

# 滇东南地区中三叠统沉积型锰矿的热释光特征

达雪娟<sup>1)</sup>, 伊海生<sup>2)</sup>, 陈兰<sup>1)</sup>

1) 重庆科技学院石油与天然气工程学院, 重庆, 401331; 2) 成都理工大学沉积地质研究院, 成都, 610059

**内容提要:** 矿物和岩石的热释光是矿物晶体特征中研究程度较低的领域。将采自滇东南地区中三叠统的锰矿样品分类后进行热释光实验研究。实验发现: 上矿段褐红色锰碳酸盐集合体的热释光谱线多两峰型, 前特征峰位于 250~350℃ 之间, 后特征峰位于 350~430℃ 之间, 且前峰的峰值明显低于后峰, 热释光强度最大值均出现在最高温度——450℃ 处, 前峰均存在, 后峰偶有缺失; 下矿段黑色锰氧化物集合体的热释光特征是在 280~340℃ 处为第一峰, 而在 390±10℃ 范围内为一拐点, 420±10℃ 处为另一拐点, 使热释光谱线呈现阶梯状, 但部分样品第一峰缺失。将上、下矿段同类矿样的热释光谱线对比发现: 上、下矿段内部的同类型矿石的热释光特征具相似性, 上、下矿段之间的同类型矿石的热释光特征几乎无可比性, 说明矿石形成时所处环境对热释光谱线的影响大于矿物成分对矿石热释光谱线的影响。

**关键词:** 热释光; 锰矿石; 中三叠统; 法郎组; 滇东南地区

释光现象是矿物晶格的微观特征之一, 目前这一特性广泛用于第四系年代学(计凤菊等, 1991; 陈杰等, 1999)、考古学(梁宝鑫等, 1999)、油气资源勘探(郑公望等, 2000, 2003; Lu Bing et al., 2005; )、矿产资源勘查(王南萍等, 2002; 刘庆成等, 2002)、地质灾害区域圈定(张丽娇等, 2006; Mohammad Hadi Khademi et al., 2001), 以及医疗和核防护(郑公望等, 2003)领域。20 世纪 80 年代以后, 释光技术还应用于古环境和古气候的研究(刘海生等, 2004, 2005; Castagnoli et al., 1990; Seiter et al., 2005; Kolstrup, 2007)。虽然, 热释光被用于矿产资源的勘查, 但多用于通过第四系土壤的释光强度变化来圈定异常范围, 勾画矿体边界, 估算矿床储量。对于矿物和矿石热释光特性的研究相对较少(Chen Chi-Chieu, 2000)。同时, 锰矿作为重要的冶金原料, 建立合理有效的锰矿找矿机制迫在眉睫。本文从研究锰矿物和锰矿石的热释光曲线特征入手, 讨论同一构造域内不同地区同期沉积的锰矿物和锰矿石的热释光曲线是否具有同一性, 并为进一步讨论热释光曲线可否作为锰矿沉积期的判定标准提供依据, 希望最终能对锰矿找矿模式的建立提供帮助。

## 1 热释光原理

释光是自然界中结晶固体所存在的一种普遍现

象, 其产生过程可依据能带理论进行描述和解释(图 1)(陈华亮<sup>●</sup>)。晶体由晶胞构成, 每个晶胞均有固定的形状、元素组成和排列顺序, 在晶体形成和存在过程中, 杂质离子的混入、环境变化、外力作用等原因, 造成晶体损伤, 形成晶体结构的缺陷。缺陷的出现, 使晶体中的电荷平衡遭到破坏, 游离电子就在晶体中形成。当天然辐射激发价带中的游离电子, 受激发的游离电子首先进入导带, 然后被能隙中的陷阱所捕获, 被捕获的电子常称为陷阱电子, 也就是储能电子。他们存在于陷阱中, 又是处于一种能量较高的介稳状态。与此同时, 价带附近的能隙中, 会出现空穴, 陷阱电子一旦获得能量(受热或光激发), 就会与空穴结合。在这个过程中, 它们以释放光子的形式来消耗自然的能量, 这些被释放出来的光子, 就是我们看到的热释光(Thermoluminescence, 简称 TL)或光释光(Optical Luminescence, 简写 OL; 或 Optically stimulated luminescence, 简写 OSL)(尹功明等, 1999; 陈淑娥, 2003; 李虎侯, 2005)。

