

研究生教学系列丛书

碎屑储集岩的 成岩作用研究

郑浚茂 庞 明 编著

中国地质出版社

研究生教学系列丛书

碎屑储集岩的成岩作用研究

郑浚茂 庞 明 编著

中国地质大学出版社

内 容 提 要

碎屑储集岩的成岩作用研究,是我国当前石油地质学的一项重要研究课题,是扩大油气勘探领域、提高油田开发效果所不可缺少的基础理论研究。本书综合了国内外著名学者在此研究领域的大量研究成果,重点介绍碎屑储集岩成岩作用研究的一整套先进研究方法;紧密围绕碎屑储集岩孔隙演化这一中心,系统介绍了各种成岩作用、成岩阶段划分、孔隙类型及次生孔隙的成因等问题。

本书由地质矿产部石油地质专业课程教学指导委员会推荐,作为地质院校石油地质专业研究生教材,也可供从事石油地质、沉积岩石学等有关方面的生产和科研人员及高年级大学生参考。

开本787×1092 1/16 印张8.75图版6 字数209千字

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数1—1500册

ISBN 7-5625-0386-9/P·108

定价: 4.10元

前 言

《碎屑储集岩的成岩作用研究》是为石油地质专业研究生开设的专业课程之一。碎屑储集岩成岩作用研究是油田勘探与开发的一项基础工作，是近年来石油地质学与沉积岩石学等相互渗透而发展起来的新兴学科。为满足科研和教学的需要，设立一门系统介绍碎屑储集岩成岩作用各种研究方法，各主要成岩作用，孔隙类型及成因的课程已十分必要。本教材就是以此目的而编写的，它以碎屑岩储集层的微观研究为基本内容，重点介绍一整套先进研究手段，围绕孔隙演化这一中心进行碎屑集岩成岩作用的研究。

教材编写过程中得到了朱国华、周自立、应凤祥、王衍琦、陈丽华、林西生等高级工程师的大力支持和帮助，他们为教材编写提供了大量资料和研究成果；中国地质大学何镜宇教授及石油部浙江石油地质研究所朱国华高级工程师，对全书作了评审，并提出许多宝贵意见；中国地质大学研究生院绘图室清绘了全部插图；教材的出版还得到了大港油田地质勘探开发研究院及地质矿产部石油地质研究所的大力支持。在此对他们一、一表示衷心感谢。

本教材由郑浚茂编写概述、第一章一、二、三节，第二、三、四章，庞明编写第一章四、五节。由于编者水平有限，书中错误及不足之处，恳请读者指正。

编 者

1989年8月于北京

目 录

概 述	(1)
一、碎屑储集岩的成岩作用研究地位和现状	(1)
二、碎屑储集岩的成岩作用研究内容和意义	(1)
三、碎屑储集岩的成岩作用研究思路和方法	(3)
第一章 碎屑储集岩的成岩作用研究方法	(5)
第一节 阴极发光显微镜的观察	(5)
一、仪器及工作方法	(5)
二、常见矿物的阴极发光特征	(7)
三、应用阴极发光对成岩作用的研究	(13)
第二节 扫描电镜的观察	(16)
一、扫描电镜下粘土矿物的特征	(16)
二、扫描电镜下自生矿物的特征	(19)
三、扫描电镜下砂岩结构及孔隙的研究	(20)
第三节 X射线衍射分析	(22)
一、样品的制备	(22)
二、粘土矿物的X衍射特征	(23)
三、混层粘土矿物的研究	(28)
四、粘土矿物的半定量分析及结晶度估计	(35)
五、自生矿物的X衍射特征	(36)
第四节 稳定同位素分析	(39)
一、地球化学原理及工作方法	(39)
二、碎屑岩成岩环境中的(氧)同位素	(41)
三、稳定同位素在成岩作用研究中的应用	(43)
第五节 电子探针分析	(47)
一、电子探针的分析原理	(48)
二、试样的制备与分析	(50)
三、电子探针分析在成岩研究中的应用	(50)
第二章 碎屑储集岩的主要成岩作用	(53)
第一节 机械压实作用	(53)
一、原始孔隙与机械压实	(53)
二、机械压实与埋深及组构的关系	(54)
三、机械压实作用的实验研究	(55)
四、压实作用与胶结作用的关系	(58)
第二节 化学压溶作用	(59)

第三节 胶结作用·····	(61)
一、碳酸盐胶结作用·····	(62)
二、硅质胶结作用·····	(65)
三、粘土矿物胶结及转变作用·····	(69)
四、沸石类胶结作用·····	(77)
五、其它自生矿物的胶结作用·····	(79)
第四节 溶解(溶蚀)和交代作用·····	(81)
一、溶解作用·····	(81)
二、溶蚀和交代作用·····	(81)
第五节 重结晶作用·····	(84)
第三章 碎屑储集岩成岩阶段的确定 ·····	(86)
第一节 气液包裹体测温·····	(87)
一、包裹体概念及其研究基础·····	(87)
二、包裹体分类·····	(88)
三、沉积岩中包裹体的特征·····	(89)
四、包裹体测温法——均一法·····	(89)
第二节 镜质体反射率及孢粉颜色·····	(90)
第三节 粘土矿物的组合及转变·····	(93)
第四节 自生矿物的分布和演变·····	(96)
第五节 成岩阶段的划分·····	(98)
第四章 碎屑储集岩的孔隙结构及类型 ·····	(100)
第一节 碎屑储集岩的孔隙结构·····	(100)
一、毛细管压力曲线·····	(100)
二、孔隙铸体·····	(106)
第二节 碎屑储集岩的孔隙类型及次生孔隙·····	(110)
一、孔隙的分布·····	(111)
二、次生孔隙的识别标志·····	(118)
三、次生孔隙类型·····	(119)
四、次生孔隙的成因·····	(121)
主要参考文献 ·····	(130)
扫描电镜图版说明及图版 ·····	(133)

