

# 原生白云石与交代白云石晶体的 微结构对比研究\*

杨守业

同济大学海洋地质与地球物理系, 上海 200092)

黄志诚 陈智娜

南京大学地球科学系, 南京 210093)

主题词 原生白云石 交代白云石 微结构

提要 应用高分辨的透射电镜(TEM)对原生白云石与交代白云石晶体微结构进行了对比研究。原生白云石晶体中微结构以位错、调制结构为主,调制结构规则,调制波长稳定,属生长调制;交代白云石晶体中的调制结构很不规则,波长变化大,有方解石残留。能谱分析显示两种白云石晶体中调制区与非调制区Ca、Mg相对含量相差很大。两者微结构差异反映了成因上的不同。

白云石是一种“特殊”的含Ca、Mg的菱面体碳酸盐矿物。分子式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,属三方晶系,对称型为 $\bar{3}$ ,空间群 $R\bar{3}$ 。单晶常呈 $\{10\bar{1}1\}$ 菱面体,有时也呈柱状( $\{11\bar{2}0\}$ )。单位晶胞为菱面体心的六方晶胞,晶胞容量为 $3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,晶胞参数 $a_0 = 4.8069 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 16.0034 \text{ \AA}$ 。白云石晶体结构中原子位置分别为:  $3\text{Ca}(a): 0, 0, 0$ ;  $3\text{Mg}(b): 0, 0, 1/2$ ;  $6\text{C}(c): 0, 0, z$ ;  $18\text{O}(f): x, y, z$ 。其晶体中Ca离子与Mg离子成层分布,与 $\text{CO}_3^{2-}$ 层沿c轴交替有序排列,与含Mg方解石中的Ca、Mg无序分布形成对比。Goldsmith和Graf(1958)应用X射线衍射方法发现低温下形成的白云石结构相当复杂,普遍形成不稳定相<sup>[1]</sup>,表现在晶体内部出现微小的不均匀的结构变化。用透射电子显微镜(TEM)可以获得晶体微结构的特征图象<sup>[2]</sup>。用透射电镜研究白云石从70年代开始,那时多集中在白云石晶体变形机制的研究(Barber和Wenk, 1976; Reeder和Wenk, 1979等),从80年代开始,国外对于白云石晶体中非变形机制的研究越来越多(Reeder, 1994; Zenger, 1985; Barber, 1985, 1987; Reksten, 1990等)。国外对白云石微结构的TEM研究主要集中在晶体结构本身,很少考虑白云石的来源与成因,所用样品也几乎全为交代白云石,而对原生白云石微结构研究较少<sup>[3]</sup>。本研究选取扬子区震旦系灯影组的9个原生的泥晶白云石与多世代的白云石胶结物样品及3个奥陶系的交代粉晶、细晶、中晶白云石样品,对两类白云石晶体微结构进行了对比研究。样品磨成薄片后再用离子减薄仪减薄至0.1—0.2 $\mu\text{m}$ 厚。本研究使用日本产JEM-200CX型TEM,并配有英国Link公司的860-500型能谱仪进行微区定量分析。

\* 国家“八五”重点科技攻关资助项目

本文于1997年3月25日收到,5月10日改回。

## 1 原生白云石晶体的微结构

测试发现原生白云石中多世代白云石胶结物微结构现象较多,晶体结构不均一,以位错、调制结构为主,另外可见少量带状微结构与层错;而泥晶白云石与大晶粒白云石胶结物晶体中微结构现象较少,晶体结构较均匀,可见一些位错。

### 1.1 位错 (Dislocation)

原生白云石中位错广泛发育,表现为零乱分布的不规则弯曲的细线与位错圈(环) (照片1)。其中以螺旋位错 (Screw Dislocation) 为主,在明场像中表现为一条条平直的暗细线近平行排列,不同于任意形状的刃位错,与弯曲消光条纹的最大区别是位错晶面弯曲只存在于位错线附近,位错线一般不贯穿整个晶粒,而且较细,样品倾动时不随之移动。原生白云石晶体中位错间相互作用(移动、扩散)很常见,同种位错相互作用后形成位错墙及位错网(照片2),从而构成一种新的更稳定的排列。位错运动同消光性质相关,位错不规则分布,说明变形分布均匀,正交镜下白云石表现为连续的扇形波状消光,位错运动形成位错墙时,晶体消光不均匀,从错位一侧跳跃到另一侧,消光突变而不连续,形成带状消光,消光边界可能为位错墙。

