

## KATODOLUMINESCENCJA W BADANIACH SKAŁ WĘGLANOWYCH

UKD 552.54.086:535.37:537.543

Metoda katodoluminescencyjna, w której strumień elektronów aktywuje różne części preparatów, jest coraz powszechniejszym uzupełnieniem badania płytek cienkich pod mikroskopem petrograficznym. Różnice w luminescencji, odzwierciedlające odmienne zawartości jonów aktywujących oraz inhibitorów w różnych częściach okazu, odsłaniają na ogół niejednorodność budowy składników i cementów, które inaczej mogłyby ująć uwagę obserwatora. Metoda katodoluminescencyjna okazała się bardzo użyteczna w rozstrzyganiu różnych problemów związanych z genezą składników skał klastycznych (np. 9, 13, Sippel 1968, Sibley i Blatt 1976, Sprunt i in. 1978), a jej zastosowanie w badaniach skał węglanowych dokonało prawdziwego przełomu w zakresie diagenety (Meyers 1978, Feazel 1978). Możliwość ustalenia stratygrafii spoiw, wykazana przez Meyersa (4), spowodowała duże zainteresowanie tą techniką badawczą, zwłaszcza geologów naftowych i w konsekwencji zastosowanie jej do tak wielu różnych sytuacji petrograficznych, że obecnie teorie nie nadążają za obserwacjami i wiele obserwowanych cech pozostaje nie wyjaśnionych (Feazel 1978).

Katodoluminescencja jest rodzajem luminescencji występującej pod wpływem bombardowania luminoforów wiązkami elektronów. Problematyka złożonej natury i związków pomiędzy pobudzaniem, absorpcją i emisją w luminoforach została szczegółowo omówiona przez wielu autorów (np. Adirowitch 1953, Kröger 1948, Leverenz 1968). Z punktu widzenia sedimentologii istotne są według Nickela (6) następujące struktury, których istnienie ma wpływ na właściwości luminescencyjne minerałów i zespołów minerałów w skałach:

- powierzchnie zniekształcone z powodu abrazji mechanicznej;
- zniekształcone struktury wewnętrzne pomiędzy kryształami mozaikowymi lub kryształami przerastającymi się, wytworzonymi przez: 1) zmieniające się środowiska mechaniczne lub w naturalnych systemach płynnych, 2) deformacje tektoniczne;

- defekty pominięcia grup atomów lub cząsteczek, zależne od zmieniających się prędkości wzrostu kryształu;
- niejednorodność składu pomiędzy różnymi częściami kryształu;

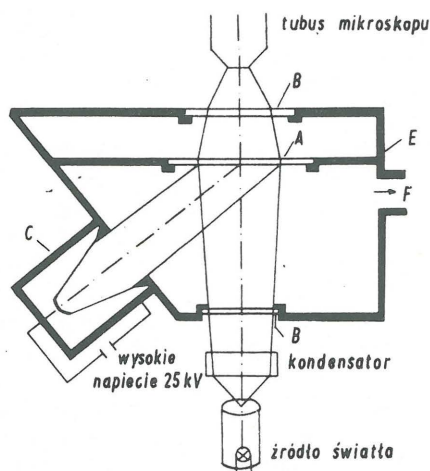
- zanieczyszczenia w sieci krystalicznej z powodu „zanieczyszczeń” w roztworach porowych;
- przemieszczanie ładunków (atomy anormalnie zjonizowane), spowodowane odziedziczonymi etapami utlenienia.

Zastosowanie luminescencji wywołanej przez elektrony do badań petrograficznych zasugerowali Smith i Stenstrom (1965), którzy dla pobudzenia użyli mikrosondy elektronicznej. Prostsze emitery elektronów zostały skonstruowane przez Longa i Agrella (3) oraz Sippela (10). Ich przyrządy miały następujące zalety:

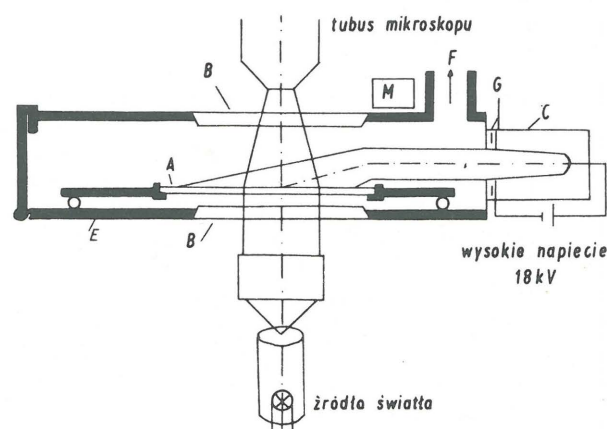
- mogły być osadzone na mikroskopie petrograficznym;
- luminescencja mogła być łatwo porównana z cechami obserwowanymi w normalnym świetle przechodzącym i spolaryzowanym;
- mogły być badane zwykłe płytki cienkie;
- katodoluminescencja była wytwarzana na dużo większych obszarach i mogła być obserwowana pod większymi powiększeniami (do 250 razy).

Podstawowymi częściami luminoskopu są:

- generator wiązki elektronów (ponieważ elektrony o energii mniejszej niż  $10^4$  eV są absorbowane na odcinku 1 cm powietrza, ciśnienie w lampie katodowej musi być mniejsze niż  $10^{-4}$  tora);
- zbiornik na próbkę w opróżnionej lampie katodowej;
- mikroskop petrograficzny.



