和 $\text{R}^{3+}-\text{O}-\text{H}$ 振动。在研磨 180 分钟后, 这个谱带在 Jelšovský Potok 的蒙脱石的红外光谱中是不存在的。在 Kriva Palanka 蒙脱石的红外光谱中这个谱带仍然存在, 但是这个谱带是很弱的。

蒙脱石研磨 40 分钟后, 在红外光谱图中于 714cm^{-1} 出现一个新的谱带。这个谱带是弥散的, 而且他的强度随着粘土结构的逐渐解体而增强。

图 1 中表示出相关的光谱。

B. Čižel and G. Kranz

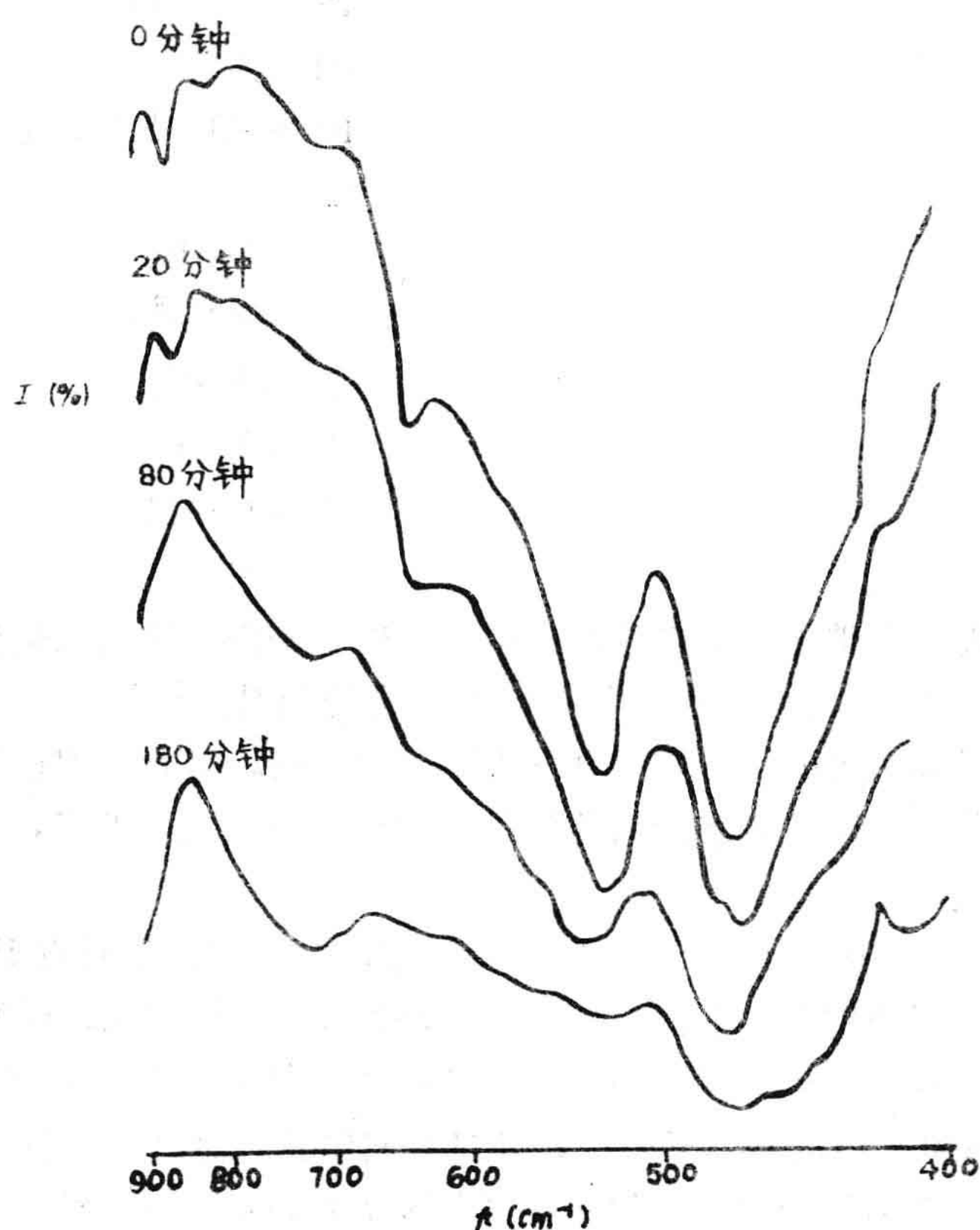


图 1 Jelšovský Potok 蒙脱石的红外光谱：1. 未处理过的样品；2. 研磨过 40 分钟后的样品；3. 研磨过 80 分钟后的样品；4. 研磨过 120 分钟后的样品。

研磨过的蒙脱石的 X-射线研究

X 射线的研究目的在于记录 001 以及 060 反射的位置、衍射峰的半宽高 ($W_{0.5}$) 及其积分强度 (I) 的变化。这两条衍射谱线提供关于结构在不解体阶段时的周期性的信息。由于从两种蒙脱石所获得的分析结果 (在实验误差范围内) 是相同的, 因此就只介绍 Jelšovský Potok 蒙脱石的衍射轮廓 (图 2)。

表 1 中所列的结果表明 001 的衍射线在最初 3 到 6 分钟的冲击式研磨后, 其积分强度稍有增加。从此以后其积分强度就开始系统地降低, 而且在研磨 180 分钟后, 该谱线就不能测量了。