原生白云石中刃位错可能为后期变形所致,也有可能是在制样过程中形成<sup>[5]</sup>;而螺旋位错属于生长位错,非后期变形所致,同其它与晶体生长有关的微结构一样,它具有系统的定向性排列<sup>[5]</sup>。白云石晶体结晶时,由于Ca、Mg离子从晶体的自由表面或晶粒晶界扩散到晶体中时,常产生浓度梯度,从而在晶体中形成很大的弹性应力而引进螺旋位错<sup>[5]</sup>,在晶体进一步生长过程中,晶面沿(0001)面方向滑移,形成平行排列的等间距的螺旋位错,这种滑移一般在中低温条件(200—300℃)下进行<sup>[5]</sup>,同原生白云石晶体在中低温下生长相一致。

### 1.2 调制结构 (Modulated Structure)

调制结构是指晶体结构中任何一种周期性或部分周期性的重复距离大于基本晶胞的结构紊乱。它是原生白云石最主要的微结构。在TEM衍射像中表现为近规则排列的条带或波纹状,明暗条带渐变,波长(调制周期宽度)在不同的白云石中有变化,但多在10—30nm之间(照片3)。原生白云石中调制结构分布不一致,纤状、刃状白云石胶结物中常见。平直的细柱体组成的纤状白云石具有明暗平直、波长稳定的调制结构(照片3)。刃状白云石胶结物中调制结构呈波纹状,波长有变化(照片4)。泥晶白云石及粒状白云石胶结物中调制结构较少,衬度也不明显。

调制结构在白云石中仅局部出现,很少遍布整个晶体。原生白云石中调制结构具有定向性,其长轴方向平行于生长法线。调制结构的选区电子衍射(SAED)表现出特征的基础衍射条纹(a类型)与有序斑点(b类型)。但可见一些与白云石空间群不一致的超反射,包括超反射斑点(c,d类型)及沿c轴的拖影现象。原生白云石中c反射少见,它位于a、b反射之间,呈拉长的点状;d反射相对常见,表现为在[0001]方向上绕a、b反射形成卫星斑点(照片4),其形成与白云石中Mg离子层被Ca离子占据有关<sup>[5]</sup>。

原生白云石中调制结构属于密度调制(Density Modulation,又名成分调制)。调制结构现象在古生代富Ca白云石晶体中广泛存在,以前研究多将它们看做白云岩成岩作用过程中形成,与后期离子扩散调整有关<sup>[5]</sup>。Reeder和Wenk(1979)把密度调制解释成局部组份和有序度波动而形成的应力衬度,因其类似于旋节微结构(spinodal microstructure),而认为它

可能与因初始出溶而造成的组份变化有关<sup>[6]</sup>。但本文认为,原生白云石晶体中的调制结构是晶体结晶生长过程中形成的。在中低温条件下,原生白云石晶体形成时,Ca、Mg离子从饱和溶液中直接沉淀,在 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 离子组成的层面中扩散(化学分离),形成一些局部无序的Ca离子富集区与贫乏区,这些区域的Ca离子含量变化程度很小,而变化的范围相对较大,但仍保持晶体结构为完整连续单一对称的晶体结构,在晶体有序化过程中,Ca离子与Mg离子沿白云石的 $(10\bar{1}4)$ 晶面方向聚集成层状区域,在每一个Ca离子富集区两侧为Ca离子贫乏区。犹如一种调制波叠置在基本点阵上,而形成调制结构。 $(10\bar{1}4)$ 面的生长是晶体的主要生长方式,调制波方向也与 $(10\bar{1}4)$ 面生长法线一致,在TEM下,原生白云石晶体中有时也可见其它方向的生长分区,表明白云石晶体的生长可以发生在不同的晶面上,但调制结构总与生长带共生,方向总是与生长法线一致。

能谱分析结果也证明这一点。原生白云石中调制区与不含调制区能谱测定的Ca含量相近,前者仅比后者相对多6.5%,而Mg含量基本一致,这是由于Mg离子层被Ca离子占据而相对形成富Ca区域。但调制区与非调制区Ca含量相差不大,说明原生白云石形成后,经历了很长的地质时间(0.6Ga)仍保持其微结构与成分分布的原始特点,表明晶体中固态扩散速率非常低,微结构的成因不可能是后期调整的结果。

### 1.3 带状微结构 (Ribbon Microstructure)

其特征为排列规则,表现为等距的平直的条纹呈带状,带间不连续,可分叉成两个相同的缺陷。衬度对比大,不象调制中存在渐变现象,且很少终结于不全位错,一般延伸较长(照片5),SAED存在轻微分散的斑点,一般具有均一定向,据张富生等(1991)用edge-on方法测定其沿 $(018)$ 面排列,分叉部分平行 $(2\bar{1}0)$ 面,多见于鞍状白云石胶结物中,可能是在生长过程中形成。

