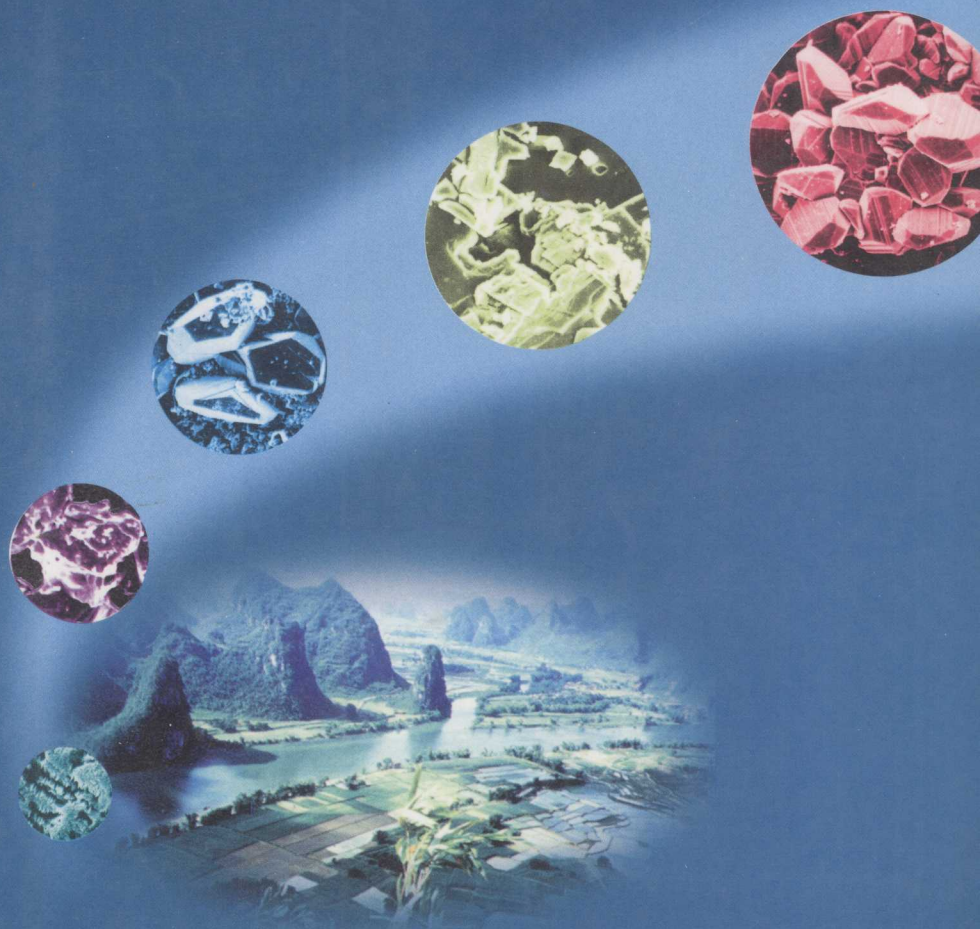


国家自然科学基金项目成果

微观喀斯特作用 机理研究

韩宝平 著



地质出版社

微观喀斯特作用机理研究

韩宝平 著

国家自然科学基金项目成果

地质出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

微观喀斯特作用机理研究/韩宝平著. -北京:地质出版社,1998.7

ISBN 7-116-02615-0

I. 微… II. 韩… III. 岩溶作用-显微构造-研究 IV. P512.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 14884 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:屠涌泉

责任校对:田建茹

*

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092 1/16 印张:5.25 图版:78 页 字数:125000

1998 年 7 月北京第一版·1998 年 7 月北京第一次印刷

印数:1~300 册 定价:43.00 元

ISBN 7-116-02615-0

P·1909

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

序 (1)

喀斯特在我国又称岩溶。深入了解其作用机理,对于岩溶地貌的成因、碳酸盐岩地区水化学的形成、油气储运、石漠化改造、古环境重建及全球变化研究等均具有重要的理论意义和实际意义。所以,几十年来,各国有关学者付出了巨大的努力,对岩溶作用机理进行了研究,发表了数以百计的论著。其中,取得的重要进展有 70 年代 Plummer 等人提出的 PWP 方程,它主要阐述了方解石溶解的表面化学反应机理;在此基础上,针对溶液中 CO_2 慢速转换反应和水动力条件对速率的控制, Dreybrodt 等于 90 年代提出了方解石溶解、沉积速率控制的扩散边界层 (DBL) 理论模型,后由有关学者在野外和室内的工作 (刘再华等, 1995, 1997) 得到了证实和扩充。特别是这些试验发现了水动力和 CO_2 慢速转换对方解石溶解、沉积速率的显著控制及相应的控制条件。至此,对岩溶作用机理的认识有了较全面、深入的发展。