Ryc. 1. Układ luminoskopu  
Fig. 1. Scheme of luminoscope



Ryc. 2. Schemat luminoskopu Nuclide – typ ELM-2B, według Nickela (6), uproszczony

A – płytka cienka, B – otwory obserwacyjne, C – źródło elektronów, E – pompa próżniowa, F – wejście do pompy próżniowej, G – anody kolimacyjne, M – deflektor magnetyczny

Fig. 2. Scheme of Nuclide luminoscope of the type ELM-2B, after Nickel (6), simplified

A – thin section, B – observatory openings, C – source of electrons, E – vacuum pump, F – inlet to vacuum pump, G – colimation anodes, M – magnetic deflector

Układ tych trzech części zaproponowany przez Sippela (10) przedstawiono na ryc. 1. Wykazuje on łatwość wykonania takiego luminoskopu ze względu na stosunkowo prostą i wykonalną kontrolę napięcia, gęstości prądu i próżni.

Luminoskop produkowany seryjnie przez Nuclide Co (Acton, Massachusetts; cena wraz z zainstalowaniem i instruktazem w Polsce — 7375 \$ USA, dodatkowe wyposażenie — 1920 \$) może być osadzony na prawie każdym mikroskopie petrograficznym produkcji zachodniej. Wiązka elektronów może być użyta w sposób zogniskowany lub nie zogniskowany; również załadowanie i rozładowanie komory próżniowej jest bardzo wygodne (ryc. 2). Dokładny opis techniczny luminoskopu produkowanego przez Nuclide Co. został podany przez Herzoga i in. (1970). Instrument ten pozwala na osiąganie powiększeń do 200 razy, a obszar ekscytacji zmienia się pomiędzy 0,5 i 50 mm średnicy. Ekscytację płytki cienkiej osiąga się po prostu przez jej włożenie do komory próżniowej i włączenie pompy. Przy ciśnieniu około 10 do 30 militorów wiązka z katody zaczyna się stabilizować i próbka zaczyna wykazywać luminescencję w jej charakterystycznym kolorze.

Najnowocześniejszą bez wątpienia konstrukcją luminoskopu jest instrument zbudowany przez dr Ulfa Zinkernagela z Institut für Geologie, Ruhr-Universität Bochum. Wykazuje on — w porównaniu z instrumentem używanym przez Sippela (10) — następujące zalety, które czynią go bardzo pomocnym przy badaniach sedimentologicznych:

- zastosowanie jarzącej się katody;
- lepsze zogniskowanie; tylko obszar obserwacji mikroskopowej jest naświetlony. Powoduje to wysoką intensywność i lepsze bocznikowanie elektronów;
- preparat może być poruszany w trakcie obserwacji;
- możliwa jest naprzemienna obserwacja w świetle przepuszczalnym oraz katodoluminescencji;
- mogą być stosowane wiązki elektronów o różnej intensywności;
- niezależność od zmian próżni;
- wiązka elektronów jest prostopadła do płytki cienkiej, wskutek czego unika się rozpraszania elektronów.

Szczegóły konstrukcji luminoskopu łącznie ze wszystkimi planami zostały niedawno opublikowane przez konstruktora (13).

## PRZYGOTOWANIE PREPARATÓW

Szczegółowy opis przygotowania płytek cienkich do badań katodoluminescencyjnych podany został przez Furbisha (1974) i przedyskutowany przez Nickela (6). Ogólnie rzecz ujmując metoda katodoluminescencyjna wymaga nieprzykrytych zwykłych płytek cienkich (barwionych lub nie) lub wypolerowanych płytek (fragmentów skał). Nieprzykryte płytki cienkie mają tę przewagę, że tę samą płytkę cienką można poddać badaniom pod mikroskopem optycznym i luminoskopem. Przed dokonaniem wyboru metody przygotowania próbki do badań należy rozważyć 3 główne czynniki, które spowodować mogą nieprawidłowe działanie instrumentu lub mogą doprowadzić do zniszczenia próbki:

- 1) wywiązywanie się gazu z próbki lub materiału impregnującego,
- 2) zbyt nierówna powierzchnia płytki lub cienkiego fragmentu skały,
- 3) niszczenie impregnacji próbki lub cementu przez ciepło spowodowane wiązką katodową.

Skrajne wywiązanie się gazu spowodowane przez: ulatniający się cement lub żywicę impregnującą, grube

zwietrzałe fragmenty skały lub próbki bogate w materiał organiczny, wskutek czego w niektórych przypadkach nie można nawet otrzymać niskiego ciśnienia wymaganego dla stałej wiązki, eliminuje się przez wielokrotne odpompowywanie. Redukcję wywiązywania się gazu można osiągnąć przez redukcję wielkości lub grubości próbki (10 do 30 mikronów) i przez użycie żywic epoksydowych do impregnacji i przyklejenia obiektu do szkiełka podstawowego. W tym miejscu należy podkreślić, że szkiełko podstawowe powinno mieć jak najmniejszą grubość (a już w żadnym wypadku nie może być to szkło okienne) z dwóch względów: 1) badany obiekt obserwujemy przez to szkiełko i im szkiełko jest grubsze, tym mniej szczegółów możemy zaobserwować (w przypadku szkła okiennego praktycznie nic nie widać); 2) im szkiełko jest grubsze, tym większe trudności występują w przewodzeniu ciepła, co z kolei prowadzić może do niszczenia preparatu.

Powierzchnie płytek i płytek cienkich powinny być dobrze wypolerowane, przy czym w przypadku płytek cienkich zaleca się ich wypolerowanie z dwóch stron. Wypolerowanie polepsza kontrast cech podczas badania w świetle przepuszczalnym i zwiększa szansę, że wzór luminescencji dotyczy raczej różnic w składzie ziarn niż nierówności powierzchni, jako że głębokość penetracji wiązki jest bardzo mała.