## 2 交代白云石晶体的微结构

交代白云石晶体中微结构也存在分布不均匀现象。交代细晶、中晶白云石晶体在TEM下表现均一,微结构现象很少,而粉晶白云石微结构现象较多,晶体均一性差,除了位错发育以外,调制结构很常见。交代白云石晶体中位错主要以刃位错为主,很少见到螺旋位错,位错线零乱分布而没有规则,在交代中晶白云石晶体中可见位错相互作用而形成的位错墙。同原生白云石中调制结构相比,交代粉晶白云石中的调制结构分布面积大,常贯穿整个白云石晶体,调制波呈不规则条纹状、蠕虫状,连续性差,调制波波长不均一,变化较大,可大于40nm,也可以小于5nm,延伸长度不一(照片6);还可见两组交叉的调制波相互叠加在一起,其中一组调制波波长较大,排列不紧密,其相邻波间又发育另外一组波长较小的调制结构,延伸较第一组短,形态不规则,近杂乱分布。

能谱分析表明,交代白云石中调制结构区与非调制结构区Mg及Ca相对含量相差较大,调制区Mg和Ca的含量与原生白云石中的相近,而非调制区几乎全为Ca,仅含少量的Mg,其非调制区的Ca比调制区的Ca含量要高出21%左右。这表明在交代白云石中含调制结构的白云石晶体与不含调制结构的方解石晶体共存,甚至可见在含调制结构的白云石中残留的方解石孤立分布于调制波间,或在方解石中包含有含调制结构的白云石(照片6)。这种现象在原生白云石中从未发现,是交代白云石晶体的重要特征。

交代白云石晶体中的微结构是在白云石交代方解石过程中形成的。交代过程中 Mg 离子占据方解石晶体中部分 Ca 离子的位置, 形成 Ca、Mg 成层分布, 过量的 Ca 则占据 Mg 的位置, 白云石晶体中  $\text{CO}_3^{2-}$  旋转形成两种不同的配位八面体:  $\text{CaO}_6$  与  $\text{MgO}_6$ , 分别被称为 A 位与 B 位, 其中 A 位 (Ca) 比 B 位 (Mg) 相对稳定, Ca 替代 Mg 经常发生, 从而影响白云石晶体结构 (Reeder 和 Wenk, 1983)。这些过量的 Ca 离子在白云石晶体结构中富集成层状区域而形成调制结构。化学成分分析表明<sup>[7]</sup>, 原生白云石一般近于理想组成, 稍稍过量的 Ca 离子在白云石晶体中形成相对局部的调制结构区, 而交代粉晶白云石晶体一般富 Ca, 这些过量的 Ca 占据 Mg 位而形成广泛分布在交代白云石晶体中的调制结构, 未被交代的方解石则继续保留下来, 其不规则的调制波可能与 Ca 含量较多且交代过程迅速而在晶体中没有充分的时间择位有关。交代中晶白云石晶体也一般近于理想组成, 较少富 Ca, 故其形成的调制结构不如交代粉晶白云石晶体常见。

### 3 结 论

通过对比测试可以看出, 原生白云石晶体中微结构种类较多, 但以位错、调制结构为主, 且多分布在原生多世代 (刃、纤、柱状) 白云石胶结物中。位错主要为螺旋位错, 是晶体生长过程中晶面沿 (0001) 面方向滑移而形成的。调制结构属于密度调制, 调制波规则, 定向性排列, 连续性好, 波长 20nm 左右, 但在晶体中分布局限。原生白云石晶体中调制结构总与晶体生长带相共生, 方向平行于晶体生长法线, 表明也是晶体生长过程中形成的, 而非后期固态离子扩散调整所致。能谱分析表明, 含调制结构区的 Ca 含量稍高于不含调制结构区的 Ca 含量, Mg 含量基本一致。

交代白云石晶体中微结构种类较少, 且主要集中在交代粉晶白云石中, 也以调制结构为主, 同原生白云石相比, 其调制结构分布广, 调制波极不规则, 连续性差, 延伸较短, 波长变化大, 且多见两组交叉发育的调制波。能谱测定含调制结构区与不含调制结构区的 Mg、Ca 相对含量相差大。残留方解石广泛分布在调制波之间。交代白云石晶体中的微结构是在白云石交代方解石晶体过程中形成, 交代粉晶白云石因富 Ca 而具广泛分布的调制结构, 而交代中晶白云石则近理想组成, 调制结构少见。两类白云石晶体中微结构的差异可能反映了其不同的成因。