本书在总结了有关的研究进展后,另辟蹊径,通过对岩溶作用产物微观形态的扫描电镜观察并配以成分波谱、能谱分析,对岩溶作用机理从另一角度作了深入全面的研究。作者从微观喀斯特作用机理研究的四个基本原则出发,系统地总结了自己十多年来进行该项研究的经验和体会,反映了作者严谨的科学作风。密切联系野外生产实际、微观与宏观相结合是本书的又一特点。更为重要的是,作者将十多年来积累的扫描电镜照片的精华以 156 个图版近 1200 幅照片附于书后,作为对文字阐述的补充,可谓图文并茂。

该书的正式出版将是对岩溶研究的又一贡献,相信会受到读者的欢迎。

中国科学院院士
中国地质学会岩溶专业委员会主任

袁道先

1998 年 3 月

序 (2)

水-岩反应的微观现象及空隙组构是喀斯特作用研究的重要方面,随着科学技术的进展,使我们得以进行微米级甚至毫微米级的测试与研究,通过微观至超微观的技术手段去认识现象,积累了大量信息以后才有可能分析水-岩反应的过程及本质。

作者正是通过这一途径进行喀斯特作用机理研究的,其贡献是:

1. 对岩盐、石膏、主要碳酸盐矿物及若干伴生矿物在扫描电镜下的形态通过观察获得图象资料,并从晶体化学、结晶学方面加以解释。

2. 详细介绍了国内外常用的喀斯特作用动力学模拟设备、方法及结果并评述了其优缺点。

3. 根据天然及人工溶蚀试样的扫描电镜观察,得出表面反应控制下的结构和成分的选择性溶蚀是微观喀斯特的本质特征。溶蚀作用的差异取决于岩石矿物成分及岩石结构一成因类型差异的论述已经很多,是不均一喀斯特作用的重要特征之一,但是从微米级的观察同时配合点、线扫描分析作出较系统的论述尚属首次。

4. 对生物碎屑灰岩及鲕粒灰岩的微观溶蚀形态研究以后,认为其喀斯特作用强烈,是良好的含水介质,从而揭示了其富水的本质机理。

5. 对碳酸盐岩中的空隙从成因、结构、规模、连通特征等方面予以分类,并给出大量图象,通过应用于含水层、储集层实例研究,给出了微观评价的依据,还讨论了岩石在应力应变过程中对渗透率的影响。

作者所提供的喀斯特作用过程的矿物、空隙等微观研究的大量图象并从理论上加以阐述的成果,是多年来深入研究而非一朝一夕就能得到的结果。成果具有很高的应用价值,是一部认识微观喀斯特现象的手册,并为从纳米尺度上研究和应用原子、分子现象及其结构信息更深入地研究喀斯特作用动力学奠定了基础。

作者还提供了从溶蚀试验设计到结果分析及应用的范例。这将推动喀斯特作用的微观研究,并应用于地下水、石油和天然气储集特征评价。特此向读者推荐。

中国科学院研究员



1998年5月

在一定尺度内,地质现象的微观特征与宏观特征存在着自相似性,宏观现象是由微观现象组成的,而微观现象常常反映着宏观现象的本质特征。

——作者题记

前 言

喀斯特 (Karst) 作为一个专业术语、名词已有 100 多年的历史了。在这期间, 国内外科学工作者对喀斯特现象进行了大量的、系统的研究, 特别是近 20 年来, 获得了大量突破性的成果, 已形成了一门学科——喀斯特学^[1]。我国的喀斯特研究最早始于明代地理学家徐霞客, 但作为科学进行大规模的系统研究则始于解放以后。以《中国岩溶研究》一书的出版和《中国岩溶》这份国内唯一喀斯特研究专业刊物的公开出版发行为标志^[2], 我国的喀斯特研究进入了一个蓬勃发展的时期。我国喀斯特研究者利用得天独厚的自然条件, 并密切结合国民经济发展的需要, 以科学、求实的态度进行了大量深入、系统的研究, 出版了以《中国岩溶学》为代表的几十本专著^[3]。以袁道先院士和张寿越教授为代表的中国喀斯特研究者, 积极参与国际交流, 促成并领导了国际地质对比计划 IGCP229 项目“地质、气候、水文与岩溶研究”。1993 年 8 月在我国北京召开了第十一届国际洞穴学大会, 向国外同行展示了中国喀斯特工作者的丰硕成果。这些均表明我国的喀斯特研究是走在世界前列的。

纵观国内外喀斯特研究, 宏观方面的工作较为系统完善, 主要喀斯特地区均有专著出版; 在微观研究方面, 虽然许多人做了大量工作, 却尚无一本专著发表。众所周知, 宏观现象是由微观现象组成的, 微观现象常常代表着宏观现象的本质特征^[4]。作者自 1982 年在中国科学院攻读硕士研究生以来, 一直从事微观喀斯特机理研究, 已观察分析了不同环境中的试样近千块, 拍摄了 5000 余张扫描电镜照片。为了总结以前的研究成果, 并推进本方向的研究, 现精选出 1200 张典型扫描电镜照片结集出版, 抛砖引玉, 供同行们研讨。