## 2 采样点位置及样品类型

滇东南地区含锰层几乎全部产于中三叠统法郎组地层中, 且可以分为上含锰段和下含锰段。其中, 下含锰段位于法郎组的中、下部, 上含锰段位于法郎组中、上部, 但并非每个剖面上、下含锰段的锰矿层

注: 本文为“十一五”国家科技支撑计划项目(编号 2006BAB01A12-5)的成果。

收稿日期: 2009-10-09; 改回日期: 2010-07-01; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 达雪娟, 1984 年生。助教, 硕士。沉积学专业。E-mail: crossrain59@163.com。

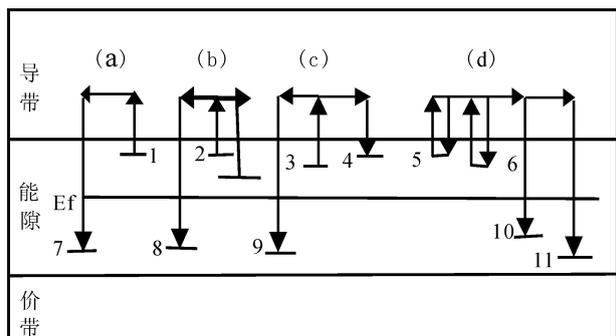


图 1 矿物晶体陷阱中电子被激发产生发光信号的过程  
Fig. 1 Luminescence signal generation from captured electrons in mineral crystal defects by heating or radioactivity

1~6—能隙中的陷阱能级;7~11—能隙中的空穴能级,或者发光中心

1~6—trap levels in energy gap;7~11—hole levels in energy/luminescent center

同时并存。本次实验采集的样品(如图 2):① 云南省砚山县斗南锰矿白菇矿段为上含矿段,样品采自法郎组第五岩性段第二亚段岩性以泥质粉砂岩为主的锰矿层,样品编号为 Bm。② 云南省砚山县斗南锰矿的下含矿段,样品采自法郎组第四岩性段第一亚段,岩性为粉砂质泥岩、泥质粉砂岩、内碎屑泥晶灰岩的锰矿层,样品编号为 Dm。③ 云南省文山州文山县老乌锰矿点为上含矿段,样品采自法郎组第

五段的第二亚段,岩性为粉砂岩、泥质粉砂岩夹含锰粉砂岩、灰岩和泥岩中的锰矿层,编号为 Lm。④ 云南省红河州蒙自县岩子脚锰矿点为下含矿段,样品采自法郎组第二岩性段,岩性为深灰色夹紫色条纹状含锰灰质泥岩(含锰泥岩)、条纹状碎屑含锰泥质灰岩及砾屑泥质灰岩中的锰矿层,编号为 Ym 和 Yd。

采集样品中可见微晶结构锰矿石、鲕豆状结构锰矿石、碎屑结构的致密块状锰矿石、条带状锰矿石和透镜状锰矿石等矿石类型。根据手标本观察和镜下观察结果,初步将锰矿石分为三类,第一类矿石呈黑色,主要由锰的氧化物和脉石矿物构成,含少量的锰的碳酸盐矿物;第二类矿石呈红褐色,主要由锰的碳酸盐矿物和脉石矿物构成,含少量的锰的氧化物;第三类矿石由红褐色和黑色锰矿物集合体构成,呈条带状或斑块状。

### 3 实验仪器和测试条件

对锰矿石薄片进行镜下观察后,挑选其中受成岩后生作用影响较小的矿石样品,测试其热释光强度。前人研究中对碳酸盐矿物(方解石等)和石英研究较多,对其发光机理研究和影响热释光强度和发光曲线形态的因素研究也比较深入。本次实验,沿用测试碳酸盐矿物和碳酸盐岩的热释光强度预处理方法和实验条件:样品采集、运输、预处理和测试过程严格避光;样品采集过程中除去表面受光影响的