Niszczenie próbki przez ciepło może być opóźnione tylko przez użycie wysokotemperaturowych żywic epoksydowych lub przez operowanie strumieniem elektronów w możliwie najniższym napięciu lub przy słabym zogniskowaniu. Dla epoksyn stosowanych do badań katodoluminescencyjnych ważny jest wystarczający czas konserwacji (6). Ponadto pokrycie płytki cienkiej złotem, węglem lub glinem (przy użyciu napyłarki) jest jedynym środkiem zapobiegającym szybkiemu i częstemu niszczeniu preparatu, przy posługiwaniu się niektórymi typami luminoskopów (nie jest to niezbędne w przypadku luminoskopu ELM-2B).

Dokumentacja zjawiska katodoluminescencji wymaga kolorowych fotografii. Wysokie koszty druku mikrofotografii w kolorze są główną przeszkodą w ich publikowaniu i dlatego też niewielka ilość prac zawiera kolorowe plansze (np. Smith i Stenstrom 1965; 9). Innymi przeszkodami, istotnymi zwłaszcza na początku rozwoju luminoskopu, były zmiany intensywności i koloru katodoluminescencji, które powodowały zmianę barw luminescencyjnych na fotografiach oraz niski standard jakości materiału filmowego i w rezultacie — fałszywe kolory na planszach. Stąd plansze wymagały takich objaśnień, jak np. „kolor biały w rzeczywistości reprezentuje luminescencję różową” (Smith i Stenstrom 1965). Najlepsze bez wątpienia fotografie kolorowe skał węglanowych opublikowane zostały przez Richtera i Zinkernagela (9).

## PRZYCZYNY KATODOLUMINESCENCJI

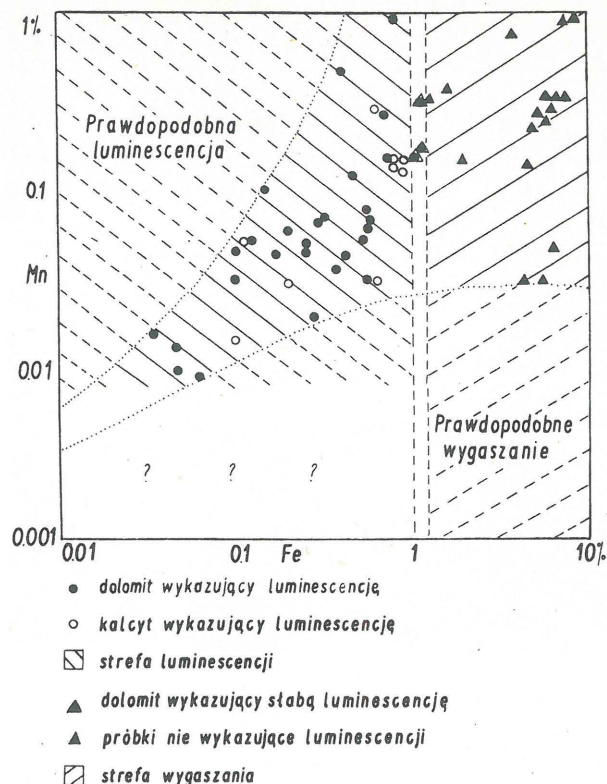
Powszechnie przyjmuje się, że czerwonopomarańczowa fotoluminescencja kalcytu spowodowana jest przez jon  $Mn^{2+}$  włączony w strukturę kryształu (3; 4; Brown 1934, Fonda 1940, Sippel i Glover 1965, Smith i Stenstrom 1965, Coy-Yll i in. 1966, Martin i Zeeghers 1969, Freeman 1971, Sommer 1972, Glover 1977), przy czym uważa się, że do wytworzenia luminescencji możliwej do prześledzenia konieczna jest minimalna zawartość 1000 ppm Mn (4, 12, Martin i Zeeghers 1969). Badania cech katodoluminescencyjnych dolomitu, przeprowadzone przez Piersona (7) wykazały, że strefy wytwarzające wysoką luminescencję zawierały zaskakująco niskie zawartości manganu (80—100 ppm) (ryc. 3). Brak próbek zawierających mniej niż

około 100 ppm nie pozwala na spekulacje co do wymaganej koncentracji pierwiastka aktywacyjnego i dlatego kwestia, czy mangan jest aktywatorem luminescencji, pozostaje zdaniem Piersona (7) otwarta. Istnieją dwie możliwości: 1) mangan jest aktywatorem luminescencji (w tym przypadku problem minimalnej ilości manganu koniecznej do osiągnięcia warunków luminescencyjnych pozostaje nie rozstrzygnięty z powodu braku informacji co do koncentracji poniżej 0.01%) lub 2) mangan nie jest aktywatorem luminescencji.

W celu przeanalizowania tej drugiej możliwości Pierson (7) podjął próbę powiązania katodoluminescencji z pierwiastkami innymi niż Mn, mogącymi tworzyć podstawienia lub zanieczyszczenia w sieci krystalicznej, takimi jak: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu oraz Zn, Sr i Pb. Próba ta nie powiodła się i dlatego też najbardziej prawdopodobna wydaje się pierwsza możliwość.

Najważniejszym pierwiastkiem tłumiącym katodoluminescencję jest żelazo w postaci  $Fe^{2+}$  (11; 7; Orgel 1955, Long i Argell 1965, Medlin 1968, Coy-Yll 1970, Pierson 1978); Glover (1977, Sippel i Glover 1965) natomiast uważa, że to jony  $Fe^{3+}$  mniej lub bardziej przypadkowo rozmieszczone w strukturze kalcytu tłumią katodoluminescencję. Innymi pierwiastkami, którym przypisuje się rolę inhibitora luminescencji, są kobalt i nikiel (Leverenz 1968) oraz magnez (11). Pierson (7; 1978) stwierdził, że krytyczną zawartością żelaza, które jest jego zdaniem głównym czynnikiem kontrolującym katodoluminescencję w dolomicie, wydaje się być rząd 1% (ryc. 3). Pierson (7) podkreślił, że żelazo działa jako inhibitor tylko wtedy, kiedy jest włączone w strukturę krystaliczną dolomitu i tylko wtedy, kiedy jest obecne w zredukowanej formie  $Fe^{2+}$ . Ostatnio wpływ żelaza na tłumienie katodoluminescencji został zakwestionowany; Meyers (5) i Oglesby (1976) stwierdzili, że zawartość Fe (oraz Mg) jest raczej większą w strefach luminescencyjnych (por. też wyniki Richtera i Zinkernagela, 9). Jak wynika z powyższego krótkiego przeglądu, problem aktywatorów i inhibitorów katodoluminescencji nie jest w chwili obecnej rozstrzygnięty.