001 衍射线的半高处的宽度在研磨过程中增加了三倍多。由于研磨过程所引起的 d_{001} 的非均匀性和单个质点之层数的降低可能是这种特性的表现。

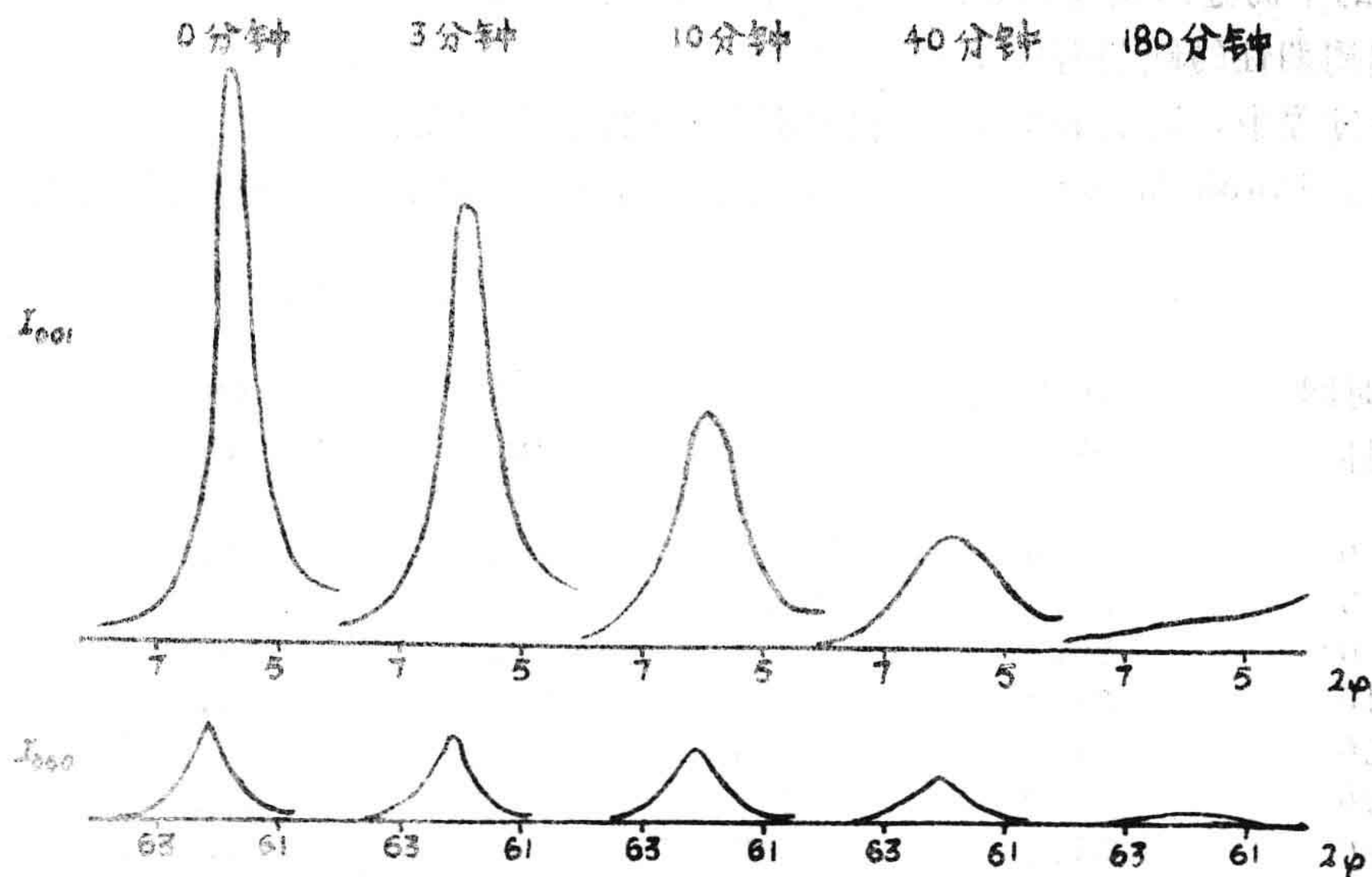


图2 Jelšovský Potok蒙脱石在研磨0, 3, 10, 40和180分钟后的001和060的衍射轮廓。

表1: Jelšovský Potok和kriva Palanka的001衍射谱线峰值的半高处的宽度和强度。

研磨时间 分钟	Jelšovský Potok		Kriva Palanka	
	$W_{h0.5}$	I°	$W_{h0.5}$	I°
0	12.2	100.0	14.7	100.0
3	16.4	102.7	18.7	110.7
6	20.5	96.2	21.6	102.9
10	24.3	83.6	25.3	98.7
20	23.9	71.9	28.8	76.8
40	36.6	57.9	37.5	63.1
80	45	36	45	39.9
120	45	20	45	19
180	X	X	X	X

• 未处理物的强度 = 100.

X = 不能测量。

如表2所示, 060衍射峰的积分强度在最初研磨3分钟的过程中就降低10%左右。而后进似地保持恒量一直到已经经过10分钟为止。在此之后, 结构的毁坏克服支配第一阶段研磨的所有过程(见图3)。在研磨的第一分钟的过程中, 产生的改变从属于另外的研究。采用传统的X-射线程序, 在研磨180分钟之后, 060方向的周期性就消失了。 I_{060} 的测量(采用

带石墨单色器的衍射仪) 表明原来的 I_{000} 大约存在15% (见表2), 即使研磨超过180分钟也是如此。

060 衍射谱线的半高处的宽度在研磨中增加了一倍。这个效应产生于质点尺寸的缩小以及由于研磨而引起周期性的缺陷所产生的。

在这些实验的过程中, d_{001} 和 d_{002} 反射的间距看不到有大的变化。

表2: Jelšovský Potok 和 Kriva Palanka 蒙脱石的 060 衍射谱线的半高处的宽度和积分强度。

研磨时间 分钟	Jelšovský $W_{0.05}$	Potok I^*	Kriva $W_{0.05}$	Palanka I^*
0	25.3	100.0	27.3	100.0
3	27.8	90.3	29.0	89.5
6	29.4	89.3	30.5	90.0
10	31.2	91.0	31.5	91.8
20	34.5	87.5	35.5	85.8
40	42.0	74.8	42.2	71.2
80	51.8	50.2	48.4	49.7
120	58.9	34.0	55.0	33.5
180	X	13.2	X	16.2

* 未处理物质的强度 = 100.