### 参 考 文 献

- 1 Goldsmith J R, Graf D L. Structural and compositional variations in some natural dolomites. *J. Geol.*, 1958, 66: 678—693.
- 2 Miser D E, Swinnea J S, Steinfink H. TEM observations and X-ray crystal-structure refinement of a twinned dolomite with a modulated microstructure. *Amer. Miner.*, 1987, 72: 188—193.
- 3 Reeder R J. Carbonates: Growth and alteration microstructures. In: *Minerals and Reactions at the Atomic Scales: Transmission Electron Microscopy* (Buseck P R ed.). *Reviews in Mineralogy*, 1993, 27: 381—424.
- 4 Friedel J. *Dislocation*. Pergamon Press, 1964.
- 5 Barber D J. A TEM microstructures study of dolomite with curved faces (saddle dolomite). *Contr. Mineralogy and Petrology*, 1985, 91: 82—89.

- 6 Reeder D J, Wenk H R. Microstructures in low temperature dolomites. *Geophysical Res. Ltr.*, 1979, 6: 77—80.  
7 黄志诚, 杨守业, 陈智娜. 原生白云石与交代白云石的矿物学对比研究. *中国科学*, 1996, 26: 544—550.

## Microstructural Correlation between Primary and Replacement Dolomites

Yang Shouye

Department of Marine Geology and Earth Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

Huang Zhicheng, Chen Zhina

Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Key words:** primary dolomite; replacement dolomite; microstructure

### Abstract

Several primary dolomite samples of the Upper Sinian Dengying Formation and replacement dolomite samples of Ordovician were selected in Yangtze area for analysis. The high resolution TEM (Transmission Electron Microscope) was applied to make a microstructural correlation between primary dolomite and replacement dolomite crystals. It has been revealed that microstructures (mainly dislocation and modulated structure) are quite common in fibrous and bladed dolomite cements, and crystal structures are heterogeneous. On the contrary, microstructures are relatively simple in micritic dolomite and coarse-grained dolomite cement, and crystal structures are comparatively homogeneous.

The main dislocation in primary dolomite crystals is screw dislocation. The interaction between dislocations results in the formation of dislocation wall or network, which is relevant to extinction direction. The screw dislocation is formed by crystal face sliding during crystal growth at low-medium temperature rather than resulting from later deformation. In diffraction contrast, the modulated structure in primary dolomite appears locally and exhibits a somewhat regular alternating lamellae. The wavelength (modulated period width) is 10 – 30nm wide. The modulation is oriented with the long dimension always parallel to the growth normal. SAED (Selected Area Electron Diffraction) pattern exhibits ultra reflection (Type c and Type d). The modulated structure in primary dolomite is of density-modulation (composition-modulation), which is formed during crystal growth instead of by later solid-state diffusion. The main growth of primary dolomite crystal is in orientation to  $(10\bar{1}4)$ , and the modulation is perpendicular to  $(10\bar{1}4)$ .

Microstructures are relatively rare in replacement dolomite crystals and mainly distributed

(下转第 379 页)