Głównym czynnikiem powodującym wytworzenie kalcytu strefowo luminescencyjnego są, jak się ogólnie uważa, zmiany składu chemicznego roztworów macierzystych. Należy tu podkreślić, że kalcyty o zawartości ponad 1000  $Mn^{2+}$  (tj. kalcyty wytwarzające zdaniem wielu autorów jasną luminescencję) wytrącają się, jak wynika z badań Micharda (1968), z wody o współczynniku aktywności  $Mn^{2+}/Ca^{2+} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ . Kalcyt wytrącający się z normalnej wody morskiej ( $Mn^{2+}/Ca^{2+} = 3,6 \cdot 10^{-6}$ , Gross 1972, p. 158) powinien zawierać idealnie tylko 10–50 ppm  $Mn^{2+}$  (Michard 1968); dane MacIntyre'a (1970) wskazują, że wartość ta jest nawet zawyżona, gdyż większość rozpuszczonego manganu występuje w stanie  $Mn(OH)_3$ . Dlatego też wydaje się, że kalcyty bogate w mangan nie wytrącają się łatwo z wód morskich, chociaż na uwagę zasługuje fakt łatwej mobilizacji  $Mn^{2+}$  w pewnych środowiskach redukcyjnych osadów morskich o niskim tempie sedymentacji (np. ily głębokomorskie – Wedepohl 1971, węglany hemipelagiczne i pelagiczne – Glover 1977 czy nodule manganowe). Zdaniem Meyersa (4), ogólnie przyjmowanym w literaturze, płytkie wody gruntowe i powierzchniowe wody meteoryczne są – ze względu na ciągle zmieniające się warunki chemiczne, w następstwie czego powstają silnie strefowane cementy – bardziej prawdopodobnymi mediami dla kalcytów zawierających  $Mn^{2+}$  niż wody głębinowe, i wszystkie trzy są oczywiście bardziej prawdopodobne niż woda normalnomorska.



Ryc. 3. Fig. 3.

Jak podkreślił Burrowes (2), ściśle podobieństwo w ogólnej strefowości luminescencyjnej w późnych kalcytach z górnego dewonu basenu Alberty (2), missisipianu Nowego Meksyku (4) i dolnego kambry Utah (Koepnick 1976) sugeruje, że względnie jednolite czynniki kontrolujące, inne niż zmiany składu chemicznego roztworów macierzystych, mogły być odpowiedzialne za wytworzenie kalcytów wykazujących strefowość katodoluminescencji. Także tempo precypitacji cementu mogło mieć pewną rolę – np. alternacja stref jasnych i stref nie wytwarzających luminescencji może być związana z wolnym tempem precypitacji i tendencją do wyłączania zanieczyszczeń z sieci krystalicznej, gdy słabo wykształcona strefowość i mniej intensywna luminescencja mogą odzwierciedlać szybszą precypitację i wiążące się z nią słabsze uporządkowanie sieci krystalicznej i większe inkluzje jonów (2, por. Walton 1967 i Füchtbauer i Richter 1975).

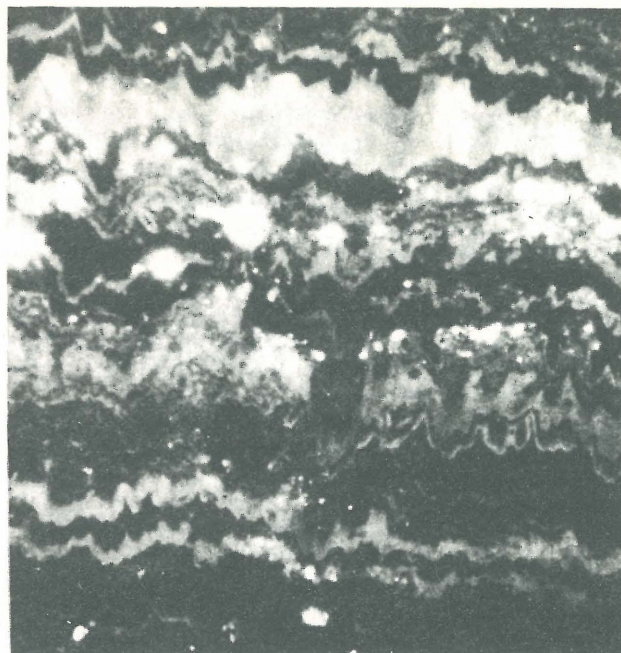
Innym czynnikiem kontrolującym właściwości luminescencyjne może być rekrystalizacja. Zdaniem Sommera (11), homogeniczne rozmieszczenie manganu lub jednolita katodoluminescencja mogą być dowodem obecności diagenetycznego kalcytu, gdy duża zmienność cech luminescencji może wskazywać na węglany pierwotne. Do podobnego wniosku doszli Schrank i Friedman (1975), którzy zauważyli, że pomarańczowa luminescencja próbek z badanej przez nich warstwy zlitfikowanej z dna Morza Czerwonego na ogół wzrasta pod względem jednolitości i intensywności z głębokością, wskazując progresywną zmianę diagenetyczną. Jakkolwiek również badania Martina i Zeeghersa (1969) oraz Smitha i Stenstroma (1965) sugerują, że rekrystalizacja ma efekt homogenizacyjny istniejących cech luminescencyjnych, Burrowes (2) podkreśla, że typ i tempo rekrystalizacji mogą wpływać na tę homogenizację.