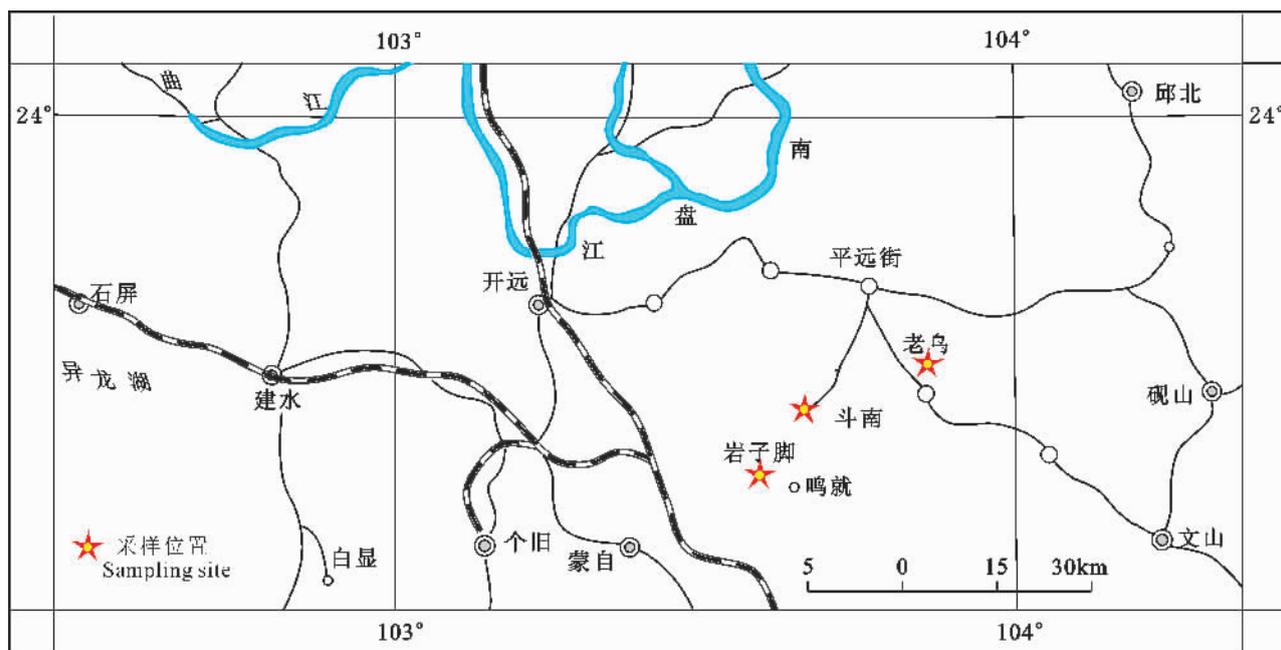


图 2 采样点位置图

Fig. 2 Location map of sampling sites

部分,用锡纸等不透光材料包裹,密封防止水分丢失;取样品核心未受光影响的部分进行预处理—轻轻按压、研磨过筛,选取 80~100 目部分上机测试。热释光测量仪器使用的是成都理工大学沉积地质研究院青藏高原构造动力学实验室的 Thermo 4500 型热释光剂量仪。测试前设置开门温度和关门温度,这两个温度可以用来控制升温区间。根据资料和实验的仪器最高温度,取 20 mg 样品,以 50℃ 为开门温度(停滞 0s),450℃ 为关门温度(停滞 5s),以 5℃ /S 为升温速率,同时为保证实验精确性每个实验测试三组平行样品(许军才等,2005;达雪娟等,2009)。

### 4 锰矿石的天然热释光谱线特征

分别取黑色矿石、褐红色矿石、条带状(斑块状)矿石的黑色部分和红色部分,即上含矿段褐红色锰碳酸盐集合体、上含矿段黑色锰氧化物集合体、下含矿段褐红色锰碳酸盐集合体和下含矿段黑色锰氧化物集合体,进行热释光强度测试。

对上矿段不同类型的锰矿石进行热释光强度测试,温度—热释光强度图谱如图 3a 所示。上矿段褐红色锰碳酸盐集合体的热释光谱线,多呈两峰型,前特征峰位于 250~350℃ 之间,后特征峰位于 350~430℃ 之间,且前峰的峰值明显低于后峰,热释光强度最大值均出现在最高温度——450℃ 处(如 Lm3),前峰均存在,后峰偶有缺失。沉积环境的差异,以及矿石成分的复杂性是导致这一现象的根本