本书共六章, 有 156 张图版照片。第一章主要讲述利用扫描电子显微镜进行微观喀斯特作用机理研究时, 应掌握的一些基本原则, 这是作者十几年研究的经验总结与思考; 第二章为扫描电镜下主要可溶岩矿物的形态特征研究, 它是微观喀斯特作用机理研究的基础; 第三章, 根据大量照片, 研究了喀斯特微观溶蚀机理, 对表面反应控制下的选择性溶蚀作用及各种溶蚀形态进行了系统分类总结; 第四章主要对溶解作用的逆过程一次生碳酸盐矿物的沉淀进行了研讨, 阐述了多种因素对晶体形态及其聚合方式的影响; 第五章, 运用先进的微孔隙结构分析仪, 定量地研究了天然条件下碳酸盐岩的空隙结构特征及其演化规律, 并通过研究实例讲述了本项研究的作用; 第六章利用先进的液压伺服机研究了碳酸盐岩空隙结构对其渗透性的影响, 并根据全应力应变过程中的渗透率曲线, 结合试验前后岩样孔隙结构分析, 探讨了渗透试验过程中空隙的演化情况。

作者首先感谢张寿越教授将本人引入本研究领域。本书中的照片为作者十几年的积累。感谢国家自然科学基金委员会的资助, 使我能系统地补拍了任丘油田深层喀斯特微观照片。在矿物学方面与李壮福讲师的讨论, 使作者受益匪浅, 特此感谢。中国矿业大学分析测试中心的聂继红工程师和中国科学院地质所的张汝藩高级工程师, 协助拍摄了大量的扫描电镜照片; 何宇彬、张汝藩、杨明德等同志分别提供了几张照片, 在此一并致谢; 作者感谢袁道先院士和张寿越教授在百忙中阅读本书稿后提出的宝贵的修改意见, 和袁先生为本书

作序。本书全部插图由方丽珍女士清绘，钱力、陈亮等同志承担了本书的全部文字录入排版工作，在此一并致谢。

借此机会，我也要衷心感谢爱妻许爱琴讲师，是她在承担了大量繁重的教学任务之外，还默默操持家政，使我解除了后顾之忧，可以全身心投入本项研究及本书的写作之中。

谨以此书献给过去曾经关心、爱护过我的全体同志们！

韩宝平

1998年2月25日于徐州矿大

目 录

序 (1)	
序 (2)	
前 言	
第一章 微观喀斯特作用机理研究的基本原则	(1)
一、真实性原则	(2)
二、重复性原则	(2)
三、正确把握微观尺度效应	(2)
四、微观研究必须与宏观分析相结合	(2)
第二章 扫描电镜下可溶岩矿物的形态特征	(4)
第一节 石盐、石膏晶体的微观形态特征	(4)
一、石盐	(4)
二、石膏	(4)
第二节 碳酸盐矿物微观形态特征	(5)
一、文石	(5)
二、高镁方解石	(6)
三、方解石	(6)
四、白云石	(8)
五、菱铁矿	(9)
六、菱镁矿	(9)
七、菱锌矿	(10)
第三节 碳酸盐岩常见伴生矿物的微观形态	(10)
第三章 微观喀斯特溶蚀机理研究	(12)
第一节 喀斯特作用的动力学原理及国内外研究进展	(12)
一、碳酸盐岩溶蚀动力学原理	(12)
二、模拟实验研究	(13)
三、数值模拟研究	(19)
四、岩石表面形态观察	(20)
第二节 喀斯特微观溶蚀机理研究	(20)
一、对微结构的选择性溶蚀	(22)
二、对物质成分的选择性溶蚀	(22)
第三节 典型微观溶蚀形态	(26)
一、微观孔隙类型	(26)
二、生物碎屑灰岩微观溶蚀形态	(28)
三、鲕粒灰岩微观溶蚀形态	(28)
四、冰洲石、方解石晶体表面溶蚀形态	(29)
五、影响微观溶蚀形态的其它因素	(29)

第四章 碳酸盐岩矿物的沉淀及其聚合方式	(31)
第一节 碳酸盐矿物生长特征研究	(31)
第二节 碳酸盐矿物的聚合形式	(34)
第五章 碳酸盐岩空隙结构特征研究	(37)
第一节 空隙结构研究原理与方法	(37)
一、压汞实验原理	(37)
二、测试仪器与方法	(37)
三、碳酸盐岩空隙结构类型	(38)
第二节 碳酸盐岩空隙结构研究应用实例	(45)
一、徐州市供水井岩溶发育特征与涌水量关系研究	(45)
二、碳酸盐岩风化过程中空隙结构的变化	(47)
三、任丘油田雾迷山组白云岩储集层空隙结构研究	(52)
四、大同王坪 K_2 孔岩溶发育特征研究	(55)
第六章 碳酸盐岩渗透性实验研究	(61)
第一节 国内外岩石渗透性研究现状	(61)
第二节 碳酸盐岩渗透性的试验研究	(61)
一、试验仪器与方法	(61)
二、全应力应变过程中碳酸盐岩渗透性的变化	(63)
三、渗透试验后岩样孔隙结构的变化	(67)
参考文献	(71)
关于图版的说明	(74)
图版照片	(75)