X = 不能测量.

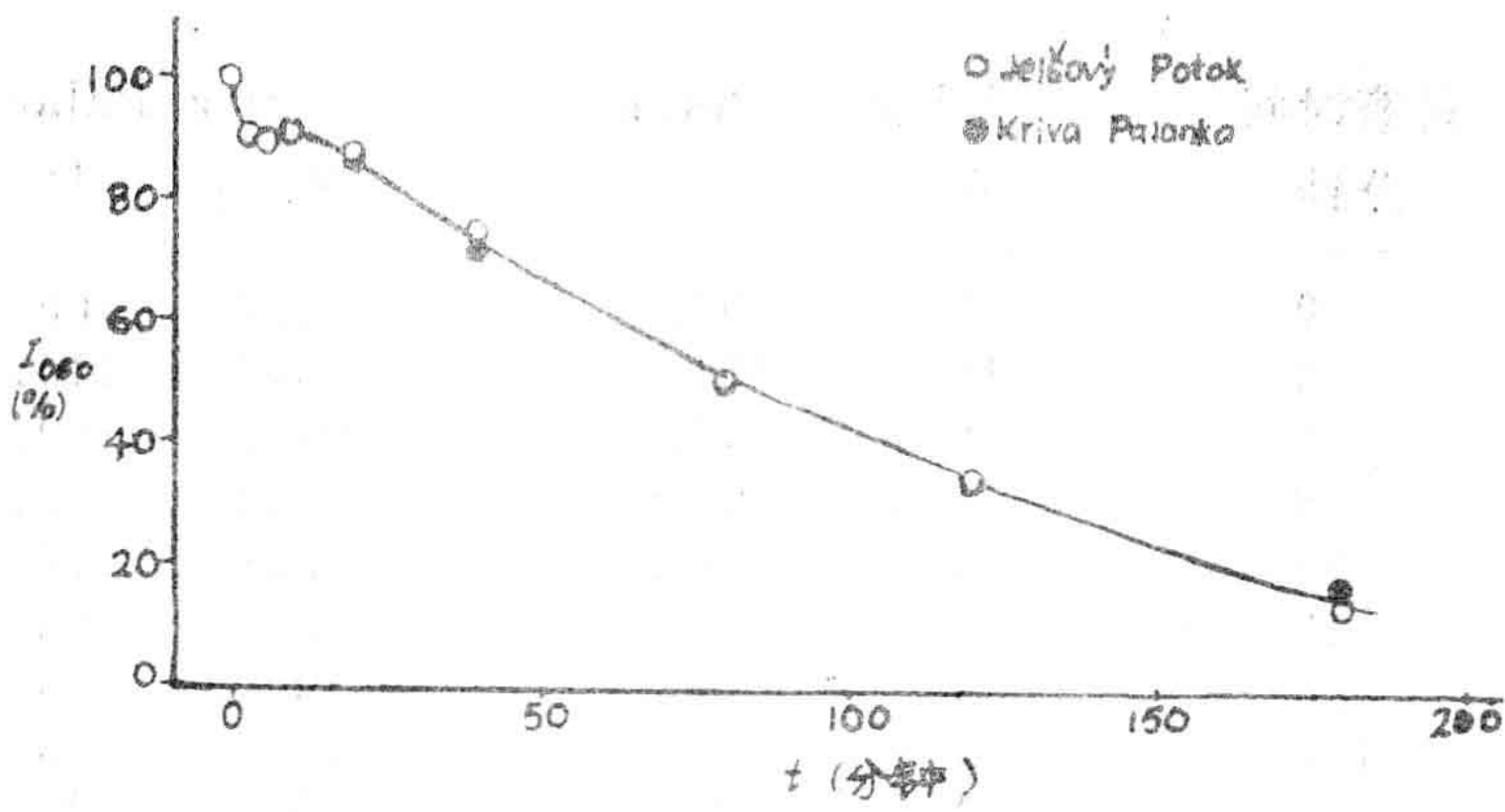


图3 对Jelšovský Potok和Kriva Palanka蒙脱石经过冲击研磨后的的变化。

研磨过的蒙脱石的差热分析

在图4中提供原始的 Jelšovský Potok 蒙脱石及其研磨过的产物的差热分析曲线。表3提供了各种反应的峰温, 其峰温以大写字母A—E区别之。A代表矿物的脱水反应。钙—蒙脱石具有一个迭加的双吸热峰, 此峰一直到冲击式研磨6分钟之后仍能识别。但研磨10分钟后, 此双峰就消失了, 而且只存在一个单一的吸热峰。

以大写字母B表示脱羟基反应。670℃的峰温对蒙脱石来说并非是不普通的。在研磨后，脱羟基作用所引起的峰温则降到614℃，并且在研磨80分钟后，此峰就完全消失了。

大写字母C代表第三个吸热反应，此种反应与Cheto和Wyoming两种类型的蒙脱石矿物的层状结构的消失相关联（Grim和Kulbecki, 1961）。在研磨40分钟后，此峰完全消失（图4，曲线2）。

D和E表示两个释热反应，此反应是高温相产生的特征。能看到上述吸热峰的第二个峰的形态是逐渐变化的（见图4中的曲线1和2）。这些高温相将另文详细讨论之。

表3：Jelšovský Potok 蒙脱石的未处理过的样品和研磨40和180分钟后的产物的差热分析曲线的峰温。

研磨时间 分钟	A• ℃	B• ℃	C• ℃	D• ℃	E• ℃
0	120	670	906	1018	1112
40	115	614	—	1015	1088
180	125	—	—	1012	1080

