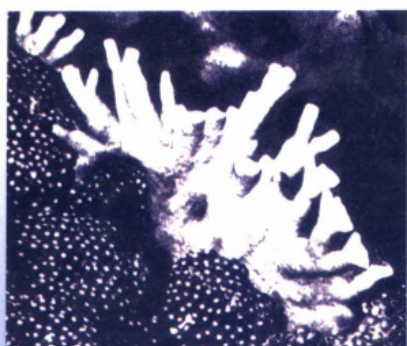


碳酸盐沉积学导论

梅冥相 马永生 周丕康 苏德辰 罗光文 编著



地震出版社

封面设计：邢秀芬

ISBN 7-5028-1470-1



9 787502 814700 >

ISBN 7-5028-1470-1/P·903

(1911) 定价：40.00 元



碳酸盐沉积学导论

梅冥相 马永生 罗光文 编著
周丕康 苏德辰

地震出版社

1997

内 容 提 要

本书汇集了国内外碳酸盐沉积学的最新研究成果。全书共十章,主要介绍碳酸盐颗粒的岩石学、碳酸盐沉积作用的地质背景、碳酸盐旋回性沉积记录、碳酸盐沉积作用与相对海平面变化的响应,同时介绍了碳酸盐成岩作用、碳酸盐胶结物和胶结物层序、碳酸盐成岩作用时相对海平面变化的响应,最后论述了碳酸盐岩储层沉积特征。本书为在第一线从事油气勘探及区调等地质学工作者提供了一套完整的参考资料,同时又可作为沉积学专业的研究生和地质类专业高年级大学生的教学参考书。

碳酸盐沉积学导论

梅冥相 马永生 罗光文 编 著
周丕康 苏德辰

责任编辑:吴 冰 张 平

责任校对:王花芝

*
地 震 出 版 社 出版发行

北京民族学院南路9号

中国文联印刷厂印刷

*
787×1092 1/16 19.625印张 502千字

1997年12月第一版 1997年12月第一次印刷

印数 001—500

ISBN 7-5028-1470-1/P·903

(1911)定价:40.00元

目 录

前言	(1)
第一章 碳酸盐颗粒的岩石学	(3)
第一节 碳酸盐矿物的主要类型及其特征	(3)
第二节 碳酸盐颗粒	(32)
第三节 碳酸盐填隙物	(43)
第四节 碳酸盐岩的类型	(44)
第五节 碳酸盐岩中的孔隙	(47)
第六节 碳酸盐岩中的间沉积物	(50)
第二章 碳酸盐沉积作用的地质背景	(51)
第一节 碳酸盐沉积作用的主要控制因素	(51)
第二节 碳酸盐的有机生产率及沉积作用速度	(54)
第三节 碳酸盐沉积相及相序	(55)
第四节 碳酸盐台地	(56)
第五节 碳酸盐沉积作用与相对海平面变化的响应	(64)
第三章 碳酸盐沉积体系 I : 浅海及湖相碳酸盐	(66)
第一节 海岸及滨海环境	(66)
第二节 陆架边缘砂体	(74)
第三节 环潮坪碳酸盐	(78)
第四节 淡水湖泊碳酸盐沉积	(87)
第五节 生物礁	(91)
第四章 碳酸盐沉积体系 II : 远洋深水相及再沉积作用灰岩	(114)
第一节 远洋碳酸盐沉积	(114)
第二节 再沉积碳酸盐	(120)
第五章 碳酸盐成岩作用	(130)
第一节 碳酸盐成岩作用机制简介	(131)
第二节 成岩作用环境	(132)
第三节 浅海成岩作用	(134)
第四节 淡水成岩作用	(145)
第五节 埋藏环境中的成岩作用	(155)
第六节 碳酸盐成岩层序及成岩模式	(163)
第六章 白云岩及白云石化作用模式	(172)
第一节 白云石化作用的化学反应	(173)
第二节 白云岩的岩石学特征	(175)
第三节 白云石的痕迹元素地球化学	(178)