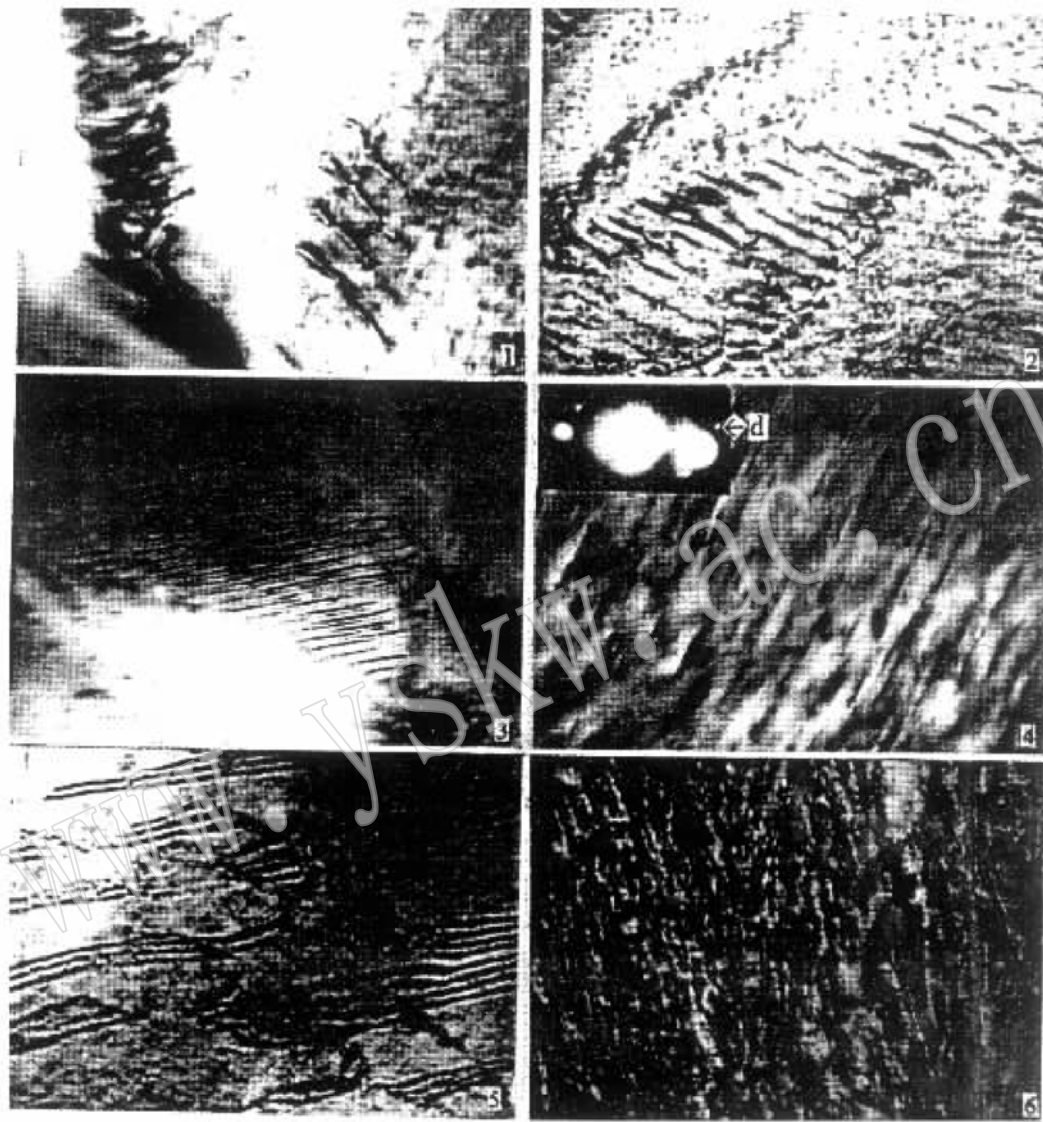
www.yskw.ac.cn

(上接第 366 页)

in Ca-rich salt dolomite, in which the modulated structure is predominant. The main dislocation is blade dislocation which is formed as a result of later deformation. The modulation in replacement dolomite differs from that in primary dolomite in that it exhibits irregular lamellae and vermiform with poor continuity. Sometimes two modulated lamellae intersect each other. The wavelength varies considerably. The modulation is pervasive throughout a crystal. It is formed during the replacement of calcite by dolomite, relevant to the corporation of excess Ca in Mg sites.

According to EDS analyses, in primary dolomite, the Ca content in modulated area is slightly higher than that in unmodulated area. Mg contents in both areas are identical. In replacement dolomite Mg and Ca contents in modulated area are similar to those in primary dolomite, but the unmodulated area is almost full of Ca with merely a little Mg. Relict calcite coexists with modulated dolomite. TEM has revealed that the microstructures in primary dolomite and replacement dolomite are different, suggesting their different geneses.

杨守业等：原生白云石与交代白云石晶体的微结构对比研究



图版说明

- 照片 1 原生柱状白云石胶结物晶体中螺旋位错 灯影组 TEM  $\times 100,000$   
照片 2 原生纤状白云石胶结物晶体中位错墙(网) 灯影组 TEM  $\times 73,000$   
照片 3 原生纤状白云石胶结物晶体中规则的调制结构 灯影组 TEM  $\times 100,000$   
照片 4 原生刃状白云石胶结物晶体中规则的调制结构及 d 反射(箭头指) 灯影组  
TEM  $\times 100,000$   
照片 5 原生刃状白云石胶结物晶体中不规则的带状面缺陷 灯影组 TEM  $\times 73,000$   
照片 6 交代粉晶白云石晶体中的不规则的调制结构,可见方解石残留 下奥陶统  
TEM  $\times 37,000$