概 述

一、碎屑储集岩的成岩作用研究地位和现状

碎屑储集岩是我国目前最重要的储集岩类型,在十大油田中,除华北任丘油田外,其余各大油田的储集层都是碎屑岩,因此,它是我国储集层研究的主要对象,是我国石油地质勘探与开发工作中的重要研究课题。

碎屑储集岩的研究是项综合性工作,概括起来可包括三部分内容:其一为储集岩的分布研究,它是从沉积环境及沉积相分析入手,以再造古地理的方法来确定储集岩的分布;其二是储集岩的物性研究,它主要研究在储集岩中流体渗滤的特征;其三为储集岩的成岩作用研究,它是本课程的研究对象。

碎屑储集岩的成岩作用是指碎屑沉积物在沉积后到变质作用之前,这一漫长阶段所发生的各种物理、化学及生物化学变化,而不是狭义的、仅指沉积物的石化和固结作用。碎屑岩的一系列成岩变化,对碎屑储集岩的孔隙形成、保存和破坏起着极为重要的作用,对储层物性有着决定性影响。碎屑储集岩的成岩作用研究就是研究储集岩中的油气聚集的孔隙空间的形成和演化。

碎屑储集岩的成岩作用研究现已得到石油地质学家的广泛重视,它是储层评价、油层开发所不可缺少的基础研究。然而,这方面的研究过去长期不受重视而处于停止不前状态,50—70年代,它只限于一些描述性工作,或只是单纯岩石学方面的研究,未能与石油地质紧密结合,从而缺乏生机。70年代末,由于油气勘探开发工作的深入发展,以及新技术、新方法的不断引入,使碎屑岩的成岩作用研究取得突破性进展,其中最重要的是在砂岩中发现大量的、由成岩作用形成的次生孔隙。有些砂岩中所发育的次生孔隙甚至比原生孔隙更丰富,这就否定了砂岩中都是原生粒间孔隙的传统概念。与此同时,近年来砂岩次生孔隙成因机理的研究也有了新进展。新的研究成果表明,硅酸盐矿物在地下酸性水作用下溶解现象比较普遍,并总结出与烃类的成熟和运移有关的砂岩次生孔隙形成模式,这些为深部找寻油气藏提供了理论依据。现在世界上不少地区已在4000m以下发现高孔隙度、高渗透性的次生孔隙带,找到了高产油气藏。成岩作用研究不仅在理论上,而且在勘探实践中取得巨大经济效益。现在人们除了注意成岩作用对储集性的影响方面的研究外,也开始注意到成岩作用对圈闭的影响,研究成岩圈闭的形成、特点和预测。储集岩成岩作用目前这些方面的研究,早已超出岩石学的范畴,它已发展成为沉积岩石学、石油地质学与各种测试技术相互渗透的一门新兴的边缘学科,随着石油工业的发展,研究工作的不断深入,它必将得到更大的发展,使之更加丰富和成熟起来。

二、碎屑储集岩的成岩作用研究内容和意义

成岩作用研究具体而言,其内容包括有:压实作用、压溶作用、胶结作用、交代作用、水化及脱水作用、微生物作用、重结晶作用、淋滤及溶解作用等等;同时还需要研究各种成岩作用所发生的顺序,储集岩所处的成岩阶段;更为重要的要研究孔隙分布规律,孔隙结构和各种孔隙成因类型,研究次生孔隙的成因及发育条件,以及各种影响孔隙发育的地质因素等

等，并落实到作出研究区储集性的评价和预测。对于初学者来说，如何应用各种手段综合进行储集岩成岩作用的研究也是一个极为要的课题。

现在人们已经认识到地下深部砂岩中可以产生次生孔隙，因此对沉积盆地孔隙演化及预测深部孔隙分布规律发生了极大兴趣。为此，必须深入了解深部形成和破坏孔隙的各种作用，这将涉及以下各个研究领域：

1. 应用各种测试手段，进行碎屑矿物及自生矿物的矿物学研究，以确切了解成岩物质形成的时间、顺序、以及温度和压力等条件。
2. 研究地下流体的地球化学性质（包括孔隙水的组分、pH值、流量、流速及地温变化等），对矿物稳定性及成岩作用的影响。
3. 研究沉积物中有机质的转化对成岩作用的影响，了解油气生成与成岩作用之间的关系。
4. 研究次生孔隙的成因机理，形成条件及分布规律。
5. 研究沉积物源、沉积相与碎屑岩成岩作用的关系。
6. 研究盆地构造演化对碎屑岩成岩作用的影响。

随着成岩作用研究及油气勘探开发工作的不断深入，成岩作用的重要性愈加显著，其研究意义可概括为：

1. 是扩大油气勘探领域的需要。随着油气勘探程度的不断提高，找寻浅部的及构造的油气藏已十分困难，特别是一些老油区，为了保持产量、扩大后备储量，必需开辟新的勘探领域。由成岩作用所形成的深部岩层中及致密岩层中的次生孔隙油气聚集带，及成岩圈闭所形成的隐蔽油藏，就成为油气勘探的新对象，因此成岩作用研究最重要的意义是在于它大大地扩大了油气勘探的领域。