第四节	白云岩的稳定同位素地球化学	(181)
第五节	白云石化作用的模式	(183)
第七章	碳酸盐的旋回性沉积记录——碳酸盐岩旋回与层序	(193)
第一节	碳酸盐岩层序地层学——三级旋回层序特征	(193)
第二节	碳酸盐-蒸发岩盆地的层序地层学模式及特征	(196)
第三节	碳酸盐岩旋回层序级别的划分	(199)
第四节	碳酸盐岩米级旋回层序的成因类型及识别标志	(205)
第五节	米级旋回层序的有序叠加形式	(214)
第八章	碳酸盐胶结物	(220)
第一节	碳酸盐的胶结作用	(220)
第二节	不同地球化学和地质条件对整个地质时期胶结物的矿物、形态和分布的制约	(236)
第三节	碳酸盐胶结物层序地层学——一个新的研究方向	(253)
第九章	碳酸盐沉积作用及沉积物的地史演化	(261)
第一节	碳酸盐岩相在地质历史时期的变化	(261)
第二节	显生宙海水沉淀物的时间变化	(267)
第三节	生物矿化作用的长期变化	(270)
第四节	成岩作用的地史演化	(271)
第五节	碳酸盐地球化学的地史变化	(273)
第六节	前寒武纪白云岩——一个尚未完全解决的问题	(278)
第七节	碳酸盐岩旋回层序在显生宙的变化	(279)
第十章	碳酸盐岩储层的沉积特征	(282)
第一节	碳酸盐储集岩类型	(282)
第二节	油气储层中碳酸盐胶结作用的抑制机理	(285)
第三节	古岩溶与油气储层	(291)
第四节	白云岩储集层特征	(298)
	参考文献	(302)

前 言

沉积学(Sedimentology)是 H. A. Wadell(1932)提出的一个术语,其最简单的定义是沉积物的科学研究。沉积物(sediment)指的是被搬运过的表土,但多数地质学家在使用这个词的时候都意识到这是指通过空气或水发生的沉淀。大多数地质学家都倾向于尽可能从最广泛的意义上把沉积学定义为沉积物的地质学。广义的沉积学的研究内容包括沉积物的研究、沉积过程的研究以及沉积作用产物研究等各个方面。具体地说,沉积学的研究进程是从沉积颗粒开始的,其尺寸范围从肉眼到电子显微镜级;从颗粒开始,逐步扩大到沉积作用、沉积产物、沉积层序以及它们和大地构造的相互联系。

碳酸盐沉积学是关于碳酸盐沉积物的地质学。由于以下原因使碳酸盐沉积学在近几十年来取得了迅猛的发展:首先是碳酸盐岩分布面积大,并且遍布于近 20 亿年以来的地层中;其次是在碳酸盐岩中蕴藏有至少占全世界 40% 的石油和天然气;另外它还是许多金属矿床及地下水的储集层;再者,碳酸盐岩本身又是化学工业及建筑材料工业的重要原料。

碳酸盐岩及其复杂成因使地质学家们产生了浓厚的兴趣,它那较单一的矿物及单调的颜色并未使人枯燥乏味,它所包含的丰富多彩的颗粒类型以及这些颗粒成因还存在许多没有得到完全解决的问题。各种新技术新方法的引入使地质学家们对碳酸盐岩复杂的成岩历史具有较全面的了解。与其他类型的沉积物相比,碳酸盐沉积作用包括了更复杂的生物、化学及物理作用,而且碳酸盐沉积物多数是这三种基本的自然作用综合作用的产物。

近年来,地震地层学及层序地层学的发展又使我们对整个碳酸盐序列的演化得到了更加充分的了解。计算机的应用帮助我们建立并模拟产生了各种各样的沉积与成岩层序模式。今天,地质学家们已较完整地建立了环潮坪沉积模式、碳酸盐台地的水动力学模式、陆架边缘的成岩作用模式。特别是近几年来,对地球轨道效应旋回与碳酸盐沉积作用的响应的认识对碳酸盐沉积学产生了许多新概念及新观点,尽管对地球轨道效应旋回所产生的环境变化效应还存在许多争论,但由于碳酸盐沉积作用对沉积环境变化极为敏感,以及较小级别的海平面变化所产生的加深淹没及暴露作用将使碳酸盐沉积物生产率急剧减小,从而在碳酸盐地层中识别米兰柯维奇旋回有了可能。对异成因机制控制下的非渐变沉积模式变得更加有序而接近事实,从而增强了碳酸盐沉积模式的可预测性,也增强了碳酸盐沉积学的实用性。

从 70 年代 Robin, G. C. Bathurst 的《碳酸盐沉积物的成岩作用》一书以及 G. V. Chilinger 的《碳酸盐岩》一书关于碳酸盐沉积作用及成岩作用、碳酸盐岩石学及岩相学的总体概括,到 90 年代 M. E. Tucker 的《碳酸盐沉积学》的出版,碳酸盐沉积学已经取得了更加迅速的发展。自 80 年代初至今,我国沉积学家对碳酸盐沉积学的研究也取得了丰硕的成果,如刘宝君及曾允孚教授等关于中国南方各地质历史时期碳酸盐台地及岩相古地理的研究、冯增昭教授所倡导的“单因素综合作图法”以及在这一方法指导下所取得的一系列成果、孟祥化教授等关于陆表海碳酸盐风暴作用沉积序列和内源沉积动力场的研究等,均丰富了碳酸盐沉积学的研究内容。