第一章 微观喀斯特作用机理研究的基本原则

近 30 年来,随着科学技术的发展和仪器设备精度的提高,科学研究也向宏观和微观两大方向发展。在宏观方面,航天技术的突飞猛进,使人类可以从更宏观的角度来考察我们所生存居住的环境以及与太阳系的关系,因此曾有人提出了“宇宙地质学”的概念;在微观方面,电镜技术也有了飞速发展,除了常用的扫描电子显微镜(scanning electron microscope,常简称为 SEM)和透射电子显微镜(tranmassion electron microscope,常简称为 TEM)外,扫描力显微镜(scanning force microscope,又称原子力显微镜)和扫描隧道显微镜(scanning tuneling microscope)的应用使我们能从纳米级($1\text{ nm}=10\text{ \AA}=10^{-6}\text{ mm}$)尺度上研究天然材料的特征,并开发利用出各种新型材料。这些微观、亚微观,甚至超微观的分析测试技术被应用到地质学领域,得出了一些全新的认识,如陈敬中等人提出了“准晶纳米微粒多重分数维结构模型”^[5],唐跃刚、廖立兵利用扫描隧道显微镜研究了黄铁矿表面的微形貌特征^[6]。我们知道,宏观现象是由微观现象组成的,微观现象常常反映着宏观现象的本质特征。在一定尺度下,微观地质现象与宏观地质现象有一定的自相似性^[7]。对微观现象进行深入系统的研究,可以深化我们对宏观现象的认识。近些年来,国内许多人进行了微观研究工作,已有一些扫描电子显微镜在地质学中应用的专著出版,如陈丽华等人的《扫描电镜在地质上的应用》和《扫描电镜在石油地质上的应用》等^[8,9]。它们较为系统地总结了前期工作成果,大大促进了本方向的进展。

利用扫描电镜进行微观溶蚀机理的研究,在国外未见有系统的文献发表,大多是附于实验结果的讨论中。在国内,何宇彬、翁金桃等人进行了探索性的工作^[10,11]。作者自 1982 年由导师张寿越先生引入本研究领域后,一直从事于这方面的工作,研究、观察了近 1000 个样品,积累了 5000 余张扫描电镜照片;近几年,更是在 IET 基金、国家自然科学基金的资助下进行了较系统的补充,现结集出版,以期对本方向的研究有所裨益。

本书中所说的微观,是泛指人类肉眼无法看清楚的现象,其尺度范围一般为微米(μm)至毫米级,放大倍数一般为几十倍至几千倍。作者认为,在微观喀斯特机理研究上侧重于后生作用影响,这个尺度就已足够;倍数再大,只能研究矿物晶体内部缺陷、位错等,属于原生作用控制的形态,是矿物学家、材料学家们的研究领域。在上述尺度内,一般扫描电子显微镜均可满足要求。

关于扫描电镜的原理和制样方法及其优点,陈丽华等人的专著已系统地进行了论述,此处不再赘述。需要补充的是,为了更好地发挥扫描电镜的优势,最好匹配上 X-衍射波谱仪和能谱仪,以进行点扫描、线扫描和面扫描分析,定点定位地研究成分与形貌的关系。

扫描电镜也有它的局限性。目前来说,它还不能显示样品的真实颜色(已有假彩色图像处理系统);而且只能观察表面形貌,不能显示样品的内部细节,且由于制样技术问题,有时对样品表面有一定的损伤,影响得出真实的结论。利用它进行研究,首先必须了解仪

器性能,尽量发挥其优势,而克服其弱点。根据十几年的研究经验,我认为微观研究应遵循下列几个原则。

一、真实性原则

由于扫描电镜分析需要采样、制样、喷涂(镀金或镀碳)、装样、观察、拍照等诸多环节,如不注意,常造成一些假象,得出一些错误结论。在上述各环节中,采样和制样尤为重要。应采取新鲜岩石断面样品(如要研究天然风化面,则另当别论),分头放置制样或将实验后样品直接制样;少用软纸包裹,因为纸纤维容易吸附于岩样表面造成假象;尽量减少岩样间的相互碰撞,以避免损失微观信息;制样时只需用吸尔球吹拭试样表面,尽量少用流水冲洗试样表面,因为许多易溶矿物见水后易遭受溶蚀,且冲洗时可能将试验中溶残物带走,不能反映试验的真实情况。制样过程中,有时会带入一些异物,如溅上的胶滴、吸附的粉尘等,在扫描观察时应注意剔除这些错误信息。有时,由于仪器状态的问题,扫描图像也会传递错误信号。如状态不稳时,个别扫描线常呈锯齿状,多条扫描线畸变时容易被发现,仅在某处少数扫描线畸变有时会被误判为试样的特征。所以进行扫描分析时,要注意保持仪器状态的稳定性。为了避免上述问题,研究人员最好参与整个扫描分析过程,最好不要把样品往实验室一送不管,仅由电镜操作人员帮助拍摄几个照片,然后根据几张照片判定试样的特征。