2. 是盆地油气资源评价的需要。根据岩石中的自生矿物及有机物质的热成熟度资料，可以了解生储油层所经受的热演变史，因各种自生矿物、特别是粘土矿物的形成有其特定的物理化学条件、有各自形成的温度范围、及与烃类生成运移有着密切关系；有机质的转变也有一定热演变规律，在不同的成岩阶段产生不同的烃类物质。因此，成岩作用的研究可以推测有机质热成熟度所处的阶段、油气存在的可能深度和层段，以及可能的油气聚集类型，为盆地含油气性评价提供重要依据。

3. 是提高油田开发效果、保护油层的需要。砂岩中存在许多胶结物，各种胶结物与流体之间会产生种种反应，对油气层有着不同影响、在制定增产措施时，必须了解砂岩胶结物的组成，否则会造成严重后果，例如如果胶结物为碳酸盐，用盐酸酸化油层时，则可改善油层渗流条件，提高油层产量；如胶结物为绿泥石，则遇酸会产生氢氧化铁沉淀，堵塞孔隙，破坏油层。因而成岩作用研究是提高油层采收率，防止油层损害所必须。

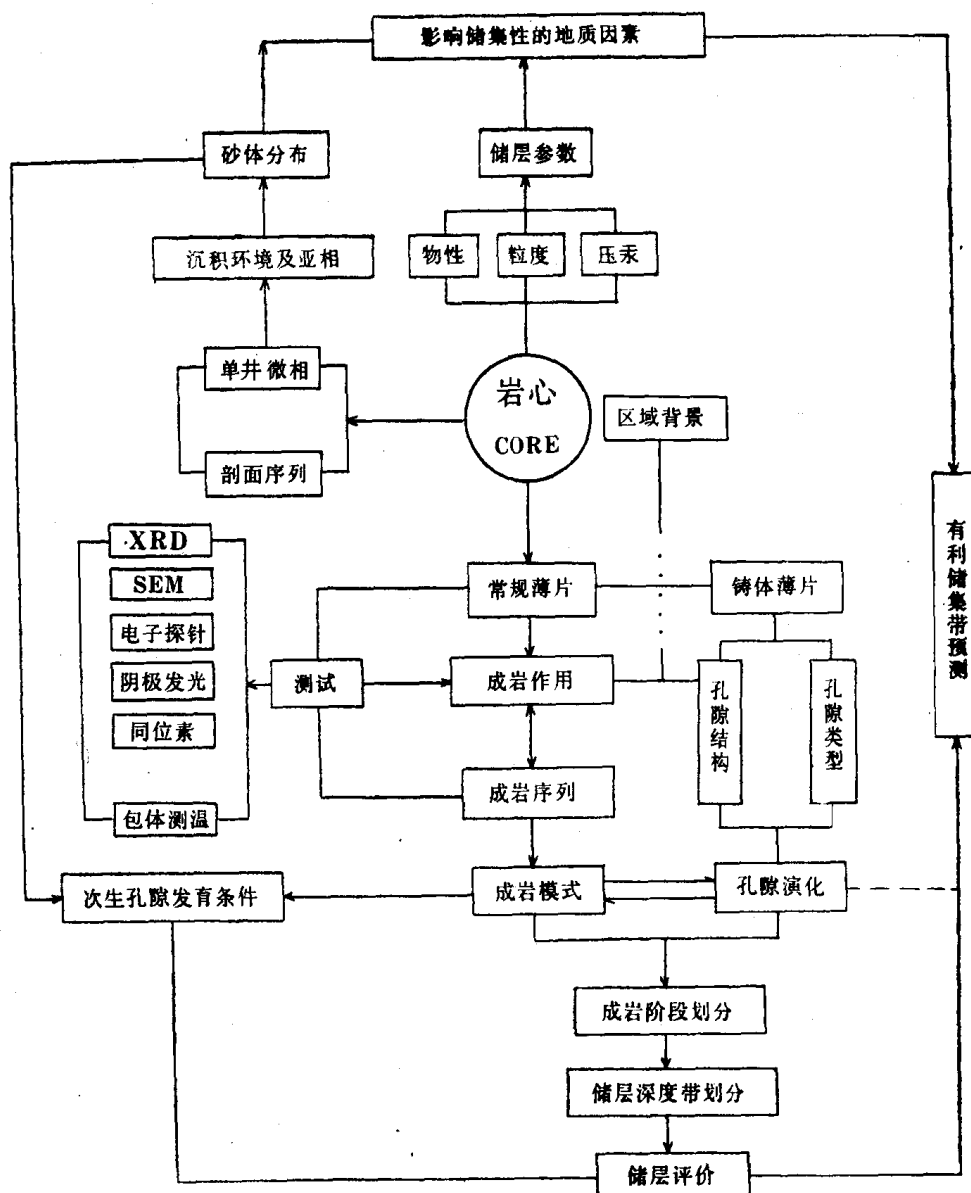
4. 是全面认识沉积岩的需要、由于经历了各种成岩作用，沉积岩的成分和结构不同程度地发生变化，有的甚至变得面目全非。有些矿物被溶蚀或交代，而同时又有些自生矿物形成；有些结构构造被破坏，而另一些又产生。因此在恢复砂体沉积环境、重建古地理时，必须了解成岩变化。