Innym ważnym czynnikiem w wykształceniu strefowości luminescencyjnej jest pierwotna mineralogia. Tylko aragonit słodkowodny zawiera dosyć manganu, aby wytworzyć



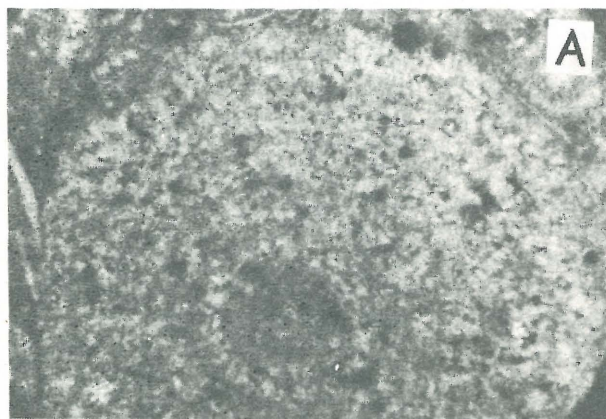
A

Ryc. 4. Subglacialne struktury węglanowe w płytce cienkiej przy skrzyżowanych nikolach (A) oraz pod luminoskopem (B). Pow. 33×. Czwartorzęd, Viksfjord (Larvick, Norwegia). Okaz otrzymany dzięki uprzejmości T. Bjaerke



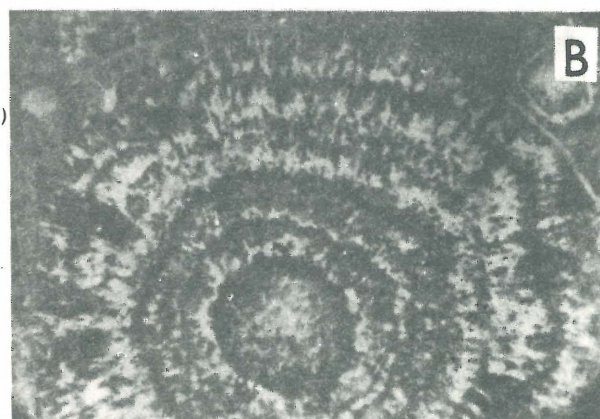
B

Fig. 4. Subglacial carbonate structures in thin section under microscope with crossed nicols (A) and luminoscope (B);  $\times 33$ . Quaternary, Viksfjord (Larvick, Norway). Specimen made available through the courtesy of T. Bjaerke



A

Ryc. 5. Onkoid z wapienia czechoszyńskiego w płytce cienkiej przy skrzyżowanych nikolach (A) oraz pod luminoskopem (B). Pow. 33 X. Otwór Obrzycko 3 na monoklinie przedsudeckiej



B

Fig. 5. Oncoid from Zechstein limestone in thin section under microscope with crossed nicols (A) and luminoscope (B);  $\times 33$ . Borehole Obrzycko 3, Fore-Sudetic Monocline

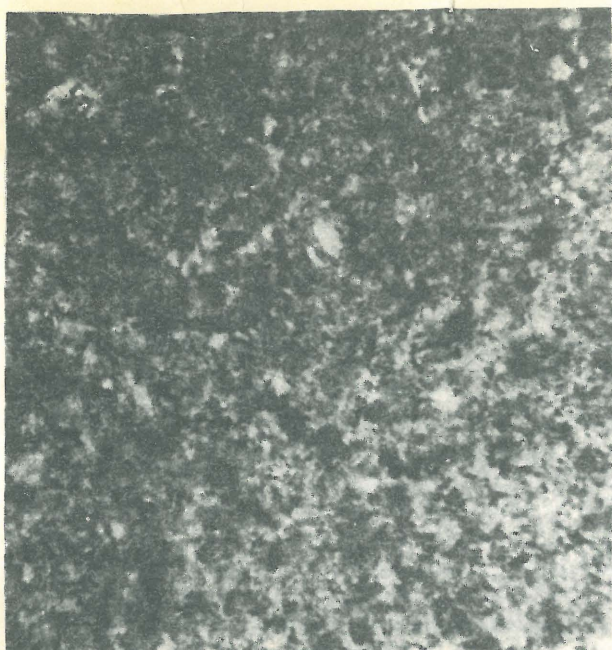
rzyć charakterystyczną żółtozieloną luminescencję (11). Aragonit pochodzenia morskiego wykazuje brak luminescencji, kalcyt wysokomagnezowy zawiera na ogół dość manganu, aby wykazywać luminescencję, lecz nie świeci się tak jasno jak kalcyt niskomagnezowy (Schrank i Friedman 1975). Jest to związane z faktem łatwego włączania dużych jonów, takich jak  $\text{Sr}^{2+}$  (1,12 Å), w sieć krystaliczną aragonitu, gdy dla mniejszych jonów jak  $\text{Mn}^{2+}$  (0,8 Å), jest to bardzo utrudnione. Przeciwna reguła obowiązuje w przypadku struktury kalcytowej (Mason 1966).

Omówionej powyżej problematyce czynników, mogących mieć wpływ na powstanie strefowości luminescencyjnej poświęcono tak wiele uwagi ze względu na ściśle z nimi związane zastosowanie katodoluminescencji.