二、重复性原则

指在进行扫描电镜分析时,某一种现象在同一样品不同视域中有无重复现象,在不同放大倍数下是否仍保持其特征(有时由于制样镀金问题,局部荷电会形成假像);来自同样环境中的不同试样,同一现象有无重复性;室内溶蚀实验试样与天然风化溶蚀试样同一现象有无重复性等。如果是微观喀斯特现象的本质特征,它必然会在许多样品中出现。重复性原则应该是剔除错误信息的主要方法,因为扫描电镜研究视域很小,一般电镜的最好效果尺度为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。这么,小视域中的个别现象是孤立的、偶然的,还是代表该试样本质特征或者是采样过程中损伤和制样过程中的污染?如不依赖重复性原则就易于造成误判。作者曾对公开发表的一些扫描照片进行过研究分析。其中,有些现象就可能为误判误释(包括作者在1990年以前发表的少数照片)。因此,作者在本书中强调了这项原则。

三、正确把握微观尺度效应

同一微观现象在不同放大倍数下显示的形态特征可能不同,而且与其周围现象的组合方式也不相同,最好不要仅根据一个放大倍数下的形态作结论。图版79中照片4是照片3的局部放大。仅根据照片4只能知道近等粒状方解石晶体堆积在一起;而与照片3相结合,就可以发现它们是生物壳内的充填物,而且整体上其集合体受生物结构控制。因此,在微观扫描分析中,应充分发挥扫描电子显微镜放大倍数连续可调的优势,从低倍到高倍不断放大,观察其不同倍数下的形态特征及其组合关系。正是基于上述认识,本书中附了许多现象在不同倍数下的照片。

四、微观研究必须与宏观分析相结合

为了使微观研究更好地解释一些宏观现象,微观研究必须与宏观分析相结合,对每一样品所赋存的宏观环境(岩性、时代、取样深度、岩体的特征、所处构造部位和取样处水动力条件等)也应有较多的了解。前已述及,微观现象的产生与其宏观赋存特征有着密切的联系,只有通过大量重复性微观现象的识别,并建立其与宏观特征的联系,才能在不了

解宏观特征的情况下,用微观现象加以推断预测。不要仅根据个别孤立的微观现象来推断宏观问题。最好配合其它现代分析测试手段,从不同侧面揭示样品的本质特征。

根据微观研究的经验,作者总结出下列扫描电镜微观研究的要点:慎重采集,精心制样,动态观察,多拍备选,旁证测试,合理解释。

(1) 慎重采集:指应根据自己研究的问题和目的,选择有代表性的试样。这往往是微观研究成功的关键。由于扫描电镜下的形态大大不同于肉眼所见,因此不能仅凭岩石的宏观特征采样。比如说岩体为生物灰岩,随便打一块送去做扫描,可能一个生物化石也扫不到,因为扫描电镜所需岩样仅1 cm左右,可能正好这一微区没有生物化石。为了避免这种情况,最好先用放大镜观察岩样表面特征,再选定做扫描电镜试样的微区。

(2) 精心制样:一要尽可能减少样品的损伤;二要避免制样过程中的污染;三要将重点分析的微区放在样品座正中;四要根据试样特征确定镀金膜时间:对于特别疏松或孔洞发育的样品要喷两次金,而且每次喷样时间可适当加大;对于表面较平整的试样可减短喷样时间,防止过厚的金膜掩盖了许多形态特征信息。

(3) 动态观察:在进行扫描分析时,应从低倍到高倍连续放大观察。当然,不要盲目地放大,而应在低倍了解试样整体特征的基础上,选择需进一步观察的微区放大,以研究其特征,并拍摄不同倍数下的照片,进行比较。

(4) 多拍备选:扫描电镜分析的主要成果是照片,拍摄时要考虑将来使用时的裁边等处理,尽量将所要说明的现象置于视域中心,并考虑构图效果;达不到要求时,可利用仪器上的旋转功能旋转样品或电子束,拍摄时要兼顾反差、对比度等效果;对一些典型现象,应以不同角度、不同倍数、不同反差条件拍摄多幅照片,以选择最佳效果的照片用于说明问题;对一些暂时无法解释的微观现象,也最好拍摄下来,以备进一步查阅资料解释之。

(5) 旁证测试:对一些形态独特的矿物,不能确定其种类时,应运用扫描电镜附设仪器(如波谱仪、能谱仪、X射线光子谱仪(XPS)、EXAFS谱仪等)进行定点定位测试,以确定其成分、种类。同时,对于样品也可以做其化学成分、X-衍射等分析,以供分析时参考。

(6) 合理解释:对一些微观特征的成因,不仅要根据镜下的形态特征,还要参考该样品所赋存的宏观环境进行解释;对于一些独特的微观现象,有时需查阅大量的资料,反复推敲才能作出合理解释,不要匆忙下结论。

总之,我认为,只有以严谨、科学、求实的态度,耐心、认真、负责的精神才能做好微观研究工作。

第二章 扫描电镜下可溶岩矿物的形态特征

我们知道,岩石是由矿物组成的,要研究岩石的特征就必须研究其矿物特征。过去的许多矿物学教科书对各种矿物形态的论述,主要根据是光学显微镜下的形态特征。实际上,光学显微镜根据岩石薄片仅能研究矿物的二维特征,不能直观地观察真实三维空间的形态特征及其相互组合关系。扫描电镜下的各种矿物形态类型多变,相互组合关系复杂,远远超出矿物学最新教科书中的描述。