• 论文中说明

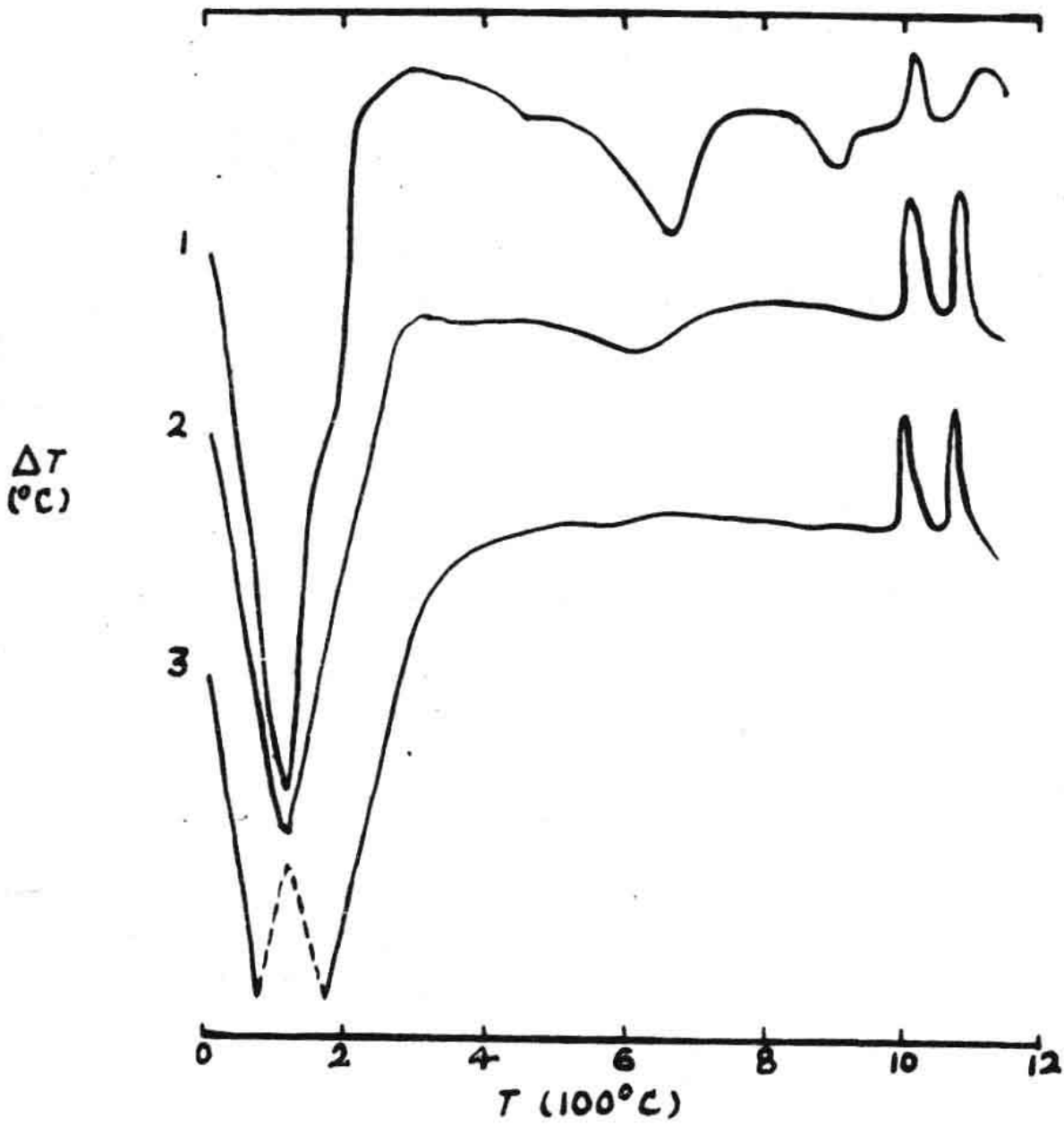


图4 Jelšovský Potok蒙脱石的差热分析曲线：1. 未处理过的样品。

2. 研磨过40分钟后的样品； 3. 研磨过180分钟后的样品。

把由于研磨而引起蒙脱石结构破坏的机理作为一系列平行变化来加以描述。

就质点厚度的变化和尺寸的缩小而言,随着产生小的等轴质点之形成,我们认为 KÖhler等(1960)和Juhász(1973)提出的看法是正确的。

根据本研究的结果,由冲击式研磨蒙脱石所引起的最快的反应是可交换的阳离子情况的变化,这种变化已用差热分析检测出来。Juhász(1973)通过这样一种作用解释蒙脱石的研磨过程中介电常数和导电率的变化。差热分析曲线只显示出脱水吸热的肩状峰的失去,而此脱水吸热效应是层间 Ca^{2+} 具有水化作用所形成的包壳特征所造成的。这个水化作用的包壳能通过层间空隙和在质点的表面上的不同水化情况来产生。

根据差热分析曲线(在研磨40分钟后,效应C)和X—射线资料(研磨180分钟后)在层状结构的消失问题上存在一个明显的矛盾。这个矛盾能通过把差热分析的信号的低强度与所测物质中有序相的足够低的浓度所产生的衍射效应的对比来解释之。

矛盾的另一种解释将会涉及到这种反应过程中通常所认可的某些变化。Grim和Kulbicki(1961)的解释是建立在未处理过的蒙脱石的差热分析和X—射线数据的相互关系的基础之上的。如果天然物质显示出这种反应,而且只把天然物质进行加热,那么这种解释是可以接受的。在我们的实验中,以C标出的反应在一系列研磨实验中比C—方向结构的周期性的消失早得多。因此可以把此反应作为蒙脱石层状的去羟基结构重新排列成为一种新的非层状的隐晶相来解释,而在这种隐晶相中,必须保持原来其结构很完善时的确定体积。如果这样一种极限体积不存在,那么高温反应就具有不同的特征(见标D的峰形的变化),而且可以形成不同的矿物。