原因。上矿段黑色锰氧化物集合体的热释光特征曲线差异很大,如图 3b 所示,样品编号为 Lm1、Lm2 和 Bm8 的矿石样品曲线特征和特征峰位置,均与碳酸盐岩的天然热释光图谱相似,这些谱线特征可能是脉石矿物的谱线特征和锰矿物谱线特征叠加的结果,并且锰矿石样品中的脉石矿物—碳酸盐矿物含量对谱线特征影响超过了锰矿物对谱线的影响;编号为 Bm7 的矿石样品的谱线特征和下含矿段黑色锰氧化物集合体的特征谱线类似。

由于下矿段样品多为黑色块状锰矿石,褐色块状锰矿石、条带状锰矿石、团块状锰矿石样品较少,所显示的热释光谱线特征的代表性欠缺。如图 4a 所示,样品编号为 Dm1 条带状锰矿样品中褐红色的部分的热释光谱线仅存在一个峰,峰位在 300~320℃ 之间,这与石英的第二特征峰的位置一致,但不同的是石英分别在 210±10℃、290±10℃ 和 360±10℃ 处有三个特征峰,同时谱线形态类似与碳酸盐岩全岩天然热释光的谱线形态(达雪娟等,2009);而另一编号为 Yd14b2 样品颜色为灰色,与其他样品的颜色略有差异,热释光谱线差异巨大,以上两个样品热释光谱线的形态可能由矿石中所含矿物不同并且矿物含量差异造成。如图 4b 所示下矿段黑色锰氧化物的热释光谱线在 280~340℃ 处为第一峰,而在 390±10℃ 范围内为一拐点,420±10℃ 处为另一拐点,使热释光谱线呈现阶梯状,但部分样品第一峰缺失。其中,编号为 Ym4 样品的热释光谱线特征与碳酸盐岩天然热释光谱线特征相类似,其特征可

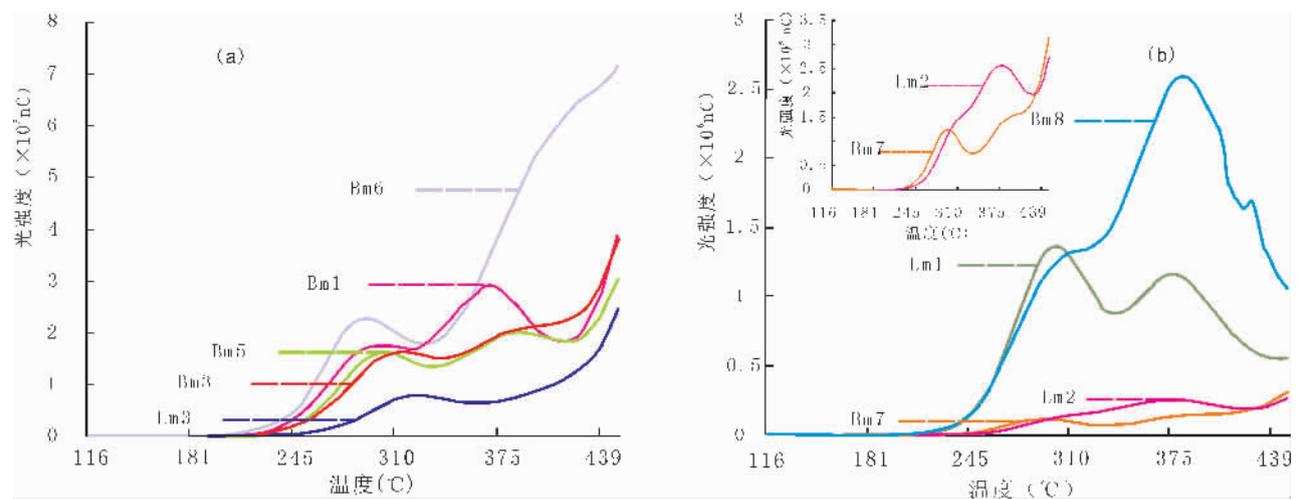


图 3 上矿段锰矿石温度—热释光强度曲线

Fig. 3 Temperature—intensity diagrams of TL from manganese ores in the Upper Ore Block, Falang Formation, Middle Triassic, in southeastern Yunnan

(a) 上矿段褐红色锰的碳酸盐集合体; (b) 上矿段黑色锰的氧化物集合体

(a) brown—red Mn bearing carbonate aggregates in the Upper Ore Block (b) black Mn oxide aggregates in the Upper Ore Block