喀斯特化的岩石主要是可溶盐岩类,为了深入研究其微观溶蚀机理,就必须熟悉可溶盐类矿物在扫描电镜下的形态特征。石盐类、硫酸盐岩(石膏、芒硝)和碳酸盐岩(石灰岩、白云岩、大理岩等)属于可溶盐岩类。在地表开放体系中,就其溶解度而言,石盐>硫酸盐岩>碳酸盐岩。下面我们就按此顺序研究一下扫描电镜下可溶盐岩矿物的形态特征。

第一节 石盐、石膏晶体的微观形态特征

石盐与石膏均属于蒸发盐类,在海相蒸发盐矿床中它们常共生产出。

一、石盐

分子式: NaCl ; 化学组成: Na , 39.4%; Cl , 60.6%; 等轴晶系, 氯离子呈立方最紧密堆积, 钠离子充填在所有八面体空隙中, 钠和氯的配位数均为 6^[12]。石盐在国内、外许多地区许多时代的地层中, 均有产出。因其溶解度大 (100 g 水中可溶解 36 g), 在自然界中常受到强烈溶蚀。许多石盐矿均利用石盐易溶的特性, 通过注水溶盐进行开发。在制样时, 要取新鲜断面, 少与水接触, 避免受溶蚀。在扫描电镜下, 可见其晶形为立方体和长四方柱状 (图版 1), 立方体晶体块呈台阶状堆垛; 照片 4 及成分能谱曲线表明, 在石盐晶体表面又共生了针丛状石膏。

二、石膏

成分为硫酸钙, 在自然界中有两种稳定形式: 一种为二水化合物, 分子式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 化学组成: CaO , 32.57%; SO_4 , 46.50%; H_2O , 20.93%, 常含少量机械混入杂质, 俗称石膏。石膏随着温度的升高而发生脱水作用, 失水后成为硬石膏 (CaSO_4)。

石膏为层状结构类型矿物, 属单斜晶系; 其晶体结构是由 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 联结成平行于 {010} 的双层, 双层间通过 H_2O 分子联合, 石膏的完全解理即沿此方向发生^[13]; 在扫描电镜下可见针状、柱状、棒状、片层状、粒状等多种形态 (图版 2~图版 7); 集合体有毛发状、针丛状、板片状、板柱状。有时肉眼所见为纤维状石膏, 但在扫描电镜高度放大下可见, 它多是由垂直于柱状延伸方向的微片层叠合而成的 (图版 4—2、5、6), 而且由于生长时物质来源的差异性, 导致这些微片层的厚薄不一样。

针状、棒状石膏的晶体形态易与文石晶体相混淆, 必须利用能谱仪测试其成分才能确定到底是石膏还是文石。

图版 7 中的照片显示了在天然状态下石膏的一些溶蚀现象。照片 1~5 显示的特征比较独特，晶洞中石膏晶体上，晶间晶缘溶蚀较少，而在晶体内部有许多边壁圆滑的溶孔，疑为杂质晶核边缘被溶后脱落所致，或为菌藻类钻孔。

第二节 碳酸盐矿物微观形态特征

碳酸盐岩主要是由方解石和白云石等碳酸盐矿物组成的沉积岩。它在自然界的分布很广，在沉积岩中仅次于粘土岩和碎屑岩。碳酸盐岩是最主要的喀斯特化岩石，是喀斯特科技工作者们的主要研究对象。因此，本书也以碳酸盐岩的微观喀斯特化机理为主要内容。

目前，已知的碳酸盐矿物已逾 100 种^[13]。它们可以分为文石族、方解石族和白云石族三大类，其代表性矿物特征如表 2-1^[14]。下面根据扫描电镜照片，分别讲述主要碳酸盐矿物的微观形态特征。

表 2-1 造岩碳酸盐矿物的岩石学性质

	文 石	方解石 (低镁方解石)	Mg-方解石 (高镁方解石)	白 云 石
分子式	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaMg (CO ₃) ₂
晶 系	斜 方	三方	三方	三方
常见痕量元素	Sr, Ba, Pb, K	Mg, Fe, Mn, Zn, Cu		Fe, Mn, Zn, Cu
x (MgCO ₃) / %	—	<4 >4—>20		40~50
双折射率	0.155	0.172		0.177
相对密度	2.94	2.72		2.86
硬 度	3.5~4	3		3.5~4
结晶习性	常呈针状（纤维状），微晶质	常呈等轴状（亮晶方解石），微晶质极少呈针状	微晶质常呈针状（纤维状）	常呈等轴状（亮晶白云石），微晶质，很少呈针状
产 状	主要出现于浅海相环境	主要出现于深海相环境，淡水环境中也常见	主要出现于浅海相环境	主要出现于最浅的海相环境