本书力求内容的完整性和体系的合理性,既介绍碳酸盐岩石学、岩相学及沉积体系等方面的基本内容,同时又尽量融入近几年的最新研究成果。同以往的同类著作相比,本书包含了许多新的内容,如碳酸盐胶结物层序的概念、碳酸盐旋回层序、碳酸盐成岩层序等。为了不使本书成为一本纯粹的理论性著作,故书中最后介绍了碳酸盐岩储层沉积特征,同时在沉积作用、成岩作用、碳酸盐胶结物等内容中,也涉及了碳酸盐沉积学经济地质意义等方面的内容,力图适应读者更广泛的需求。

在本书即将付梓之际,首先要感谢我们的前辈们为我们作出的开拓性的研究,他们的成果是我们几位年青人编著本书的基础。这些成果包括:叶连俊院士和业治铮院士早年对碳酸盐岩石学及岩相学的研究,刘宝君院士及其研究集体关于碳酸盐沉积的大地构造特征及成矿作用方面的研究,孟祥化教授关于碳酸盐风暴岩的沉积动力场的研究,乔秀夫研究员关于碳酸盐震积模式的研究,王英华教授关于碳酸盐成岩作用方面的研究,余素玉教授和戴永定研究员关于碳酸盐微相方面的研究,冯增昭教授关于碳酸盐岩相古地理方面的研究,曾允孚教授与夏文杰教授关于礁控矿床方面的研究,张锦泉、贾振远教授关于碳酸盐储层沉积方面的研究,陈锦石等对碳酸盐地球化学方面的研究,以及许多青年学者的研究成果。

全书共分十章,第一章为碳酸盐颗粒的岩石学,第二章为碳酸盐沉积作用,第三章及第四章为碳酸盐沉积体系,第五章为碳酸盐成岩作用,第六章为白云岩及白云石化作用模式,第七章为碳酸盐的旋回性沉积作用和沉积物的地史演化,第八章为碳酸盐胶结物,第九章为碳酸盐沉积作用及沉积物的地史演化,第十章为碳酸盐岩的储层沉积特征。其中第一章、第三章、第五章由梅冥相、马永生、罗光文编著,第二章、第七章、第十章由马永生和梅冥相编著,第四章、第六章由周丕康和梅冥相编著,第八章、第九章由苏德辰和周丕康编著,最后由梅冥相统一修撰。

最后,所有作者对地震出版社吴冰、张平表示衷心感谢,他们为本书的出版付出了辛勤的劳动。

1996.12

第一章 碳酸盐颗粒的岩石学

碳酸盐沉积物与机械沉积的硅质碎屑沉积物存在较大区别。首先,组成碳酸盐沉积物的物质几乎全都是在靠近沉积的地点(除了地表沉积物和远洋沉积物外)形成的,如介壳、粪球粒、鲕粒和其他颗粒,叠层石、生物礁等更是如此。这些物质的形成和改造多半取决于海底的生物作用。由于碳酸盐矿物在含 CO_2 水内可溶性高以及矿物和晶粒大小的多样性,使大部分碳酸盐沉积物很易遭受成岩变化。碳酸盐成岩作用的历史,与其处在原始沉积中的偶尔的短暂的暴露相比是漫长而又复杂的。

现代碳酸盐沉积物主要有两种矿物形式,即文石和方解石。方解石包括两种:低镁方解石及高镁方解石。在正常成岩作用背景中,高镁方解石和文石都不如低镁方解石稳定,而且常转变为低镁方解石。这三种矿物都可能被白云石交代,因此地层记录中的碳酸盐岩大多由低镁方解石或白云石构成。尽管碳酸盐岩的矿物组成异常简单,但其内部组成却复杂多变。其内部组成结构通常分为三类:颗粒、泥晶和胶结物。颗粒又进一步分为骨骼型颗粒和非骨骼型颗粒。

第一节 碳酸盐矿物的主要类型及其特征

一、碳酸盐矿物的化学特征

碳酸盐矿物主要由 $\text{R} \cdot \text{CO}_3^{2-}$ 构成,组成“R”的金属阳离子有 Mg、Fe、Zn、Cd、Ca、Sr、Pb、Ba 等。常见的碳酸盐矿物中的阳离子性质对碳酸盐矿物特征有一定的影响(表 1-1)。组成碳酸盐矿物的晶系有三方晶系及斜方晶系,前者以方解石为代表,后者以文石为代表。而由 Ca、Mg 混合组成的白云石,由于其成分上和晶体结构上的特殊性而形成白云石型三方晶系。较小的阳离子如 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} ,在能量上有利于结成六次配位的三方晶系;较大的阳离子如 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等,则有利于结成九次配位的斜方晶系的碳酸盐矿物。而 Ca^{2+} 的离子半径(0.099nm)介于二者之间,位置特殊,因而既可形成方解石型的三方晶系晶体,也可形成斜方晶系的文石型碳酸盐矿物。