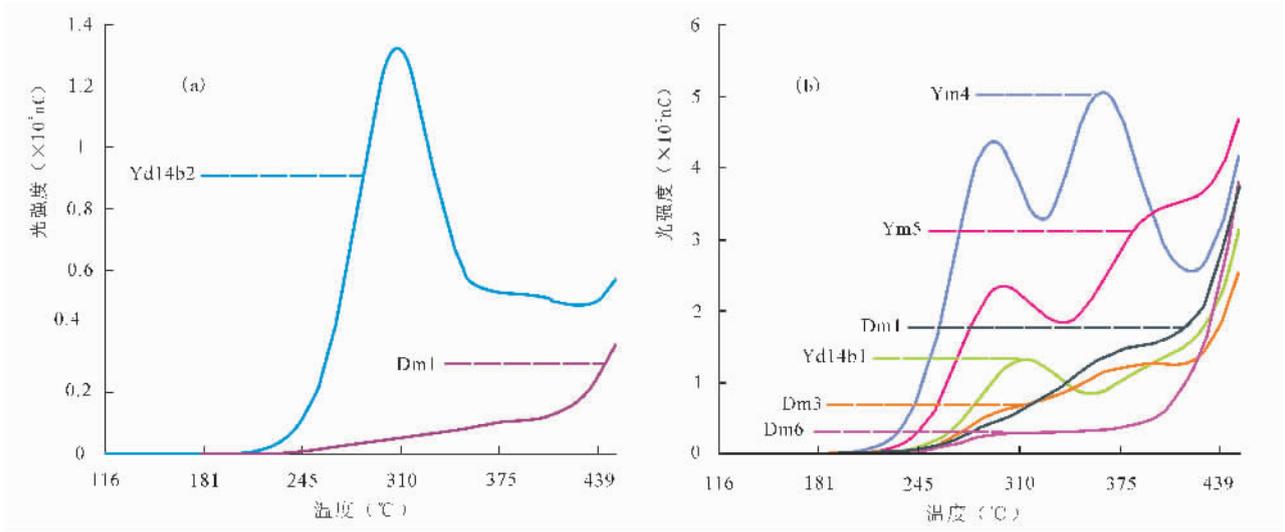


图 4 下矿段锰矿石温度—热释光强度曲线

Fig. 4 Temperature—intensity diagrams of TL of manganese ores from the Lower Ore Block, Falang Formation, Middle Triassic, in southeastern Yunnan

(a)下矿段褐红色锰的碳酸盐集合体; (b)下矿段黑色锰的氧化物集合体

(a) brown—red Mn bearing carbonate aggregates in the Lower Ore Block; (b) black Mn oxide aggregates in the Lower Ore Block

能是锰矿物和脉石矿物热释光谱线叠加的结果。

将上、下矿段的褐红色锰的碳酸盐集合体和黑色锰的氧化物集合体进行比较(图 5 和图 6),发现上、下矿段的锰的碳酸盐集合体热释光谱线特征基本没有相似性,锰的氧化物集合体热释光谱线特征中,上矿段 Bm7 样品与下矿段样品的热释光谱线特征一致。

样品的褐红色锰碳酸盐集合体热释光谱线特征相似,黑色锰氧化物集合体的热释光谱线特征受脉石矿物影响较大;斗南锰矿下矿段和岩子脚锰矿点同为下含矿段,褐红色锰碳酸盐集合体的热释光谱线缺乏代表性,但不同矿点样品的黑色锰氧化物集合体的热释光谱线具有相似性。各锰矿点的褐红色锰碳酸盐集合体热释光谱线并不具有相似性,但上含矿段编号为 Bm7 黑色锰氧化物集合体的热释光谱