如果人们接受了蒙脱石的差热曲线上的第三个反应的这样的一种解释,那么差热分析数据和X—射线数据两者结合就可以提供有关C轴方向结构周期性的破坏的两个阶段的证据。

冲击式研磨40分钟后所产生的蒙脱石结构的降低过程中, 866C m^{-1} 的红外振动谱带(此谱带认为是由于 Al—O—H 振动所造成的)消失了。差热分析曲线仍然显示出残留在蒙脱石结构中的些些氢氧基团之存在。在研磨80分钟后的蒙脱石的差热曲线上,脱氢氧基团的峰消失了。我们可以把这个差异归因于对所检测的矿物结构中的氢氧基团所采用的方法其灵敏度不同造成的。在任何情况下,在冲击式研磨80分钟以后,在蒙脱石结构中,氢氧基团的状况都改变到它们不显示出它们常常具有的振动特征。由于系统中的水量保持不变(在新的 Jelšovský Potok 物质中 H_2O 的量是17%,在研磨180分钟后的产物中是16.2%),显然OH基团仍然结合在逐渐退化的基质中,OH基团的结合有两种方式,或者以未饱和的断键连结的OH基团的形式,或者作为水分子被吸附在逐渐退化的基质上。

层面的周期性(通过方位反射)、060反射的积分强度和半高处的宽度都是蒙脱石结构的最持久的要素。在研磨180分钟后, 633C m^{-1} 红外谱带的消失表明八面体层的 $\text{R}^{3+}\text{—O—R}^{3+}$ 振动特征的缺失,或者说残余的 $\text{R}^{3+}\text{—O—R}^{3+}$ 基团也许受到变化以致于它们显示不出

它们通常的振动频率。从这样的结果出发，我们就能假定在120到180分钟的冲击研磨后，就毁坏了蒙脱石的2：1层状结构中存在的八面体层的主要部份（如果不是全部的话）。

在同一时间里， Si—O—R^3 振动的红外 522Cm^{-1} 特征的吸收谱带消失了。这就表明在蒙脱石的四面体层和八面体层之间已经断开。由于两层都具有一个共有氧原子平面，因此两者都不具有一个完全的配位多面体。这种毁坏表明2：1层的总的解体，而2：1层的解体出现在垂直于层面方向上，没有周期性。X—射线衍射证实在此方向的周期性缺失了（即001谱带消失）。

从图2就能看到001衍射线的强度比060衍射线的强度更加迅速地下降。对两条衍射谱线的半高处的宽度来说，同样是正确的（见表1和表2）。在这些研究中采用冲击式研磨技术时，正切力超过垂直力而居优势，因此之故，质点的滑动或各个2：1层在ab平面内的滑动比它们在ac或bc平面内的破裂更具有可能性，特别是研磨的第一阶段。结果，质点就变薄。分裂的2：1层能作为夹层继续保持在正在形成的不规则性的其它2：1层之间，这就导致了衍射线强度的降低和它们的半高处的宽度之增加。在垂直于堆积的方向上能产生的第三个过程是质点构成的层内部的分解。八面体和/或四面层的毁坏就导致了影响所测定的两参数的不连续性。

质点的滑动并不影响ab平面内的周期性，且060反射保持恒定。上述的第二和第三过程亦影响060衍射线的强度和 W_{060} 。

在上面讨论的基础上，我们假定当开始以冲击式研磨20分钟时，则以C—方向上质点的变小占主要优势，而在以后的冲击式研磨相中则是ac平面和bc平面内质点的破坏为主（伴随着结构的压碎）。

总 结

由于冲击式研磨而引起蒙脱石结构的解体能把它作为以不同速率同时变化的一系列过程来描述。

最快的反应是可交换的阳离子的变化，这种变化能通过钙—离子在夹层位置中以及在质点表面上的不同水化情况来解释之。这个反应在前10分钟的冲击研磨时就近于完成了。

接着是氢氧基团的状况变化。在研磨80分钟后，在部份破坏的结构中没有原来的氢氧基团排列的信号。氢氧基团继续保持在系统中，它们或者以水分子的形式吸附在结构受破坏的基团中，亦或以氢氧基团之形式结合在未中和电性的键上。

蒙脱石结构的最缓慢的退化过程是四面体层和八面体层的分离以及四面体层和八面体层的毁坏，我们能设想在冲击研磨180分钟后，这种毁坏就趋近于结束。

结构的退化以不同的方式继续进行。在本文中已经提到下列过程：

（1）质点沿ab平面的层离作用（Bloch, 1950和很多其他作者，见绪言部份）。

（2）质点沿ac和bc平面的破裂（出处同上）。

（3）垂直于ab平面方向的堆积层的压碎，因此毁坏了部份四面体和/或八面体层。

(4) 某些中心离子的配位多面体的重新排列。

(5) 在结构内质子从一个平面转移到另一个平面 (Miller和Oulton, 1970) 。

实验结果的分析表明质点的层离作用在结构的退化作用的早期阶段是主要的。在冲击研磨以后的相中, 结构破坏和压碎是主要的。

多面体的某些中心原子的可能的重新排列以及在结构内的质子的转移必须进一步作实验以便建立冲击研磨过程中在不同研磨时间上述两种情况的重要性。

假定蒙脱石结构破坏后的基质主要由残余的四面体层和变形的不完全的四面体和八面体组成, 或者由Van der Waals力或者由新形成的化学键以成群的方式把各个原子聚集在一块。