方解石和文石都不具有理论的化学成分,这是由于其他二价阳离子常以不同的含量置换晶格中 Ca^{2+} 的缘故。如离子半径小于 Ca^{2+} 的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等,很容易进入三方晶系的方解石晶格中;而大于 Ca^{2+} 半径的如 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 则易进入斜方晶系的文石晶格中(表 1-2)。

根据化学分析证明,方解石很少含有多于 $2000 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6}$ 的 Sr,而文石中含有的 Sr 可达 3%,在地表条件下 Mn-Fe 和 Fe-Mn 离子可以出现完全替换方解石族中 Ca^{2+} 离子的现象,并形成一系列方解石型三方晶系的其他碳酸盐矿物,如:菱镁矿、菱锰矿、菱铁矿等; Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 可置换文石中的 Ca^{2+} 而形成文石型斜方晶系的碳酸盐矿物,如碳酸锶矿、毒重石、白铝矿。表 1-2 表示出了各种碳酸盐矿物的结晶类型与阳离子半径的关系。

在正常温度和压力下,方解石晶体构造中被别的阳离子作完全的固溶体替换的现象并不常见。一般说来,方解石中Fe、Mn的浓度均小于5%mol。虽然按照热力学计算,在地表条件下,少量的镁会与钙替换,但是在现代海洋沉积物中常见有含2%mol MgCO₃的方解石。一般把那些含Mg大于1%的方解石称为高镁方解石或镁方解石。

表 1-1 碳酸盐矿物中常见阳离子的原子量及离子半径

元 素	常见的离子状态	原子量	离子半径/0.1nm
Mg	+2	24.32	0.66
Ni	+2	58.71	0.69
Co	+2	58.94	0.72
Cu	+2	63.54	0.72
Fe	+2	55.85	0.74
Zn	+2	65.38	0.74
Mn	+2	54.94	0.80
Na	+1	22.94	0.95
Ca	+2	40.08	0.99
Sr	+2	87.63	1.12
Pb	+2	207.21	1.20
K	+1	39.10	1.33
Ba	+2	137.36	1.34

表 1-2 各种碳酸盐矿物的结晶类型与阳离子半径的关系

阳离子	离子半径/0.1nm	配位数	矿物名称	结 晶 型
Mg ²⁺	0.65~0.78	6	菱镁矿	} 方解石型,可形成完全的类质同象,如 FeCO ₃ -MnCO ₃ ,也可形成不完全的类质同象
Zn ²⁺	0.74~0.83	6	菱锌矿	
Fe ²⁺	0.74~0.83	6	菱铁矿	
Mn ²⁺	0.80~0.91	6	菱锰矿	
Cd ²⁺	0.97~0.03	6	菱镉矿	
Ca ²⁺	0.99~1.06	6	方解石	
		9	文 石	} 文石型,为不完全类质同象矿物
Sr ²⁺	1.13~1.27	9	碳酸锶矿	
Pb ²⁺	1.20~1.26	9	白铅矿	
Ba ²⁺	1.25~1.34	9	毒重石	

二、碳酸盐矿物的主要类型

1. 文石—方解石的类型

1) 文石(又称霏石)

文石为现代碳酸钙沉积物的主要原始组成矿物。晶格中 Mg 离子含量很低,含 $MgCO_3$ 量小于 2%mol。绝大多数文石呈长约 0.003mm(泥级)的细针状晶体,称文石针和呈晶粒小于 $0.1\mu m$ 的文石泥。此外,还可组成文石质的生物骨骼,如软体动物、绿藻、现代珊瑚和许多有孔虫的骨骼。文石还可构成非生物成因的文石质颗粒,如鲕粒、球粒及内碎屑颗粒等。

文石虽然含 Mg 很低,但 Sr 的含量可以很高。从热力学观点看,文石是碳酸钙在高压下的同质异象矿物(图 1-1)。在现代地表条件下,文石是亚稳定的。文石的溶解度比方解石大,易被溶解或被其他矿物所交代,因而在古代碳酸盐岩中很少见到。根据 Lowenstam(1954)的观察,组成现代生物介壳的文石仅短短几年时间就可以转变为稳定的方解石。碳酸钙也能组成很不稳定的球状六方的同质球文石,有时称为 $\mu+CaCO_3$,这种同质异象在自然界里很少出现。