成岩作用不仅与岩石的油气储集关系密切，与层控矿床的形成也有关。有的金属矿床，如铜、铅、锌等，在特定的地质条件下，以液相及气相形式自矿源体中溶出，迁移到孔洞发育的容矿层中沉淀聚集而成，如滇中铜矿，就是经长期交代沉淀而形成于砂岩层中的成岩后生

层状矿床。现在不仅石油地质部门重视成岩作用研究,其它部门也同样注意这一领域的研究。

三、碎屑储集岩的成岩作用研究思路和方法

碎屑岩储集层成岩作用的研究内容,在石油地质学、油层物理学、沉积岩石学等课程中都涉及到其中某一方面。但单项的、一般性的研究已不能满足日益深入的油气勘探工作的需要。目前广泛开展的,以扩大勘探领域为目的的储集层成岩作用的专题研究,要求多方面的综合分析,要求宏观与微观相结合。一般从分析地质背景出发,从研究储集砂体沉积环境入手,了解其分布范围及变化规律;应用岩心物性测定及测井手段了解砂体不同相带物性变化;在此宏观研究基础上进一步以常规薄片研究为主,结合各种先进手段进行各种成岩作用现象、孔隙结构特征及孔隙类型及成因的微观研究。下图表达了碎屑储集岩成岩作用研究的思路及工作过程。



碎屑储集岩成岩作用的主要研究内容可概括为:

1. 以取心井的岩心观察为基础,研究储集层剖面序列、沉积环境特征及砂体分布规律。
2. 对储集层的粒度参数(平均粒径 M_z 分选系数 δ 等),及物性参数(孔隙度 p , 渗透率 k 等)进行系统分析,并对典型样品作毛细管压力测试,对储集岩孔隙结构进行分析,以建立储集层储集性定量概念。
3. 应用偏光显微镜对常规薄片进行鉴定,分析储层的岩石类型,胶结类型及各种成岩现象;判断物源,了解沉积条件及岩石的成分及结构成熟度;研究成岩系列及控制因素,并分析其对储层孔隙演化的影响。同时,常规薄片的观察也起选择典型样品的作用,而使其它项目分析更有针对性、目的性,从而节约资金和时间,取得更好的效果。
4. 进行铸体薄片的观察。确定主要孔隙类型,观察孔隙结构特征,以确立孔隙演变规律。
5. 采用各种先进手段,以便更深入的研究储集岩作用及孔隙演化规律,这些方法包括,扫描电镜观察、阴极发光显微镜观察, X 衍射分析,电子探针分析及稳定同位素分析等。

第一章 碎屑储集岩的成岩作用研究方法

碎屑储集岩的成岩作用研究是在对岩心宏观上作详细观察和描述的基础上,系统而又有重点地采集样品,应用各种手段进行综合性分析。常规的研究方法已在岩石学中作了详细论述,在此不再重复。成岩作用研究的深入发展是与先进测试技术的开展和应用密切相关。为了深入研究成果的各方面问题,就须引入一些新技术、新方法。下面将分别介绍有关方法在成岩作用研究中的应用。

第一节 阴极发光显微镜的观察

阴极发光显微镜是岩石学研究的一种先进工具,现已普遍用于成岩作用的研究。它是研究碎屑及胶结物成分、胶结世代、岩石结构和构造的重要手段,特别是对于一般显微镜所难于解决的钙质及硅质胶结现象和某些重结晶现象及孔隙类型的鉴定,应用阴极发光技术可以取得满意的结果。

一、仪器及工作方法

任何物质如吸收外加能量,会由于能量增加而处于不稳定状态,并有自然放出能量的趋势。如果这些能量以光的形式放出,这就是发光现象。发光时间仅限于激发时间的发光称荧光;在激发时间停止后还继续发光的称磷光。阴极发光是用阴极射线管发出加速电子进行激发而产生的一种荧光,又称阴极荧光。

阴极发光是用电子束轰击样品时,所发出的可见光。用来激发并产生这种光的仪器称阴极发光装置,把它装在显微镜上,就成为阴极发光显微镜。

阴极发光显微镜主要由光学显微镜、电子枪、样品室、控制单元和真空系统组成(图1-1)。

1. 显微镜:

应选用配有照相设备的偏光显微镜;因样品室放在物台上,距离较大,因此要求配有长焦距物镜镜头。这样偏光及阴极发光特点均可观察,并可随时照相。

2. 阴极电子枪:

由阴极及阳极组成,阴极发出电子束,穿过阳极上的小孔,通过聚焦线圈,进入样品室,使用电压0—15KV,电子束强度0—2MA之间。

电子枪与样品室之间是水平连接,所以电子枪所发出的电子束也是成水平方向进入样品室,它必须通过一组电磁偏转器,把电子束偏转一个角度,使之折射到样品上。

3. 样品室：是一装在显微镜物台上放置样品的真空室，用连接板把它连接在显微镜物台上。

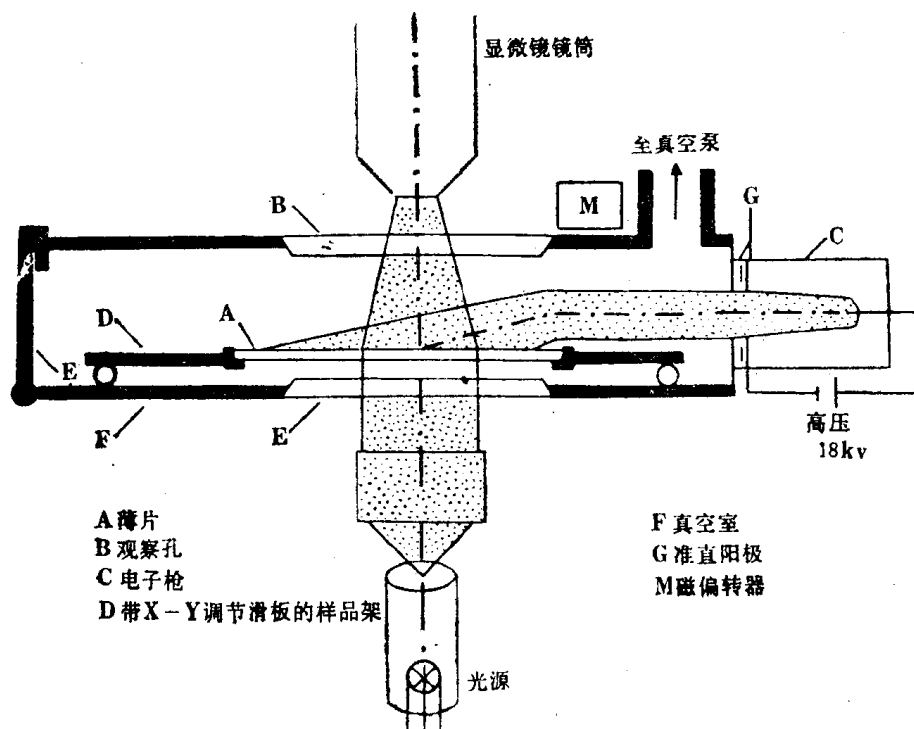


图 1-1 阴极发光显微镜横断面示意图 (据Marshall, D.J., 1982)

样品室内有样品盘，容纳样品的体积为： $2'' \times 3'' \times 1/4''$ ，目前一般用 $75\text{mm} \times 26\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的薄片可放两片。

样品室上有x—y两个方向推进器，转动旋钮，带动里面移动装置，就可以使样品前后左右移动，相当于显微镜的机械台。

样品室有两个窗口，底部的铅玻璃窗口可使透射光源透过，以保证对薄片的偏光特性进行观察，上部的一个铅玻璃窗口可以观察样品发光情况，观察薄片移动的位置，观察电子束斑情况，并防止射线的泄露。

样品室的入口，是为在其左边的一个开关门，在未处于真空的情况下，门可以打开放入薄片。

在样品室上面，装有偏转磁铁，用来改变电子束方向，调节电子束斑形状。

样品室右侧，有进气阀及针阀，连接真空泵及电子枪。

4. 控制系统：

主要有以下几种功能：

(1) 真空监测：在样品室上，真空规管的压力读数，由控制系统面板左上角的压力表中读数表示，由右向左代表真空度不断增加。

(2) 控制冷阴极电源：控制系统提供了用于电子枪电源的电路，电路包括有开关，高压开关。控制面板右上角的电压电流表中，可以监测电压和束流大小。电压和束流大小是用表下的控制旋钮来控制 and 调节的。

(3) 控制聚焦电源：包括开关装置和用于在聚集线圈中改变电流的控制，由窗口观察束斑情况，调节聚集电流。

5. 真空系统

由于电子枪和样品室都要求在真空条件下才能工作,因此阴极发光显微镜需配备一套真空系统,由真空泵、连接管、泵开关、真空规管、进气阀及针阀等部件组成,正常工作要求真空度在 $75\mu\text{m}$ 水银柱高。

6. 样品制备

阴极发光显微镜上所用的薄片,比一般偏光显微镜观察用的薄片稍厚,约为 $0.04\text{--}0.05\text{mm}$,以防止薄片被电子束所产生的热量所破坏,但也要适合于透射光的观察。薄片不需盖片,但需双面抛光。

在制片过程中,选择胶很重要,因阴极发光的观察是根据矿物发光颜色和强度来进行,因此要求不能有其它发光物质干扰。另外还要求耐高温,可采用环氧树脂或502粘合剂。

含油砂岩一定要洗油后才能制片,因在电子束作用下,油砂薄片被烤会使油类挥发,从而污染仪器。

为适应深入开展成岩作用研究的需要,近来开始推广一种多用片。这种新型薄片是把以前的普通岩石薄片、阴极发光薄片、铸体薄片、电子探针、能谱及包体测温的薄片等融为一体,起到只制一片就可以分析4—6个项目的作用。此法有着许多优点,它减少了取样数量,节省了重复磨制的工作和成本,提高了工作效率,更重要的是同一块薄片进行多种鉴定可以提高资料的准确程度。如对某一矿物的鉴定,在多用薄片,就可用多种手段的分析结果,相互印证,快速的得出正确结论。而用单用片,虽然同一岩样,但往往切片方位的差异,难于重现同一现象和矿物,致使鉴定工作无法深入。在进行阴极发光研究时,采用多用片就可以选择阴极发光下不同发光部位作电子探针及能谱分析,从而可以了解不同发光元素的组成及微量元素特征。

多用片是用先经过铸体的岩样,磨制时要求两面精细抛光,用不发光的环氧树脂与载片固结,不加盖片。这样就既能满足阴极发光等显微镜下观察要求,又能满足探针分析等的需要。

7. 图象复制

用摄影胶片可以记录各种发光特征。但因阴极发光强度低,暴光时间要很长,一般胶卷不宜使用,需用快速胶卷。由于不同矿物发光强度变化很大,在同一片中暴光不足或过度情况常常是不可避免的,以所要求观察的现象反映清楚为原则。