译自: Clay Minerals (1981) 16, 151—162

译者: 李明德

校对: 王 迂

全新世碳酸钙沉积物的白云石化

根据阿拉伯联合酋长国阿布·德黑布海岸的
萨勃哈稳定同位素研究

(JUDITH·A·MCKENZIE) 地质协会,
瑞士技术联合会 (ETH) 瑞士苏黎世

摘 要

在阿拉伯联合酋长国的阿布·德黑(Abu Dhabi)海岸萨勃哈下面发现全新世碳酸钙沉积物的次生白云石化。对萨勃哈沉积物和海水的稳定同位素研究表明:在34℃和49℃之间的温度下,富钙白云石与海水处于同位素相平衡条件下沉淀。这些计算的温度与白云石正在形成时的沉积物里所测得的温度一致。霏石或许还有高镁方解石作为白云石形成时的中间物,这通过溶解——再沉淀过程继续进行,随着时间的推移,白云石显得“老化”,在结晶格架里有序度增加,晶体增大,并且同位素继续与萨勃哈地表以下较深处所发现的较低温度的海水处于平衡状态。成岩作用过程和同位素再平衡过程也产生在共存的碳酸钙相里。“老化”的最终产物是方解石和白云石混合物,在此混合物中碳酸钙相彼此间以及它们的近似35℃的环境都处于位素平衡之中(方解石和白云石的计算温度分别为36或35℃而在夏末测得32.4℃)。对于与共存的方解石处于同位素平衡的次生交代白云石来说(Fritz和Smith 1970; Matthews和Katz 1977)两种最终产物之间的氧——18分离物($\Delta_{\text{白云石}}^{18} - \text{方解石} = +3.2\%$)均在所预期的实验所提出的范围。

导 言

沉积岩里的白云石的成因问题长期都有争论。在老的地层资料里,白云石是由两种不同的过程形成。虽然可以把绝大多数的白云石作为碳酸钙次生交代的产物来认识,可是相当数量的白云石似乎是原生沉淀的。同生的方解石和白云石稳定同位素成分是现今研究白云石形成的化学机理的一种方法。在同一环境中缓慢沉淀的方解石和白云石应该彼此处于同位素平衡之中。

包含方解石和白云石在内的变质集合物的同位素研究预示了在沉积白云石里相对于共存的方解石有5‰到9‰的平衡氧同位素富集 (Clayton和Epstein 1958; Engel等1958; Sheppard和Schwarz 1970)。从实验室实验获得的外推25℃的同位素平衡数据表明:与方解石相平衡的白云石氧-18将富集4‰到7‰ (Epstein等 1964; O'Neil和Epstein 1966; Northrop 1966); Northrop和Clayton 1966)。对有序白云石来说,这些值是使用磷酸分离系数来计算的 (Sharma和Clayton 1965)。事实上,不表示预期分离,全新出的白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (Degens和Epstein 1964)和低温水热白云石 (Friedman和Hall 1963),总是等于或仅稍大于共存方解石的比率。为了解释预计的和实际分离之间的矛盾,因此提出三种可能的解释:(1)白云石不是一沉淀物而是起因于镁离子对钙离子的直接晶格取代 (Degens和Epstein 1964); (2)显示少量氧同位素分离的共存的白云石一方解石对不仅仅是平衡集合物 (Northrop和Clayton 1966; O'Neil和Epstein 1966); (3)白云石首先作为含水的亚稳定的原生白云石沉淀下来,而这种白云石较接近于含水方解石,以后转化成理想的白云石,而这种白云石还保留着原先它的同位素组分 (Fritz和Smith 1970)。

实验室的低温(25到78.6℃)研究 (Fritz和Smith 1970)证明了最后的设想。他们的工作证明与同生方解石相平衡时白云石的氧-18将会富集在3‰到4‰范围内,假若用磷酸分离有序的白云石,这个范围能增加到2‰到4‰ (Sharma和Clayton 1965)。卡泽(Katz)和马太(Matthews 1977)近来作了热液实验进一步证明:次生白云石化是溶解—沉淀现象,它包括中间相的结晶作用,而且得到的含水白云石的同位素分离比过去从高温资料外推法所获得的同位素分离低,但仍比含水方解石的分离高 (Matthews和Katz 1977)。

从产生全新世白云石地区的碳酸盐沉积物的稳定同位素研究,对实验室工作是一个重要的补充而且提供了一个检查来自实验室的结论是否正确的方法。已经对小区域原生白云石的沉积作用作过研究,如加利福尼亚的深泉湖 (Clayton等1968a)和南澳大利亚的科隆(Coorong)泻湖 (Clayton等1968b),但是较大区域的次生交代白云石化的同位素研究、老岩层里形成白云石的主要模式却没有人作。本文的目的就是在一个新的典型的全新世白云石形成作用地区研究次生交代白云石化的形成过程 (波斯湾的萨勃哈)和在共生白云石和碳酸钙相之间测定同位素关系。

阿 布·德 黑 布 海 岸 的 萨 勃 哈

在波斯湾的阿拉伯一侧,海底有一个很平缓的斜坡,它包括卡塔尔半岛和霍尔木兹海峡之间的一个宽的浅海湾。沿阿拉伯联合酋长国区域内的海湾东南延伸海底有复杂的海岛和浅滩,为一系列泻湖和小海湾提供了屏障。在高潮水平之后和之上就命为海岸萨勃哈 (图1),这个区域宽8到10公里。萨勃哈这个字是阿拉伯字的译音,意思是盐坪。萨勃哈在自然景观上是很平坦的,部分地表受到破坏是由于形成蒸发盐壳而引起轻微的挠起所致。萨勃哈海岸位于潮上带内而向陆地边缘则以中新世的含石膏的和白云质白垩和砂岩所形成的低的陡峻的基底为界。

阿布·德黑布的萨勃哈是以碳酸盐沉积物作为泻湖的海浸内充填,并经过了7000年的历

史才形成的 (Evans等1969)。起于大约4000年前,海浸最高达到现今海平面之上1 m左右。从那时以来,海退的结果导致沉积物以水下、潮间、潮上次序向海洋方向进展。一旦位于高潮之上,整个层序则以风蚀的沙盖顶,而风蚀沙则来源于先存在的大陆沙丘。在萨勃哈地表之下,碳酸盐沉积物的早期成岩蚀变已经开始。区域的干旱气候条件利于蒸发盐矿物的典型矿物系列生成(白云石、石膏、硬石膏和石盐)。在图2里,表示萨勃哈沉积物的理想剖面。在海岸萨勃哈之下的水循环模式和白云石化的水溶液以由蒙肯惹(Mckenzie)等人(1980)作了描述和估计。