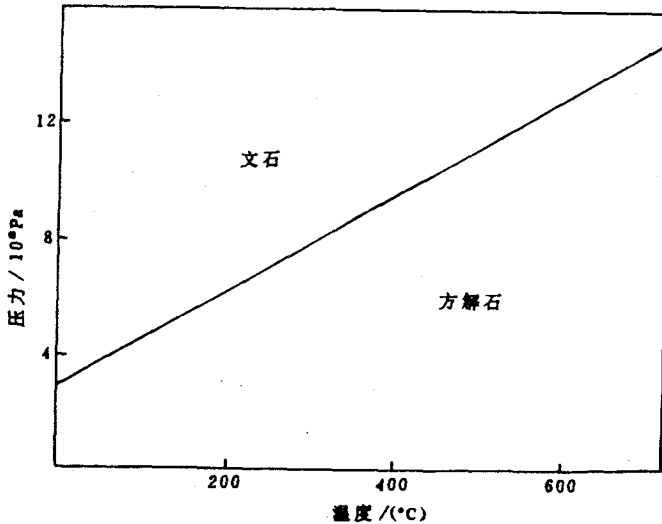


图 1-1 $CaCO_3$ 的相平衡曲线

图中表示了文石是方解石的高压同质异象体

Friedman 进一步把文石划分为:低镁文石($Mg^{2+} < 0.1\%$),多产于软体动物壳中;高镁文石($Mg^{2+} > 1\%$),多见于珊瑚中。

有时文石针、文石泥还多次交替,如在颗粒外为文石泥包围,而文石泥外又有文石针环边生长,有时细小粒间孔隙全为文石泥充填。根据若干地点现代碳酸盐沉积物的统计,一般文石主要产于温暖浅海区,而在深水区则方解石占优势。文石质骨骼生成水温为 $20^{\circ}C$ 左右,而方解石骨骼生成水温则很低($4^{\circ}C$ 左右)。福克认为,文石沉淀的条件是:①温度高、盐度高, Mg/Ca 值高($> 2:1$),有 SO_4^{2-} 存在,溶液中 Sr 高,即超盐环境有利于文石的形成;②镁含量高的海底海滩岩、海底硬地、礁可以形成文石泥晶体和纤维状文石;③文石中含 Mg 少($< 2\%mol$),但又生成于富镁的环境中。

2) 低镁方解石

划分低镁与高镁方解石常以 4%mol $MgCO_3$ 为界限,含 $MgCO_3$ 为 2%~3%mol 的方解石为低镁方解石;含 $MgCO_3$ 为 12%~17%mol 的方解石为高镁方解石。

低镁方解石是稳定的矿物。主要组成生物骨骼,如介形虫、三叶虫、有较腹足类、苔藓虫、蓝藻以及某些有孔虫等。低镁方解石在古代地层中是碳酸钙保存下来的最终矿物相(其他碳酸盐矿物均先后转变成此种方解石),相当于一一般所称的方解石。

低镁方解石沉淀的有利条件是:①溶液中 Mg 含量低, Mg/Ca 值低, Na 含量低;②介质温度低($<16^{\circ}C$);③有 SO_4^{2-} 存在;④低 pH 值;⑤介质中富含有机化合物,如柠檬酸钠、苹果酸钠、 Na_2CO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 等。具备上述条件的环境有:渗流雨水胶结物,在地下浅处,离子浓度低可形成细小自形方解石菱面体($5\mu m$)及多晶面的自形柱状体,如风成沉积物中、溪流表面、钙结层中、陆上碳酸盐胶结孔隙水中均可形成。潜流雨水胶结物,在潜水面以下的中等深度,低离子深度,可形成粗粒、嵌晶状的不太自形的低镁方解石。深雨水派生的各种地下水中可形成亮晶方解石(为复杂多面体)。高盐度的原生水,通过自生粘土矿物和白云石化吸收 Mg ,使 Mg/Ca 降低到 2:1 以下,若无 Mg 的抑制,可形成亮晶方解石多面体。

3) 高镁方解石

指含 $MgCO_3$ 在 12%~17%mol,一般大于 10%mol 的方解石。现代海栖无脊椎动物很多是由方解石组成的,如钙质海绵、某些有孔虫(无细孔目)、棘皮动物、八射珊瑚、某些苔藓动物、蠕虫管、珊瑚藻、某些蓝藻等。某些海藻类含 $MgCO_3$ 可达 25%mol。Schroeder 等(1969)用电子探针及 X 射线衍射法,发现海胆类咀嚼器官含 $MgCO_3$ 高达 43%mol,但也未形成白云石,因为它未破坏方解石的晶格构造,只有一部分 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 置换。这种高镁的碳酸盐矿物,含镁虽高,但未构成 $Mg^{2+}-CO_3^{2-}-Ca^{2+}-CO_3^{2-}$ 离子层的有序排列(图 1-2 之 ①),故只能称为高镁方解石。