白菇矿点和老乌矿点同为上含矿段,不同矿点

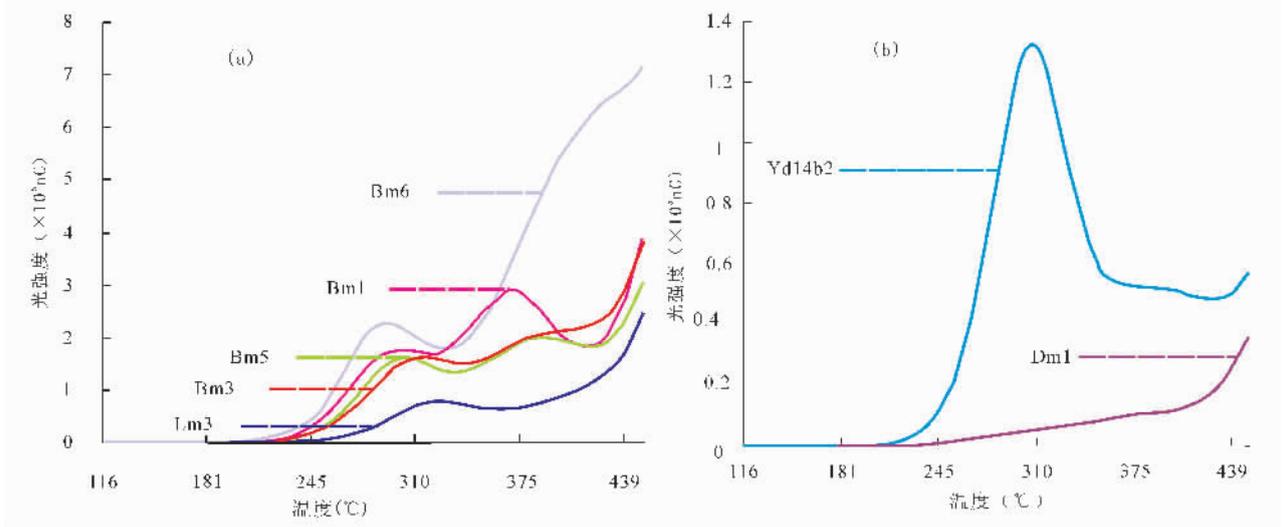


图 5 褐红色锰的碳酸盐集合体温度—热释光强度曲线

Fig. 5 Diagrams of temperature—TL intensity from brown—red Mn bearing carbonate aggregates in southeastern Yunnan

(a) 上矿段; (b) 下矿段

(a) the Upper Ore Member; (b) the Lower Ore Member

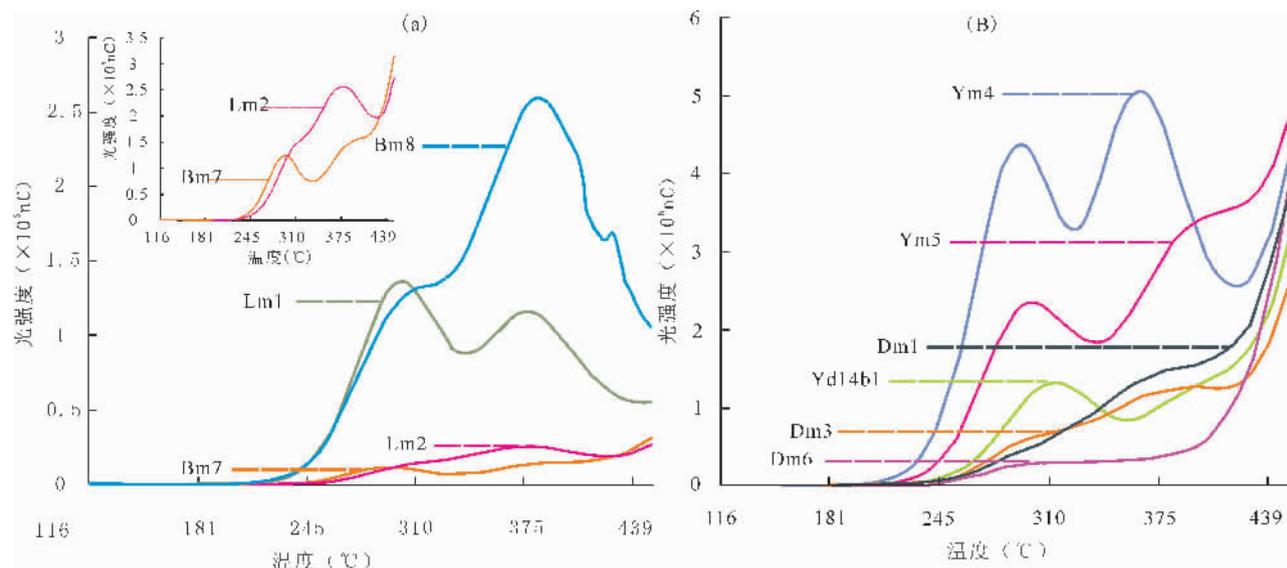


图6 黑色锰的氧化物集合体温度—热释光强度曲线

Fig. 6 Diagrams of temperature—TL intensity from black Mn oxide aggregates in southeastern Yunnan