二、常见矿物的阴极发光特征

矿物的阴极发光机理至今并不完全清楚。一般认为是由于少量杂质离子或者是晶格畸变和缺陷所引起。根据近年来大量样品的分析,初步认为矿物发光与否,发什么颜色的光及发光强度如何与以下几个因素有关:

(1) 发不发光与激活剂和猝灭剂的含量有关。所谓猝灭剂是阻止矿物发光的元素,如铁、钴、镍均为猝灭剂,含一定量猝灭剂矿物就不发光(消光),如有的白云石。所谓激活剂是指能引起矿物发光的元素,如锰、钛及其它稀土元素。能引起发光的元素及其发光颜色列于表1-1中。如不含激活剂,矿物也不发光,如有的自生矿物。

(2) 发什么颜色的光与含何种激活剂或与同一激活剂的不同化合价有关。如含 Ti^{4+} 的长石发蓝光, Fe^{3+} 的长石发红色光,因微量元素不同而有不同的发光颜色。又如Mn,有 Mn^{2+}

及 Mn^{4+} , Mn^{4+} 发红色光, 而 Mn^{2+} 则发黄绿色或橙色光。

(3) 发光强度与激活剂及猝灭剂的相对含量有关, 激活剂所占比例愈大, 发光强度愈大。

对于各种不同矿物的阴极发光特征, 现已积累了不少资料, 由于不同作者工作条件的不同及读取结果的方式多种多样, 因此有些结果并不一致。现将已发表的并被普遍承认的一些常见矿物的发光特征列于表1-2中。从表中可见应用阴极发光对有些矿物的鉴定十分方便, 但对有的矿物仅仅根据发光颜色作出鉴定是困难的。

在众多的矿物中, 对于砂岩成岩作用研究比较重要的是碳酸盐矿物、石英及长石, 它们是重要的碎屑组分, 也是重要的胶结矿物, 因此对它们的特点, 作较详细介绍。

1. 碳酸盐

碳酸盐矿物的发光颜色从黄色—暗红色。通常文石为黄色, 方解石为黄—橙红色, 白云石呈暗红色, 而铁白云石则不发光。不同发光颜色与含不同元素有关, 含 Mn^{2+} 为橙红色, 含 Th^{2+} 为橙黄色, 含一定量 Fe^{3+} 则发红色光, 还有的方解石或生物介壳发兰色光, 可能与含 Sr^{2+} 有关。

根据电子探针分析, 碳酸盐的激活剂主要为 Mn^{2+} , 而猝灭剂为 Fe^{2+} 。J. R. Frank, 及D. J. Marshall对方解石的阴极发光与成份关系作了较详细的研究。他们得出, 方解石的发光强度受 Fe^{2+}/Mn^{2+} 的比值控制, 而不是受两种阳离子绝对浓度的控制。当

表 1-1 各种稀土元素阴极发光颜色

镨 Pr^{3+}	红、绿
钐 Sm^{3+}	橙
铕 Eu^{3+}	红
铽 Tb^{3+}	绿
镝 Dy^{3+}	黄
钬 Ho^{3+}	绿
铒 Er^{3+}	绿
铥 Tm^{3+}	蓝
镱 Mn^{2+}	绿黄(石榴子石中、磷灰石中)
Mn^{4+}	红
锶 Sr	天蓝
钍 Th	橙黄或不发光
银 Ag	蓝
钐 Sm^{2+}	橙红
铕 Eu^{2+}	红
铽 Yb^{2+}	黄绿
铥 Tm^{2+}	蓝
铜 Cu	绿
铽 Tb	蓝
铬 Cr^{3+}	红
钼 Mo	浅黄

Fe^{2+} 不存在时, 方解石中 Mn^{2+} 的浓度低至300ppm, 就可发光。当方解石中不管含有多少 Fe^{2+} , 而只要 Mn^{2+} 有足够量时, 方解石也可发光。当方解石中 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比率低于1时, 明显发光, 发光明亮, 反之 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比值大于1则发光开始暗淡, 大于2发光微弱, 比值再大, 就导致不发光。方解石中 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 的浓度(克分子浓度)与发光强度的关系可由图1-2表示。

王衍琦等对方解石及白云石的阴极发光特点也作了较为系统的研究, 得出类似的结果(图1-3, 表1-3)。

从 $FeCO_3-MnCO_3$ 含量及 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比值与发光的关系图上看, 矿物的发光颜色和强度, 显然与 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比值有关。当 $Fe^{2+}/Mn^{2+}=0.1\sim10.7$, 或 $Mn^{2+}/Fe^{2+}>0.07$, 碳酸盐矿物均发光, 随着 Fe^{2+}/Mn^{2+} 的增加, 发光颜色由黄—橙黄—橙红—橙褐—褐—暗褐色, 且强度减弱, 最后变为不发光。各种颜色的界限与 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比值关系大致如图1-3所示。 $Fe^{2+}/Mn^{2+}<0.5$ 为黄色; $Fe^{2+}/Mn^{2+}=0.5-0.10$ 为橙色、橙红色; $Fe^{2+}/Mn^{2+}=1-2$ 为橙褐色; $Fe^{2+}/Mn^{2+}=2-10.7$ 为褐—暗褐色, $Fe^{2+}/Mn^{2+}>10$ 则不发光。