原始沉淀的高镁方解石主要形成泥晶、陡峭菱面体和柱状晶。高镁方解石也是不稳定的,在成岩过程中可以向白云石或低镁方解石转化(新生变形)。

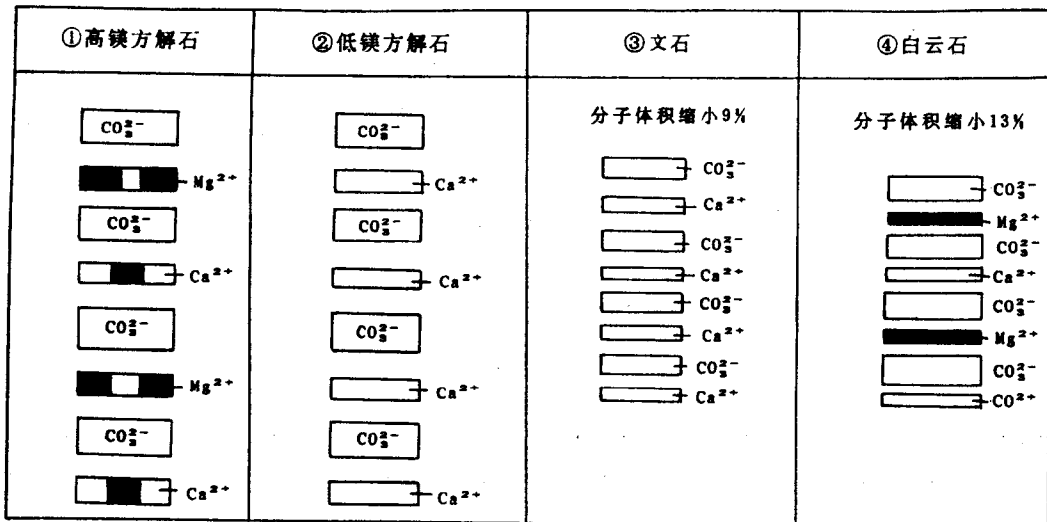


图 1-2 碳酸盐矿物离子层有序排列示意图

Folk 曾指出,高镁方解石的形成条件是:①在富镁的海水中, Mg/Ca 大于 $2:1$ 时,既可形成文石也可形成高镁方解石,若有细菌作用则多形成晶面不规则的高镁方解石;②电镜下发现高镁方解石呈弯曲晶面的陡峭菱面体,这是由于镁的抑制和细菌作用的结果;③海水中含镁离子的浓度会影响高镁方解石的结晶习性。

在自然界中,文石比高镁方解石稳定,二者又不如低镁方解石稳定,并且在成岩作用过程中文石和高镁方解石都向低镁方解石转变(表 1-3)。

表 1-3 文石、高镁方解石、低镁方解石的地质分布和转变

时 代	矿物类型	$MgCO_3$	化学沉淀	生物的	胶结物	成岩转变的
现 代	文 石	<2%	+++	++		
	高 镁 方解石	12%~17%		+++	++	
	低 镁 方 解 石	2%~3%		+++		
+++						
古 代						

2. 白云石的类型

白云石是碳酸盐矿物 $CaMg(CO_3)_2$, 常常含有少量的铁、锰, 或有少量的钙代替部分镁。很少含有钴、锌、铅、钡。随着铁替代镁的量不断增加, 白云石逐渐过渡为铁白云石, 而随着锰替代镁的量不断增加, 白云石逐渐过渡为锰白云石。白云石具三方晶系的对称以及和方解石相似的结构, 但是, 每隔一层的钙离子完全被镁替代, 每一层 CO_3^{2-} 离子位于完全由钙离子组成的层和完全由镁离子组成的层之间。阳离子的这种有序排列, 是白云石结构区别于无序替代的方解石结构的地方; 白云石通常是白色或无色的, 密度为 $2.9g/cm^3$, 莫氏硬度为 $3\sim4$, 它与冷稀酸反应极为缓慢, 这是它从宏观上区别于方解石的地方。

根据前人多年的研究, 白云石共有四种类型:

1) 理论白云石

理想白云石是 Ca^{2+}/Mg^{2+} 为 $1:1$ 有序结构的碳酸盐矿物。它为由阳离子层与三角形的 CO_3^{2-} 离子层交互排列的晶体构造。在阳离子层中由纯 Ca^{2+} 层和纯 Mg^{2+} 层交替组成。这种阳离子层高度有序交替排列, 是理想白云石区别于富 Mg^{2+} 方解石的主要特征。因此, 从理论上讲, $Ca-Mg(CO_3)_2$ 是否形成典型白云石, 主要因素不是 Mg^{2+} 的含量, 而是取决于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 是否具有有序结构(图 1-2 之④)。古代地层中的白云石, 一般都是高度有序结构。因此, 理论白云石又称古代白云石。现代沉积物中的白云石大多不具有有序结构, 所以大都不是理论白云石。