#### ZASTOSOWANIE KATODOLUMINESCENCJI

Większość przypadków zastosowania katodoluminescencji w sedimentologii, opisanych w literaturze, za-

liczyć można do jednej z dwóch grup: 1) odtworzenie pierwotnej mineralogii, 2) odtworzenie pierwotnej struktury skał. O teoretycznych przesłankach rekonstrukcji pierwotnej mineralogii przy zastosowaniu katodoluminescencji jest mowa powyżej. Burrowes (2) stwierdził, że z wyjątkiem mikrytu caliche i cementu obwódkowego (rim cement) związanych z profilami pokryw węglanowych w górnym dewonie basenu Alberta, wszystkie wczesne cementy są albo zmatowiałe albo nie wykazujące luminescencji, podobnie jak matryks, ale tylko cement włókniasty (bladed cement) jest diagnostycznie głęboko niebieskoczerwony pod luminoskopem, co dowodzi prawie całkowitego braku  $\text{Mn}^{2+}$ . Może to wskazywać na pierwotnie aragonitowy charakter cementu, gdyż aktywatory — jony  $\text{Mn}^{2+}$  — byłyby wybiórczo włączone we współwyrastające kalcyty (2). Podobnie jak jest rzeczą możliwą określenie pierwotnych cementów aragonitowych przez ich całkowity i jednolity brak luminescencji, prawdopodobne wydaje się także wnioskowanie na podstawie powyższych



A

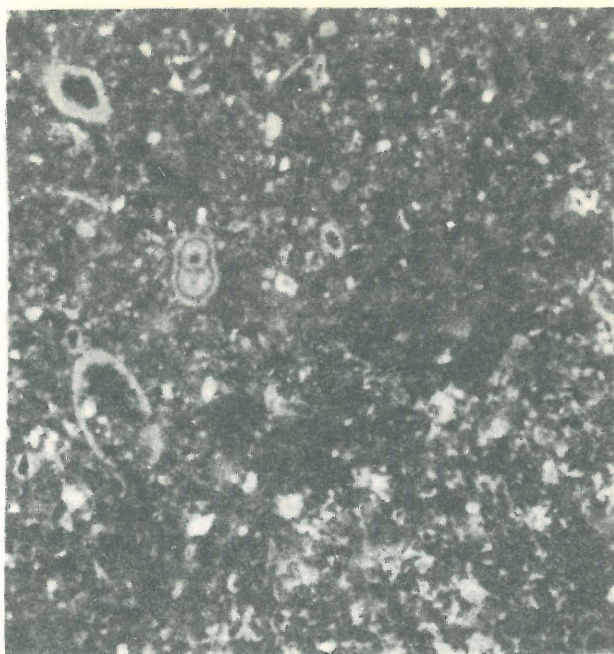
Ryc. 6. Mikryt z bioklastami w płycie ciennej przy skrzyżowanych nikolach (A) oraz pod luminoskopem (B). Pow. 50 ×. Wapienie cechsztyński w otworze Obrzycko 3 na monoklinie przedsudeckiej

cech o pierwotnym aragonitowym składzie niektórych bioklastów.

Lohmann i Meyers (1977) oraz Meyers i Lohmann (1978) posłużyli się cechami luminescencyjnymi podczas badań inkluzji mikrodołomitowych występujących w chmurzastych kalcytach pryzmatycznych (cloudy prismatic calcites) i doszli do wniosku, że inkluzje te świadczą o pierwotnej obecności kalcytu wysokomagnezowego. Dzięki katodoluminescencji możliwe jest także określenie strefowości budowy różnych kryształów, np. dolomitu (na co zwrócili już uwagę Smith i Stenstrom 1965) czy kalcytu (niekiedy o najbardziej nieoczekiwanej złożoności, np. w szpacie islandzkim opisanym przez Sippela i Glovera, 1965).

W wielu przypadkach dzięki katodoluminescencji zaobserwowano skamieniałości, które nie mogły być rozpoznane w świetle spolaryzowanym z powodu intensywnej rekryształizacji (43; ryc. 4–6). Na wielkie możliwości w tym zakresie wskazują załączone przykłady. Na ryc. 4 zilustrowane są subglacjalne struktury węglanowe z czwartorzędu Norwegii. W płycie ciennej drobna laminacja, przypominająca typową laminację struktur stromatolitowych typu Cryptozoon i Archeozoon, jest zaznaczona przez jaśniejsze i ciemniejsze pasemka o grubości 100 µm do 0,5 mm (1; ryc. 4A). Duże pryzmatyczne kryształy kalcytu niskomagnezowego, typowe dla nieorganicznych tufów wapiennych, jak również niewielka zawartość strontu (419 ppm) oraz – w innych przypadkach – mikrytowe lub mikrosparytowe wykształcenie kalcytu niskomagnezowego, także charakterystyczne dla środowisk słodkowodnych, wskazują zdaniem Bjaerke i Dypvika (1) na nieorganiczne, subglacjalne pochodzenie tych struktur. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w obserwacjach katodoluminescencyjnych – obserwuje się charakterystyczną strukturę pasemkową, przypominającą struktury obserwowane w strefowanych cementach (ryc. 4B).

W wapieniu cechsztyńskim północnej części monokliny przedsudeckiej występują składniki ziarniste o różnej genezie (ryc. 5, 6) i z reguły trudne jest sprecyzowanie pochodzenia poszczególnych form w rezultacie dość intensywnych zmian diagenetycznych, a zwłaszcza neomorfizmu



B

Fig. 6. Micrite with bioclasts in thin section under microscope with crossed nicols (A) and luminoscope (B): × 50. Zechstein limestone, borehole Obrzycko 3, Fore-Sudetic Monocline

agradacyjnego (ryc. 5A, 6A). Badania pod luminoskopem pozwoliły na prześledzenie szczegółów budowy wielu form niewidocznych lub najwyżej niewyraźnie zaznaczonych i na tej podstawie wyciągnięcie wniosków genetycznych (ryc. 5B, 6B). Dotyczy to zwłaszcza drobnych bioklastów, które – świetnie widoczne pod luminoskopem – nie są często możliwe do zaobserwowania pod mikroskopem optycznym (ryc. 6).