分析资料表明, 凡是不发光的铁白云石, 其含 Fe^{2+} 量均大于6%, 而所有发光的白云石

表1-2 常见矿物阴极发光特征

矿 物	阴极射线激发下的发光情况	发 光 因 素
锆 石	本身能发光, 有亮黄色、微黄色、杏黄色	由化学数量偏差引起缺陷而发光, 痕量的锆也可作激活剂而发光, 含钍时呈红色晕圈
锡 石	本身能发光, 波长可有变化	因硅酸铝矿物中 Fe^{3+} 取代 Al^{3+} 而发光
蓝 晶 石	} 呈鲜红色	不同金刚石有不同发光波长, 发光很强 因含 Cr^{3+} 因含 Mn^{2+} 因含过渡元素 (Fe、Co、Ni、Ti) 猝灭而不发光
红 柱 石		
硅 线 石		
金 刚 石		
石榴子石	本身能发光, 亮蓝色 红色 黄色 不发光	本身能发光 因含有Mo而引起类质同象元素发光, $Mo < 0.05\%$ 发浅蓝、带蓝的白色光, $Mo < 0.1-0.2\%$ 发微带蓝的黄白色光, $Mo > 0.2\%$ 发浅黄色光 含 Cr^{3+} 引起发光 因含 Mn^{2+} 因含稀土元素 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 颜色取决于稀土元素存在及相对比例 因含Th起猝灭作用不发光 因含Ti起猝灭作用不发光 因含Fe、Co、Ni、Ti猝灭剂而不发光
白 钨 矿	明亮的蓝白色、蓝色、浅黄、黄色	
刚 玉	红色	
磷 灰 石	黄、橙 紫、黄或蓝	
独 居 石	未发现发光	
钙 钛 矿	不发光	
绿 帘 石	} 不发光	
褐 帘 石		
橄 榄 石		
辉 石		
蛇 纹 石	橙色	
透 闪 石	粉红色	
萤 石	蓝紫色、红色、黄绿色、橙红色、蓝色	与Fe、Mn、Cr和Ni有关 由于萤石中的钙常被 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Tm^{2+} 置换而发不同颜色的光
符 山 石	鲜黄色	
赤 铁 矿	红色	
黄 玉	黄色	
硅 灰 石	亮土黄色	
天 河 石	浅蓝色、	
陨磷钙钼石	橙色	
金刚砂 (碳化硅)	绿、黄、褐色	
锂 云 母	深红色	
水 矿 铯	不发光	
白 铅 矿	浅蓝色	

(据Mariano, A.N.1976和Sommer, S.E.1972等人资料综合)