2) 原白云石

这是 Graf 和 Goldsmith(1956)提出的。他们是在进行人工合成试验中得到这种矿物

的。这种合成矿物在成分上是介于镁方解石和典型白云石之间的一种过渡性矿物。由于在 X 射线分析中有序反射性较差,因此称为原白云石。后来发现合成白云石和现代沉积的白云石在成分和晶体结构的有序性方面都相似。用 X 衍射法研究天然产出的原白云石,有以下三个特点:①它的单位晶胞比白云石大;②具有强烈的 Z 轴反射;③有序性比较弱。以上三个特点都是因钙质过剩造成的。化学分析表明,原白云石中 Ca^{2+} 含量大于 50%,而 Mg^{2+} 含量小于 50%。原白云石通常需要在较高的温度下(200℃以上)才能完全转变成有序的白云石。一般来说,原白云石在地表条件下是稳定的,只有将原白云石加温到 200℃以上时,才能把多余的钙去掉。

3) 淡水白云石

Folk(1975)认为,在淡水和低含盐度的地下水中,由于缺乏竞争离子和通常较缓慢的结晶速度而有利于形成晶格规则的有序淡水白云石。在现代一些河流、湖泊、洞穴及土壤硬壳中均已发现有淡水白云石,这些白云石的鉴定特征是:①有完整自形晶,透明度较高,晶面平坦如镜面,无任何包体;②常和亮晶方解石共生,形成胶结物;③难溶,溶解度均相当于普通白云石的 1/10~1/100。

4) 盐水白云石(又称高镁方解石或无序白云石)

盐水白云石的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 大于 5:1 或 10:1,其含盐度为正常海水的 5~10 倍。它是在高盐水环境下形成的一种白云石,一般仅见于蒸发盐盆地。由于离子浓度高和结晶作用速度快,只能形成晶格不规则的无序白云石。因为它的晶格是无序的,所以实际上就是一种含镁离子很高的高镁方解石。

3. 碳酸盐矿物的结晶习性与环境

根据 Folk(1974)的研究,不同碳酸盐矿物的结晶习性受两方面因素影响:一是受沉淀时水体的镁离子浓度及其他离子如 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Sr^{2+} 等影响;二是受沉淀时结晶速度的影响。在 Mg^{2+} 浓度很高的水溶液里,晶体侧向生长明显受到抑制。因此,在富含 Mg^{2+} 的海滩岩和从海水中直接化学沉淀的方解石都形成纤维状和偏三角面体的高镁方解石。在 Mg^{2+} 及 Na^+ 的丰度比较低的淡水环境中,方解石晶体的侧向生长较快,多形成多面体、菱面体、甚至呈扁平的云母片状晶形,如潮上带的淡水渗流环境或潮上淡水环境就是如此。在埋藏的地下卤水中,来自海水的 Mg^{2+} 在渗透过程中由于白云石化作用的消耗以及被粘土矿物所吸附, Mg/Ca 值降低到 1/2~1/4,如再有淡水混合, Mg/Ca 值可降低到 1/6,形成一种富 Ca^{2+} 贫 Mg^{2+} 的特殊环境。在这种环境中,胶结物的方解石晶体生长不受抑制,所以形成等轴粒状或多面体状的亮晶。由此可见,结晶习性是环境介质 Mg^{2+} 丰度的一种标志(图 1-3)。

沉积环境和结晶速度对晶体大小影响很大。如从海水中沉淀,有蓝绿藻和细菌光合作用促进,碳酸盐矿物由于急速沉淀所形成的晶粒都是很细的泥晶。与此相反,从孔隙水中沉淀出来的方解石,由于释放 CO_2 气体或结晶成核作用速度都比较缓慢,有利于晶体和平共处,则形成纤维状晶囊。在近地表的淡水里,如果沉淀速度很快,则形成泥晶方解石,如在渗流带,在颗粒接触点上常形成新月型泥晶方解石胶结物。如果是在近地表的淡水里,沉淀速度缓慢(如潜流带),则可以形成一个中心为粒状结构而边缘为马牙状壳边的二世代结构。

Folk 认为白云石的结晶习性也与其形成环境有关。典型原生白云石都是小于 $1\mu\text{m}$ 至几毫米的完全均粒状晶体,这是由于白云石由 $\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{Mg}^{2+}$ 层呈交替组成,所以任何从侧向来的镁,都能进入相应的镁层中,侧向生长不受抑制,因而呈等大的菱形晶体。白云石晶