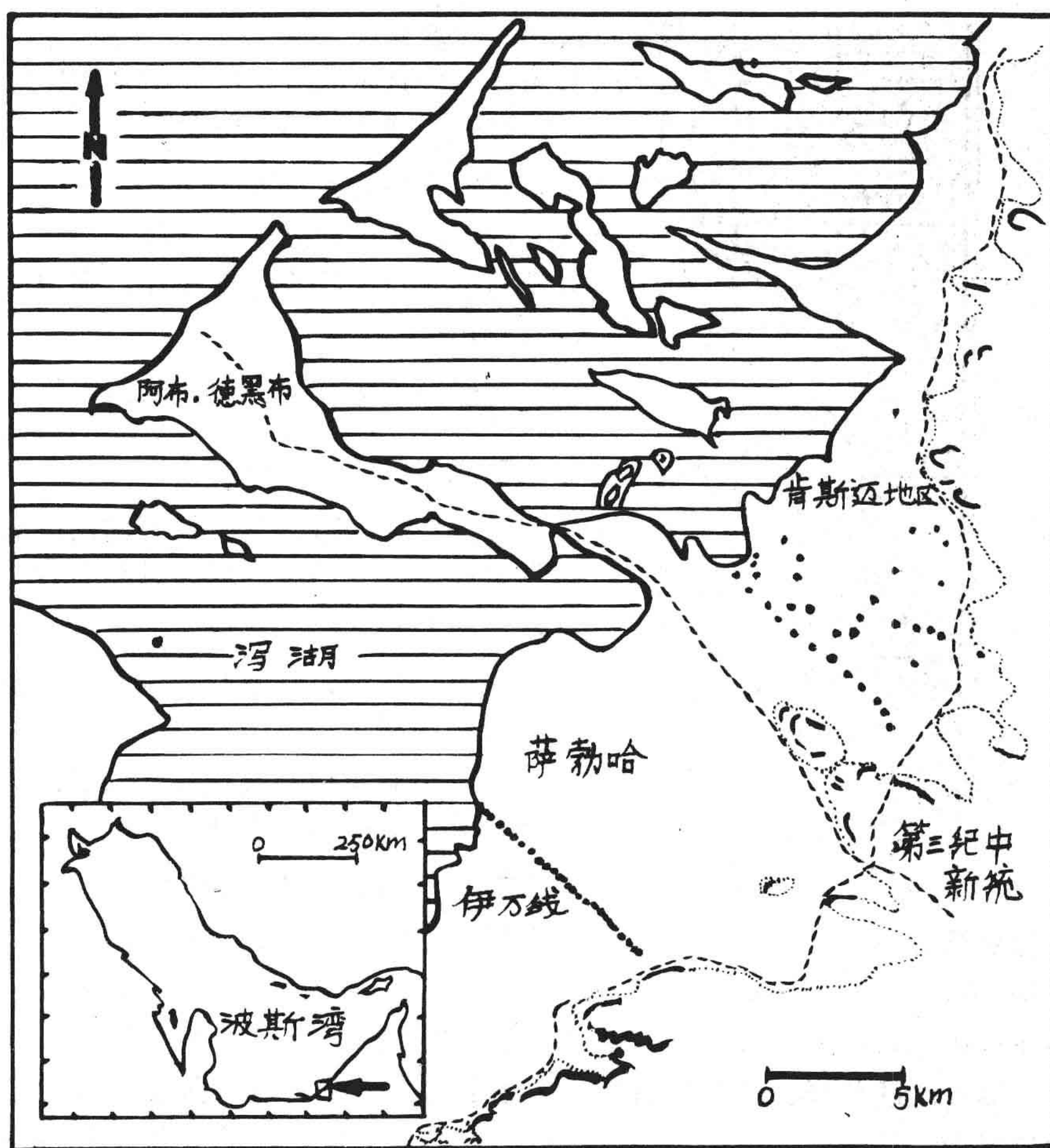


图1 阿拉伯联合酋长国阿布·德黑布岛连接海岸地区图,表示伊万线和肯斯迈两区域的取样工作,点代表样品位置,虚线是当地公路。

碳酸盐矿物学

萨勃哈沉积物是从两个先前研究地区收集整理的(图1),即伊万(Evans)线,即从中新世陡崖进入到泻湖横跨整个萨勃哈(Evans等1969; Bush 1973)的剖面线和肯斯迈(Kinsman)地区(一个观测区)(Kinsman 1966; Butler 1969; Patterson 1972)。从高潮的

高水化向大陆按一定的观测距离选择采集位置，取样点选在萨勃哈地表以下新挖掘的坑里。采集的许多样品要按顺序整理，以保证采自上部和下部的各白云石化相均有代表性的选择，而且包括碳酸盐外壳在内(图2)。为了比较，要采集到泻湖的碳酸盐泥(AD13、AD14和AD18)和现代外壳部分一样)(AD20)、鲕粒(AD16)和中新世白垩(AD41)。为X射线衍射和稳定同位素分析备样时，把样品分散并且以去电离的水过滤之，把 $<63\mu\text{m}$ 部分(鲕粒除外)保留下来和用于本研究。