(a) 上矿段; (b) 下矿段

(a) the Upper Ore Member; (b) the Lower Ore Member

线与下含矿段的黑色锰氧化物集合体的热释光谱线特征一致。

不同矿物的晶体形态不同,存在陷阱的位置和多少不同,受激发后能释放出的光子数也不同,这就导致热释光强度不同;不同的形成环境,晶体中缺陷的多少不同,但最终也导致热释光强度的不同。矿物自身的因素和外界环境的不同均可以导致热释光谱线特征的差异。上、下矿段内部不同矿物集合体的热释光谱线具有相似性,但上、下同矿段之间同类矿物集合体的热释光谱线特征却没有可比性,矿物自身因素对矿物集合体热释光谱线的影响远远小于外界环境因素对矿物集合体热释光谱线特征的影响。

## 5 结论

基于上述实验结果和数据分析,得出以下结论:

(1)滇东南地区采集矿石样品的四个锰矿中,上矿段多锰的碳酸盐集合体,下矿段多锰的氧化物集合体。

(2)采自上矿段的褐红色锰碳酸盐集合体的热释光谱线多两峰型,前特征峰位于 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之间,后特征峰位于 $350\sim 430^{\circ}\text{C}$ 之间,且前峰的峰值明显低于后峰,热释光强度最大值均出现在最高温度—— $450^{\circ}\text{C}$ 处(如Lm3),前峰均存在,后峰偶有缺失。

(3)采自下矿段褐色锰氧化物集合体的热释光特征在 $280\sim 340^{\circ}\text{C}$ 处为第一峰,而在 $390\pm 10^{\circ}\text{C}$ 范围内为一拐点, $420\pm 10^{\circ}\text{C}$ 处为另一拐点,使热释光谱线呈现阶梯状,但部分样品第一峰缺失。

(4)上、下矿段同类矿石样品的热释光谱线相比较,上、下矿段内部的同类型矿石的热释光特征具相似性,上、下矿段之间的同类型矿石的热释光特征几乎无可比性。

(5)矿石形成是所处环境的变化对热释光谱线的影响大于矿物成分对矿石热释光谱线的影响。

## 注释 / Note

① 陈华亮. 2005. 选频释光测年及矿物特征图谱的探讨(学位论文). 北京:首都师范大学.

## 参考文献 / References

- 陈杰,卢演传,魏兰英,赵华,尹功明,孙瑛杰,胡碧茹. 1999. 第四纪沉积物光释光测年中等剂量测定方法的对比研究. 地球化学, 28(1):443~452.
- 陈淑娥,李虎侯,庞奖励. 2003. 释光测年的研究简史及研究现状. 西北大学学报, 33(2):209~212.
- 达雪娟,高柏原,伊海生. 2009. 碳酸盐矿物和碳酸盐岩天然热释光的实验研究. 物探化探计算技术, 31(1):58~63.
- 计凤菊,刘明达. 1991. 祁连山北缘晚第四纪黄土的热释光研究及其地质意义. 核技术, 14(2):118~120.
- 梁宝鏊,Stokes M J,夏君定,王维达,周智新. 1999. 用热释光剂量片直接测定瓷器中 $\beta$ 年剂量. 核技术, 22(10):617~621.
- 刘海生,方念乔,王南萍,侯胜利,胡超涌,马万云,陈颍延. 2004. 印