Praca Reesa i in. (8) pokazuje, jak obiecujące jest systematyczne badanie wysoce zmienionych skał osadowych w celu stwierdzenia obecności lub braku materiału szkieletowego, identyfikowania cząstek i przez to dostarczenie wskazówek co do tekstur sedymentacyjnych. Rees i in. (8) wśród kilku stref facjalnych w górnym kambrze Utah wyróżnili obecność facji peletoidalnej w obrębie pelletów, które były obwiedzione przez kalcyt sparytowy. Ziarna te i ich obwódki wykazują takie same cechy pod luminoskopem, sugerując, że zarówno jedno, jak i drugie były pierwotnie mulem węglanowym. Większe plamy kalcytu blokowego wykazują bardziej żywą luminescencję i są interpretowane jako późniejszy sparyt wypełniający próżnię.

Najszerze zastosowanie znalazła katodoluminescencja w badaniach ewolucji przestrzeni porowej. Możliwości w tej dziedzinie sugerowały już badania Sippela i Glovera (1965), którzy podkreślili znaczenie katodoluminescencji w określaniu struktur wzrostowych w sparycie wypełniającym szczeliny; struktury te, będąc w doskonałej ciągłości optycznej z minerałem macierzystym, nie mogły być prześledzone inną metodą niż katodoluminescencyjną. Później Freeman (1971), badając cementy kalcytowe z ordowiku północnego Arkansasu stwierdził, że katodoluminescencja wskazuje na obecność nieciągłości morfologicznych w obrębie tych cementów, przy czym badania za pomocą mikroskopu optycznego oraz barwień nieciągłości tych nie wykazywały.

Prawdziwego przełomu dokonał Meyers (4). Na podstawie przebadania 180 płytek cienkich ustanowił on zasadę stratygrafii cementów. W formacji Lake Valley (missisipian Nowego Meksyku) wykartował on strefy

o zmieniającej się zawartości manganu w cementach kalcytowych na obszarze 15 km<sup>2</sup>. Późniejsze badania tego autora (5) wykazały możliwość korelacji na obszarze około 30000 km<sup>2</sup>. Cementy kalcytowe rozpatrywane przez Meyersa (4, 5) występują w skałach ziarnistych (skeletal packstones i grainstones) i mogą być podzielone na 4 główne strefy składowe głównie na podstawie zawartości Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>. Trzy pierwsze zony, powstałe przed pensylwanem, stanowią około 60% ogółu spoiw. Różnią się one wyraźnie cechami katodoluminescencyjnymi. Strefa pierwsza (najstarsza) jest uboga w Mn<sup>2+</sup> i głównie nie wykazuje luminescencji, strefa druga jest bogata w Mn<sup>2+</sup> i świeci jasno, natomiast strefa trzecia (najmłodsza) jest uboga w Mn<sup>2+</sup>. Czwarta strefa, utworzona w odróżnieniu od trzech pierwszych przez cement bogaty w żelazo (ferroan cement) powstała po missisipianie (a przed permem) i tworzy około 40% ogółu spoiw. Meyers interpretuje wszystkie wymienione cementy jako meteoryczne freaticzne; jego zdaniem ściśle morskie cementy sublitoralne i skał plażowych tworzą mniej niż 1% ogółu cementów, zaś meteoryczne cementy wadyczne są nieobecne.

Interpretacja stratygrafii cementów jest oparta, jak pisze Meyers (5), na następujących założeniach. Po pierwsze, strefy świecące są interpretowane jako po prostu bogate w Mn, a strefy nie świecące jako ubogie w Mn. Po drugie, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> raz włączone w sieć kalcytu nie ulegają dyfuzji. Dowodem braku dyfuzji ma być ostrość granic stref i ostrość granic spekań przecinających cement nie świecący a wypełnionych cementem świecącym; niektóre granice stref są co prawda stopniowe, lecz można to przypisać precypitacji w warunkach stopniowo zmieniającego się składu wody porowej. Trzecią ważną przesłanką jest ta, że zmienność Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> w kalcytach jest spowodowana przez zmienność Eh w obecności dostatecznej ilości Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> (strefy bez pierwiastków śladowych reprezentują utlenione wody porowe, bogate w te pierwiastki – redukcyjne) oraz przez stałe i redukcyjne warunki Eh, ale ze zmiennymi stosunkami Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> w wodach porowych z powodu zmiennego dostarczania Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>. Zmienność magnezu jest interpretowana jako wynik tego drugiego mechanizmu. Meyers (5) uznał, że w rozpatrywanych przez niego cementach zmiany temperatury i pH miały niewielki wpływ na zmienność Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>, chociaż z pewnością czynniki te odgrywały pewną rolę w innych sytuacjach geologicznych.

Z wymienionych założeń najwięcej wątpliwości budzi założenie pierwsze; problem aktywatorów i inhibitorów katodoluminescencji został już przedyskutowany uprzednio. Również sama zasada stratygrafii cementów budzi wątpliwości. Jak stwierdził Walls (12), środowisko chemiczne kontrolujące precypitację cementów ubogich lub bogatych w Mn<sup>2+</sup> nie jest koniecznie zależne od czasu i podobne warunki chemiczne mogą wystąpić podczas kilku różnych okresów odsłonięcia, wyrażając się w nakładaniu się soczewek wody słodkiej. Dlatego też korelacje stratygraficzne zon luminescencyjnych oparte na założeniu, że reprezentują one zjawiska cementacji korelowane czasowo mogą okazać się nieważne.

W podobny sposób jak Meyers (4, 5), Koepnick (1976) stwierdził 5 stref cementu kalcytowego w górnym kambrze Utah. Lateralnie strefy cementu mogły być wykartowane na 5 km, a pionowo do 100 m. Luminescencja wypełnień szczelin wykazała, że tworzenie się szczelin rozpoczęło się przed utworzeniem cementu strefy pierwszej i ciągnęło się do utworzenia cementu strefy czwartej. Możliwe było

również określenie względnego wieku (względem cementacji) poszczególnych etapów syfifikacji.