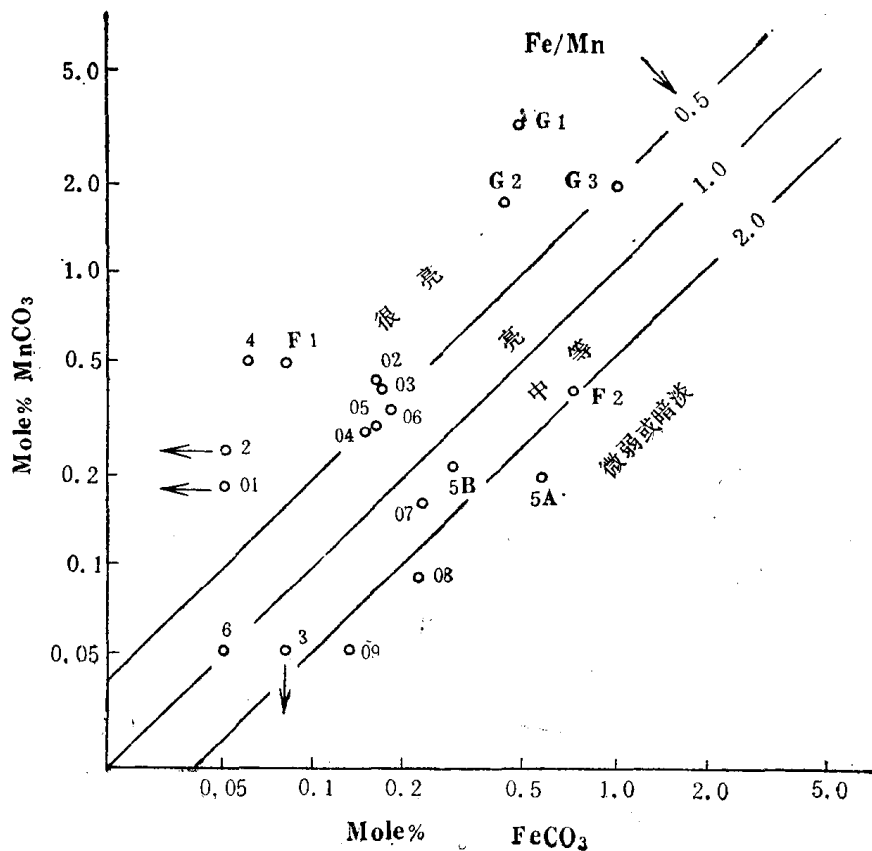


图1-2 方解石中 FeCO_3 和 MnCO_3 的浓度（克分子浓度）与阴极发光之间的关系（据Frank, J.R., 1982）

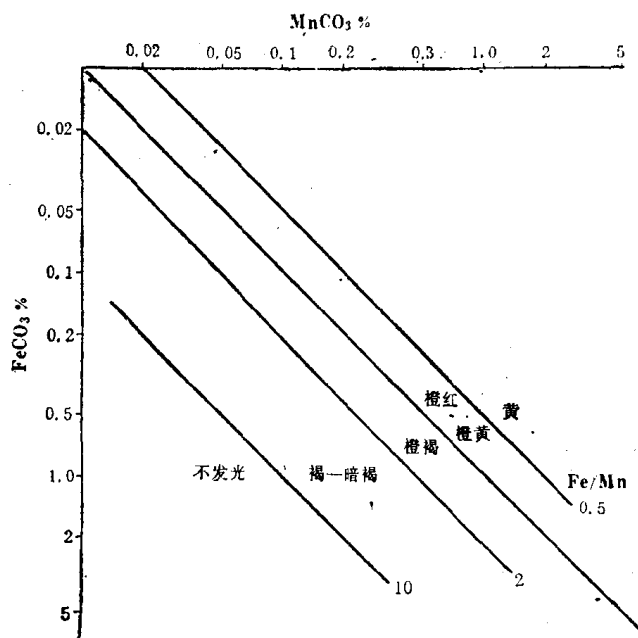


图 1-3 方解石白云石类矿物的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 比值与发光颜色之关系（据王衍琦等, 1988）。

和含铁白云石，其含 Fe^{2+} 量均小于6%。看来 Fe^{2+} 含量6%可能是发光与不发光的分界。

2. 长石类

长石的阴极发光颜色很多，其中常见的为蓝色、红色及绿色。通过阴极发光显微镜与电子探针的联合分析，可看出长石发光颜色与所含不同的激活剂有关。

长石中最普遍的阴极发光颜色为蓝色，经测定，这类长石均含有少量的 Ti^{4+} ，而其它发光颜色的长石均无 Ti^{4+} 显示，可见发蓝色光的长石与长石中含 Ti^{4+} 有关。（表1-4）

发红色光的长石较少，从分析结果来看，它与 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 及 Mn^{4+} 有关。红色发光长石 Fe_2O_3 含量，均大

表 1-3 碳酸盐类矿物的元素组成 (电子探针分析) 与阴极发光

矿 物	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Mn ²⁺ /Fe ²⁺	Fe ²⁺ /Mn ²⁺	Fe ²⁺ /Fe ²⁺ Mg ²⁺	FeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	薄片 染色	阴极发光
方解石	165—195	0.7—1.5	0.6—1.4		0.06—0.1	0.4—0.5	99	红	橙黄—褐
含铁 方解石	66	0.7—1.2	0.8—1.4		2.5—2.9	1.2	94	紫 红	橙—褐
白云石	0.9—1.26	0.16	0.13—6.5	0.004—0.4	0.05—1.2	39.5—54	51—58	不 染	橙 黄
含铁 白云石	1—1.5	0.09—1.14	2.4—10.7	0.06—0.37	3—11.8	34.6—43	51—56	淡 蓝	褐—暗褐
铁 白 云 石	1.5—1.2	0.01— 0.074	13—93	0.48—0.62	15—22	21—30.5	54—57	蓝	不发光
铁 白 云 石	2—2.6	0.008— 0.074	13—126	0.48—0.64	14—20	19.24—5	57.5— 61.6	蓝	不发光

(据王衍琦等, 1988)

表 1-4 蓝色发光正长石探针测定结果

组 份	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	总 计
重量 %	12.156	0.899	0.030	0.028	68.828	16.725	0.042	0.064	98.77

(据王衍琦等, 1988)

表 1-5 红色发光正长石电子探针测定结果

组 份	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	总 计
重量 %	4.130	1.614	0.030	0.037	77.253	14.094	1.215	0.401	0.017	89.791

(据王衍琦等, 1988)

于蓝色发光长石, 一般在0.4%左右。此外, 红色发光长石中含有较多Cr₂O₃及少量MnO₂, 这些都与它发光颜色的长石不同。(表1-5)。

发绿色光的长石少见。根据资料, 含Mn²⁺的长石常发绿色光。在拉长石中, 由于Ca²⁺被Mn²⁺取代, 而发绿色光。此外, Fe²⁺一般认为是一种猝灭剂, 然而在长石中往往含千分之几的Fe²⁺, 它也能起激活剂的作用而发绿色光。

长石的发光特征与其成因之间关系尚不清楚, 目前对于何种激活剂被优先包含在何种晶格中, 也还未得到足够的资料。一般情况正长石发蓝色光, 微斜长石浅蓝色—不发光, 条纹长石为浅蓝—黄绿色光, 斜长石可有多种发光色, 取决于所含元素; 含Ti⁴⁺发蓝色光(波长460nm); 含Fe²⁺发绿色光(波长为550nm); 含Mn²⁺发黄绿色光(波长为570nm); 含Fe³⁺发红色光(波长为700nm); 自生长石常不发光。

3. 石 英

石英的阴极发光现象由U. Zinkernagel作了系统的研究, 他对不同岩石中的石英都进行了阴极发光特点的研究, 其中包括火成岩, 接触变质岩、区域变质岩、沉积自生石英等。同时也进行了热液条件下人工培养石英的定性发光研究。根据他的研究石英阴极发光的主要特征为, 所有石英的发光光谱表现出两个发射极大值: ①波长为350—450nm, 在蓝色范围内, ②波长为600—650nm, 在红色范围内。不同石英其光谱组成中, 上述两个发射极大值强度