- 度洋赤道海岭钙质软泥天然热释光变化特征与冰川旋回关系. 成都理工大学学报, 31(1):8~14.
- 刘海生, 方念乔, 艾星涛, 马万云, 陈颀延. 2005. 深海碳酸盐岩心天然热释光变化特征. 海洋学报, 27(1):78~83.
- 刘庆成, 邓居智, 杨亚新, 万骏. 2002. 可地漫砂岩型铀矿床上土壤热释光异常特征. 物探和化探, 26(4):287~289.
- 李虎侯. 2005. 释光探源. 核技术, 28(5):361~366.
- 王南萍, 侯胜利, 刘海生, 李怀渊, 程业勋. 2002. 二连盆地第四系沉积物天然热释光特征及其找矿意义. 物探与化探, 26(4):528~563.
- 许军才, 邓居智, 刘庆成, 黄临平, 葛金龙. 2005. 天然热释光方法测量中几种影响因素初探. 华东理工学院学报, 28(1):65~67.
- 尹功明, 赵华, 卢滨倚, 陈杰, 沈军. 1999. 不同沉积环境相样品的释光古剂量比对. 地震地质, 21(2):168~170.
- 张丽娇, 叶树林, 刘庆成. 2006. 土壤天然热释光测量在寻找滑坡体边界中的应用研究. 工程地质学报, 14(6):815~818.
- 郑公望, 朱忠礼, 任秀生, 田昭舆. 2000. 热释光在油气勘探中的应用研究与进展. 自然科学进展, 13(9):897~900.
- 郑公望, 朱忠礼, 唐适宜, 任秀生, 田昭舆, 伍世良, 吕丰伟. 2003. 热释光方法在环境监测中的应用. 核技术, 26(1):59~61.
- Seiter A L, Ufnar D F. 2005. Implications of a Quaternary soil chronosequence to climatic and neotectonic effects on landscape development in southeastern Mississippi. Geological Society of America, 37(2):43.
- Castagnoli G C, Bonino G, Probenzale A, Serio M. 1990. On the solar origin of the thermoluminescence profile of the GT14 core. Solar Physic, 127:357~377.
- Chen Chi-Chieu. 2000. Application of thermoluminescence techniques to mineral exploration; principles and advantages. Journal of China University of Geosciences, 11(2):123~127.
- Kolstrup E. 2007. OSL dating in palaeoenvironmental reconstructions; a discussion from a user's perspective. Estonian Journal of Earth Sciences, 56(3):157~166.
- Lu Bing, Zhang Fuyuan, Zhang Weiyan, Pan Jianming, Jin Haiyan, Wu Bihao. 2005. Application of natural thermoluminescence to the oil and gas exploration in surface sediments from the eastern area of the South China Sea. Marine Geology & Quaternary Geology, 25(3):103~112.
- Mohammad Hadi Khademi, Bahrololumi F. 2001. Direct thermoluminescence dating of fault movements. Irish Journal of Earth Sciences, 19~119.
- Zheng Gongwang, Zhang Baohong, Zhu Zhongli, Wang Xinlan, Ren Xiusheng, Tian Zhao. New application of thermoluminescence and optically stimulated luminescence technique to oil and gas exploration Marine Geology & Quaternary Geology, 23(3):73~76.

## Thermoluminescence(TL) Characteristic of Sedimentary Manganese Ores from Southeastern Yunnan Area

DA Xuejuan<sup>1)</sup>, YI Haisheng<sup>2)</sup>, CHEN Lan<sup>1)</sup>

1) College of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing, 401331;

2) Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Sichuan, Chengdu, 610059

**Abstract:** Research degree on the thermoluminescence of minerals and rocks is low in the study of microscopic characteristics of mineral crystals. The samples of manganese ore were divided three types. Measures of the maroon manganese Carbonate ore in upper ore block, the experimental results indicate that temperature—thermo luminescence curves are the special double-peak curves. The temperature of prepeak range from 250°C to 350°C, and the temperature of postpeak range from 350°C to 430°C. The average value of postpeaks is higher than prepeak. The temperature of maximum thermoluminescence intensity is the highest temperature—450°C (such as Lm3). The prepeaks are all existed, but some of the postpeaks are missing. Measures of the oxidized manganese ore in lower ore block, the experimental results indicate that temperature—thermo luminescence curves present stepladder curves. the temperature of prepeak range from 280°C to 340°C, the temperature of the first inflection point range from 380°C to 400°C, the temperature of the second inflection point range from 410°C to 430°C. But the postpeaks of curves are missing for some samples. By contrast, the features thermoluminescence curves is comparable in the internal of ore beds, but is incomparable between the upper ore bed and the lower ore bed. This fully explains that the effect of temperature—thermo luminescence curves on genetic environment is much large than mineral composition.

**Key words:** thermoluminescence (TL); manganese ores; Middle Triassic; Falang Formation; southeastern Yunnan