Carpenter i Oglesby (1976) określili liczne strefy o różnej katodoluminescencji w kalcytach i dolomitach jurajskich formacji Smackover w Missisipi. W obrębie poszczególnych kryształów wyróżnili oni 9 stref wzrostowych, świadczących o zmieniającym się składzie chemicznym wody porowej podczas wzrostu. Autorzy ci byli w stanie określić względny wiek precypitacji kalcytu, rozpuszczania kalcytu, współwytrącania kalcytu i dolomitu, wytrącania autigenicznego anhidrytu, wzrostu kryształów pirytu oraz zmiany w składzie chemicznym wody porowej.

Zastosowanie metody katodoluminescencyjnej do badań nad cementacją w dewońskich kompleksach rafowych basenu Alberty (2; 12, Mountjoy i in. 1978) umożliwiło otrzymanie pewnych dodatkowych danych, pozwalających na wydzielenie kilku etapów i typów cementu, a posłużenie się tą metodą w przypadku ordowickich wapieni rafowych z Tennessee (Moore i Walker 1974) wykazało, że duże części rafy zostały zablokowane przez cementację już we wczesnej fazie sedymentacji. Wreszcie należy wspomnieć, że sparyty o odmiennej genezie (np. sparyt włóknisty – fibrous sparite – i pasywny, opisane przez Watts, 1978) mają różne tekstury luminescencyjne, co pozwala na przypuszczenie o dużych możliwościach zastosowania katodoluminescencji przy ich badaniu.

Ostatnio Ebers i Kopp (1979) zwrócili uwagę na znaczenie petrografii katodoluminescencyjnej w eksploracji złóż typu Missisipi Valley, gdyż dzięki niej możliwe jest odróżnienie obszarów zbrekcyjowanych i zdolomityzowanych, położonych w sąsiedztwie ciała rudnego, a podobnymi brekcjami niezmineralizowanymi.

## LITERATURA

1. Bjaerke T., Dypvik H. – Quaternary „stromatolitic” limestone of subglacial origin from Scandinavia. *J. Sedim. Petrol.*, 1977 vol. 47: 1321–1327.
2. Burrows G. – Sedimentation and diagenesis of back-reef deposits, Miette and Golden Spike build-ups, Alberta. 1977, M. Sc. thesis, McGill University.
3. Long J. V. P., Agrell S. O. – The cathodoluminescence of minerals in thin section. *Mineral. Magaz.*, 1965, vol. 34: 318–326.
4. Meyers W. J. – Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico. *J. Sedim. Petrol.*, 1974, vol. 44: 837–861.
5. Meyers W. J. – Carbonate cements: their regional distribution and interpretation in Mississippian limestones of southwestern New Mexico. *Sedimentology*, 1978, vol. 25: 371–400.
6. Nickel E. – The present status of cathode luminescence as a tool in sedimentology. *Minerals Sci. Engng.* 1978, vol. 10: 73–100.
7. Pierson B. J. – The control of cathodoluminescence in dolomites by iron and manganese. 1977, M. Sc. thesis, University of Kentucky.
8. Rees M. N., Brady M. J., Rowell A. J. – Depositional environments of the Upper Cambrian Johns Wash Limestone (House Range, Utah). *J. Sedim. Petrol.*, 1976, vol. 46: 38–47.
9. Richter D. K., Zinkernagel U. – Petrographie des „Permoskyth” der Jaggl-Plawen-Einheit (Südtirol) und Diskussion der Detritusherkunft mit

Hilfe von Kathoden-Lumineszenz-Untersuchungen. Geol. Rundschau, 1975, vol. 64: 783–807.

10. Sippel R. F. – A simple device for luminescence petrography. Rev. scient. Instrum., 1965, vol. 36: 1556–1558.
11. Sommer S. E. – Cathodoluminescence of carbonates. Chem. Geology, 1972, vol. 9: 257–284.
12. Walls R. A. – Cementation history and porosity development, Golden Spike reef complex (Devonian), Alberta. 1978, Ph. D. thesis. McGill University.
13. Zinkernagel U. – Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. Contr. Sedimentology, 1978 no. 8.

*(Obszerna literatura uzupełniająca jest do wglądu u autora)*

## SUMMARY

The catodoluminescence method of studying rocks and preparates, with which the present author became acquainted in the course of his stay at the Ruhr-Universität in Bochum thanks to the A. v. Humbolt fellowship, becomes more and more widely used as supplementary for analyses of thin sections under petrographic microscope. The review of literature and the presented examples (photos taken by Dr. U. Zinkernagel, Bochum) show that

possibilities to use that method in sedimentology are fairly large, despite of the fact that processes governing catodoluminescence phenomena in carbonate rocks are still unknown. The catodoluminescence method is especially important for studies on evolution of pore space and reconstruction of original structure of a rock.

## РЕЗЮМЕ

Автор ознакомился с катодолуминесценционным методом исследования горных пород и препаратов во время своего пребывания в Университете в Бохум в качестве стипендиата фонда учрежденного А. фон Хумбольдом. Описываемый метод является всё более широко применяемой исследовательской техникой дополняющей исследования тонких пластинок под петрографическим микроскопом. На основании обзора литературы и иллюстрированных примеров (снимки сделаны др. А. Цинкернагелём, Бохум) видно, что возможности применения катодолуминесценционного метода в седиментологии очень большие, хотя неизвестны до сих пор механизмы управляющие люминесценцией в карбонатных породах. Особое значение имеет катодолуминесценция в исследованиях эволюции порового пространства и в реконструкции первичной структуры горных пород.