一、文石

分子式：CaCO₃；化学组成：CaO，56.03%；CO₂，43.97%；与方解石呈同质二象；属斜方晶系，集合体常见针状、纤维状、柱状、矛状、豆球、皮壳状等（图版 8~图版 10）。通常在低温热液中和外生作用条件下形成，是不稳定矿物，矿物形成一定时间后会转变为稳定的矿物方解石。图版 8 中照片 1、2 显示在开水壶底形成的棒状文石，其棒的横切面多为六方形。由于在水温较高时快速结晶形成，文石棒多杂乱无章状排列。图版 9 中的 1、2 显示常温下溶蚀实验 72 h，溶液达到过饱和后在岩样表面生产的矛状文石晶体，由于温度较低，且生长缓慢，多围绕一个结晶点形成丛状晶簇。图版 9 中的 4、5 与图版 10 中的 2~6 中文石的沉淀均表明，在溶蚀试验过程中，溶解与沉淀作用是交替进行的，在前期形成的溶孔中可再次沉淀出文石针状晶体，其集合体形态既受结晶习性的控制，又受结晶空间的影响；在自然环境中亦是如此，如图版 10—1 晶洞中的文石针。在现代浅海环境中，由于

快速堆积而形成的文石泥,多结晶不好,显示为皮壳状、肾状集合体形态(图版10—7);放大后,常显示由圆球状小颗粒组成。在生物结构中,文石常占据主要地位,而且在较高压力下,文石是稳定的,因而其密度约比方解石密度大8%。^[15]

二、高镁方解石

高镁方解石是 $x(\text{MgCO}_3) \geq 12\%$ 的方解石,现代的海生无脊椎动物(如有孔虫、海绵、棘皮动物)及红藻类,常由高镁方解石质组成。它也可以胶结物的形式出现。晶形多为菱面体或复三方偏三角面体的柱状晶体。图版11中的1、2显示南海现代沉积物中的花瓣状高镁方解石晶体。高镁方解石也是不稳定矿物,在沉积成岩的过程中最终要转化为低镁方解石(就是我们通常所说的方解石)。在现代沉积环境中,其稳定程度如下^[14]:

海下环境:方解石 $>$ 镁方解石 $[x(\text{MgCO}_3) \leq 12\%]>$ 文石 $>$ 高镁方解石 $[x(\text{MgCO}_3) \geq 12\%]$

大气环境:方解石 $>$ 文石 $>$ 高镁方解石

三、方解石

方解石是自然界中最丰富的碳酸盐矿物。它是石灰岩中最主要的矿物,既是海水中主要的沉淀物和生物骨骼的主要组成部分,又是洞穴沉积和组成钙华的主要矿物。

分子式: CaCO_3 ;化学组成: CaO , 56.03%; CO_2 , 43.97%; $x(\text{MgCO}_3)$ 常为2%~3%,还可因含有一定量的Mn, Fe等,而形成锰方解石、铁方解石等类质同像物,晶体结构属三方晶系,形态为复三方偏三角面体晶类,其聚形可达600种以上^[12]。平行 $\{10\bar{1}1\}$ 的三组菱面体解理发育。常见单形:平行双面 $C\{0001\}$ 、六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$ 、 $e\{01\bar{1}2\}$ 、 $f\{02\bar{2}1\}$ 、 $M\{40\bar{4}1\}$,复三方偏三角面体 $v\{21\bar{3}1\}$ 、 $t\{21\bar{3}4\}$,有时出现菱面体 $\phi\{05\bar{5}4\}$,它呈似立方体 $\phi \wedge \phi' = 84^\circ 32'$ 。常依 $\{0001\}$ 形成接触双晶,也常依 $\{01\bar{1}2\}$ 形成聚片双晶,教科书中列出的方解石的晶形与双晶如图2-1。

方解石的晶体形态与形成条件有关。水溶液中的Mg/Ca比值不同,形成的晶体形态也不同,福克提出了镁离子毒化效应影响下的晶体形态演化图(图2-2)^[16]。

温度对方解石晶体形态也有明显的影响。随着其形成温度的降低,其晶形有从板状、钝角菱面体直至锐角菱面体晶形的演化趋势(图2-3)^[13]。

在地质环境中,方解石及其它碳酸盐矿物的结晶还受到其结晶空间的限制,在较大颗粒之间的方解石常形成规则的菱面体(图版11—3)。由快速堆积的泥晶方解石形成的泥晶灰岩,其中方解石的晶形均不好(图版12)。只有在成岩后期经历过重结晶作用后,碳酸盐矿物才能形成晶形完好的大晶体和规则的晶间孔隙(图版12和图版14)。在大裂隙和晶洞中,次生的方解石晶体一般晶形完好。

由于自然环境复杂多变,因而不同成因的方解石,在扫描电镜下的形态真可谓千姿百态。最常见的方解石形态是菱面体(图版15中的1、2、8);菱面体与似立方体的聚形如图版15—3所示;菱面体与菱面体的聚形也是多种多样,甚至可以形成自形粒状(图版16中的7、8);在热液中形成的方解石晶体则多成为花瓣状菱面体与单面的聚形(图版17中的1~8、图版18中的1~6)。单面与菱面体的聚形在含水层岩芯裂隙壁上也较为常见(图版18中的7、8和图版19照片);如果在静水中缓慢生长而成,则晶面上聚形纹清楚而规则。