单位

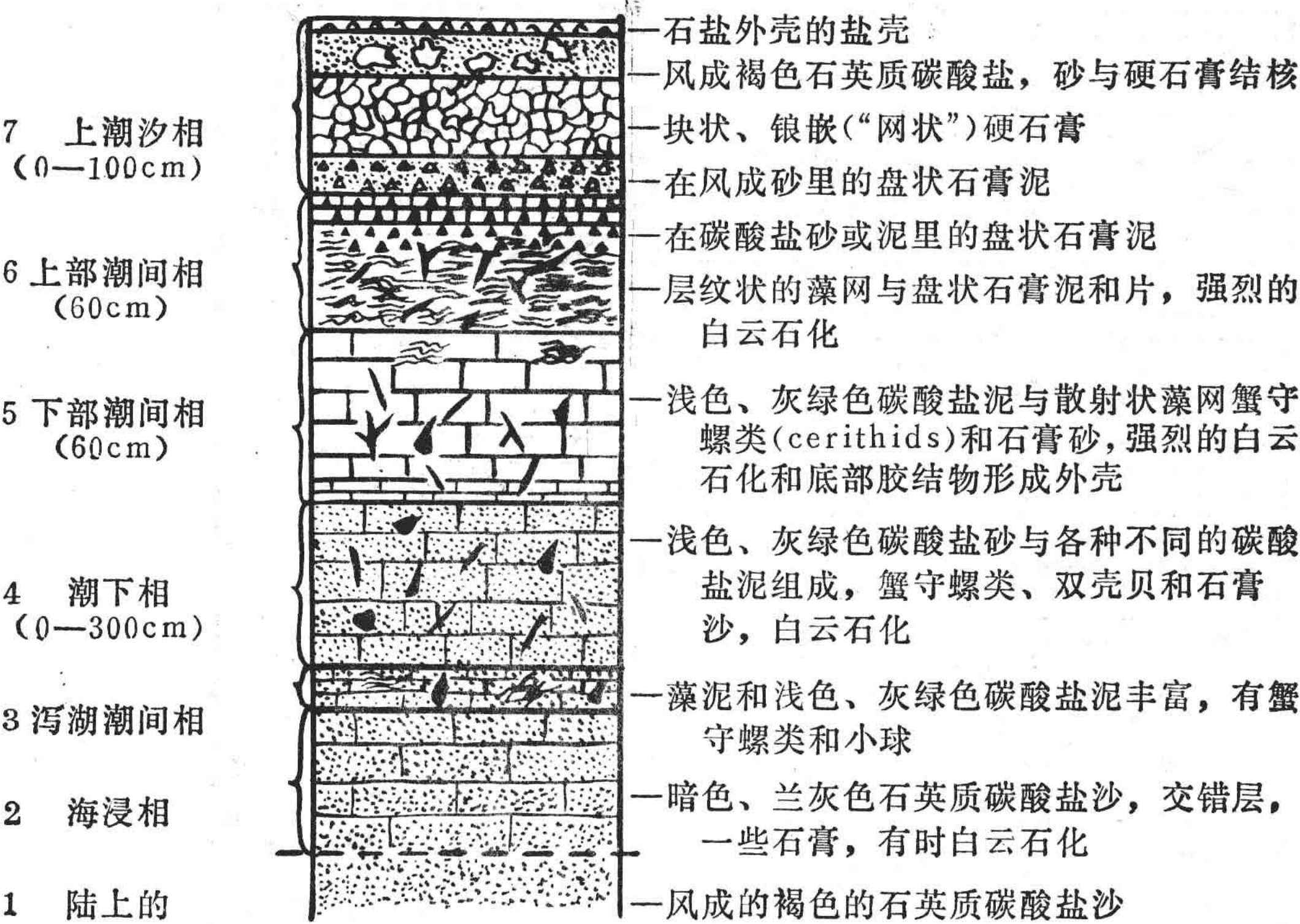


图2 萨勃哈沉积物理想化垂直剖面，由伊万(Evans)等(1969)、巴特(Butler)(1969)、柏特松(Patterson1972)、席勒顿(Schneider 1975)编辑和分别观测，岩性单位实际厚度不变或局部完全缺失。

用X射线衍射去测量碳酸盐样品是白云石形成的稳定同位素研究的一套最好的鉴定方法。在稳定同位素研究中，样品的X射线衍射分析值已列在表1里。碳酸盐混合物的成分是以总的碳酸盐的重量百分比记入表中的。用各种碳酸盐组成(霏石、低镁方解石、高镁方解石和白云石)的主要反射峰的高度来计算各自的相对成分。精确程度无疑随着碳酸盐组成数的增加而降低，特别是在低镁和高镁方解石之间有峰值迭加的情况下。柏特松(1972)发现对他的阿布·德黑布的碳酸盐样品的X射线衍射研究来说，其绝对重复性是在 $\pm 7\%$ 的范围内。在高镁方解石里镁的克分子百分数和白云石里的钙的克分子百分数是以内标为依据，根据各自的主峰的 2θ 的位移来测定的。(Goldsmith等1955、1961)。白云石里有序度是通过 $(11.0)=(101)$ 的衍射峰的强度去除定有序程度的谱线 $(01.5)=(221)$ 的强度来计算的(Goldsmith和Graf 1958)。此定有序谱线表示在C轴方向钙和镁的混合层。因此，上述比

表1 碳酸盐矿物学

样品 编号	位置a 编号	Km 高度	Cm 地表以下	相单元b	碳酸盐总计%			在白云石里 的Ca克分 子%	白云石列 排的程度
					霏石重量%	方解石重量%	Mg-方解石 重量%	白云石 重量%	
AD16	海洋			鲕粒					
AD13	泻湖			泥					
AD14	泻湖			泥					
	泻湖			泥					
	泻湖			外壳					
:	C			5					
:	BE9			5					
:	BE9			外壳					
	BE9			4					
	B								
	B								
	B								
	B								
	B								
	LB15								
	60								
	60								
	60								
	67								
	67								
	73								
AD90	Lp1			外壳					
AD56	NK10			4					
AD41	中新统			5					
				白垩					

a 肯斯迈地区的样品是有字母的，伊万线的样品是数字号码。

b 参看图 2 关于相的描述。