菱面体与两个三方柱组成的方解石聚形,在地层较深部位水流滞缓处则较为常见(图版20中的1、2),菱面体与六方柱的聚形主要出现在浅部含水层中(图版20中的5~8)。

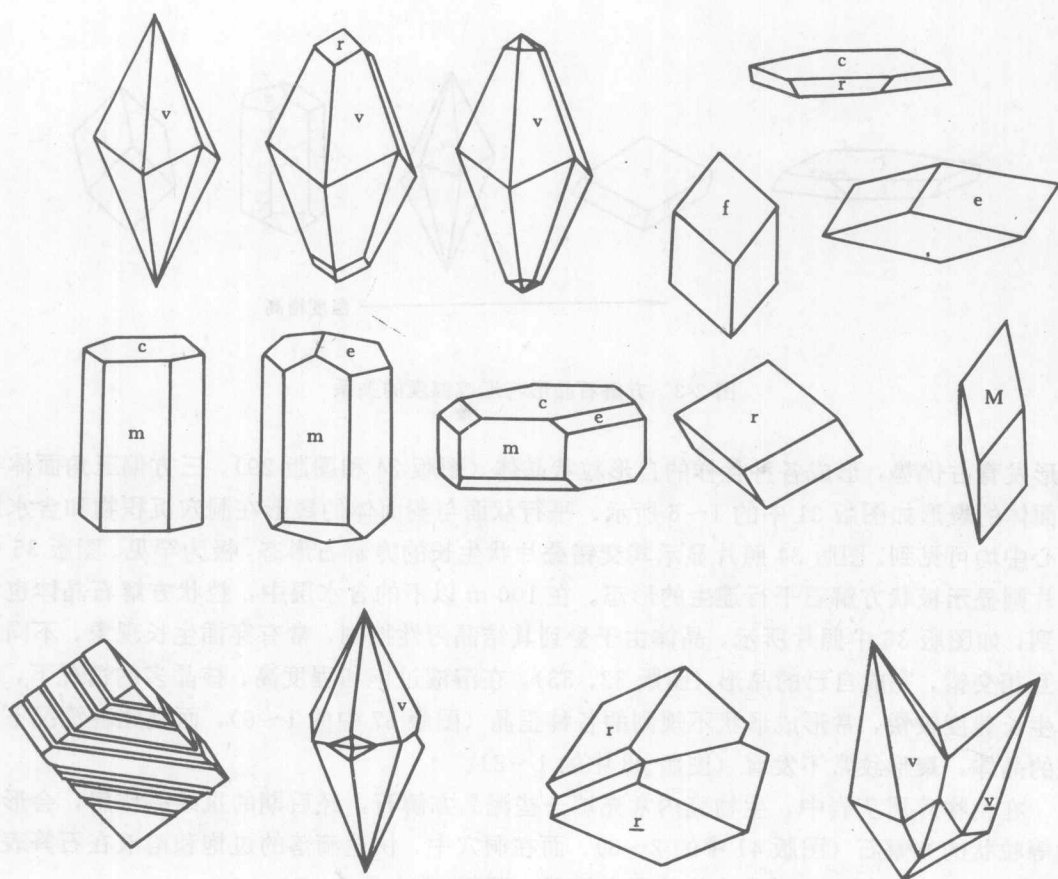


图 2-1 方解石的晶体及双晶

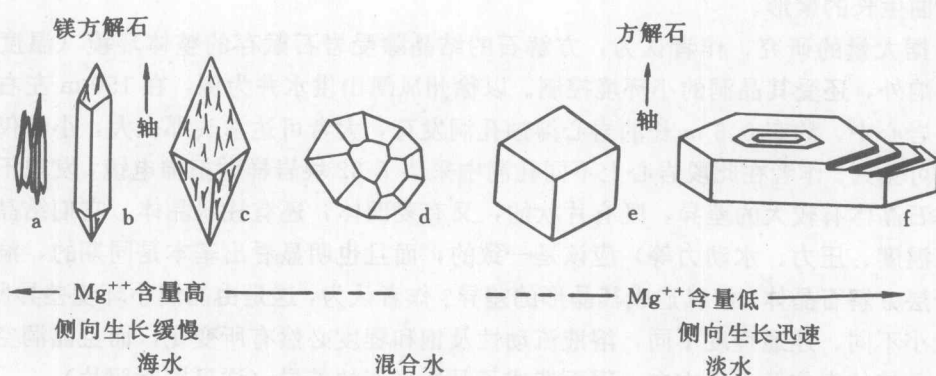


图 2-2 Mg/Ca 比值影响方解石的结晶习性

图版 21、图版 22 中的 1~4、图版 26 照片显示了静水环境中不同菱面体的规则聚形纹； r 、 e 与 f 三组菱面体组成的聚形如图版 23 中照片所示，有时也会形成如图版 30 中的 3~8 中的聚形。在方解石大晶体晶面上常有平行连生现象（图版 27—6）。有时，聚形中常以某一