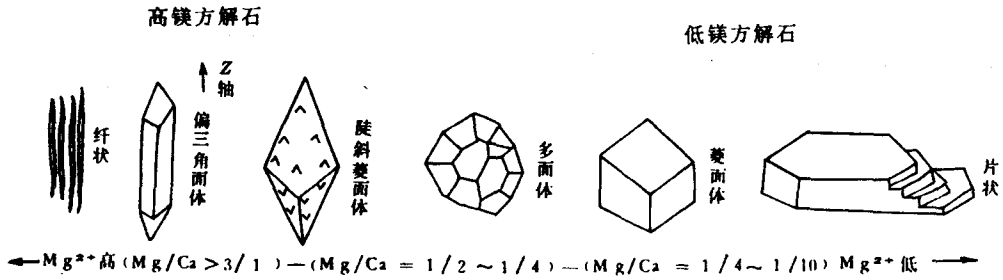


图 1-3 方解石的结晶习性与 Mg/Ca 值的关系(据 Folk, 1974)

体在 0.1~0.03mm 时,最易形成自形晶,超过这一粒径时就易形成他形晶。原白云石常呈细粒状,因为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总数不相等,常引起片层间距的变形以至最后被迫停止结晶生长,原白云石大部分是结粒状的泥晶。但是原白云石也可以重结晶成粗大的晶体。

Folk 还分析了白云石菱形晶体的不同内部构造及其形成环境的差异(图 1-4)。

(1)菱形带状构造的白云石(图 1-4 之 1):是在 Mg/Ca 值变化的介质环境中,结晶速度呈周期性变化所致。

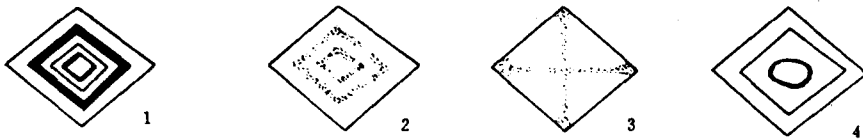


图 1-4 几种白云石菱形晶体的内部构造类型(据 Folk, 1974)

(2)含铁环带构造的白云石(图 1-4 之 2):这种有 Fe^{2+} 环带的白云石表明形成于还原环境。因 Fe^{2+} 不能进入环带,只有原生的 Fe^{2+} 可以进入白云石晶体内部形成环带,原生的 Fe^{2+} 大多出现于黄铁矿内,所以这种类型的白云石代表原始环境为还原介质, Fe^{2+} 后期可氧化成 Fe^{3+} (变为褐铁矿-赤铁矿)。

(3)含 Fe^{3+} 交叉带状白云石(图 1-4 之 3): Fe^{3+} 包体成对角线状分布,说明白云石形成于氧化环境。因 Fe^{3+} 不能进入白云石晶体内部,只能附于晶格的四个角上,当白云石渐大时, Fe^{3+} 不断附于四个角上,最终呈交叉带状。

(4)空心状白云石(图 1-4 之 4):形成于超盐度环境中的盐水白云石,由于其结晶速度快,结构松散不稳定,易溶解。当盐水白云石形成后,如有淡水进入时,就生成淡水白云石,附生于盐水白云石外面,称为附生晶体。这种淡水白云石结晶慢,结构紧密而稳定,不易溶解。而盐水白云石则易溶,常被溶解掉,结果就形成空心状白云石晶体。

此外,还有一种扭曲白云石。这是一种特殊的白云石,晶粒大,粒径 1~2mm。具扭曲形态,常呈马鞍状晶体。显微镜下具波状消光,这是因受 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 的影响和晶体 Z 轴常有变化所致。晶体中充满了液态包裹体,使晶体浑浊。解理发育,结构松散,孔隙多,易溶解。扭曲白云石的形成温度高,为 50~150℃。它的成因可能与沉积物深埋地下,经高温地下水作用有关。这是一种很重要的矿物,常与铅锌矿和膏盐矿的形成有关。

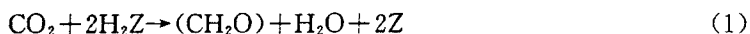
碳酸盐中还常混入非碳酸盐成分:常见的有石膏、重晶石、天青石、蛋白石、玉髓、石英、海绿石、岩盐、黄铁矿、磷酸盐矿物等。此外,还常含有少量有机质。陆源矿物,主要为粘土及其他陆源碎屑物等。

4. 碳酸盐矿物的有机成因

碳酸盐沉积物大部分是由生物直接或间接产生的。如生物骨骼本身就是沉积颗粒,碳酸盐泥晶及其他沉积颗粒等也间接地与生命活动有关,绝大多数碳酸盐沉积物都不是纯化学沉淀的。

1) 与生物间接有关的碳酸盐矿物的成因

这主要指那些受生命活动影响较弱的碳酸盐矿物的形成作用,是生物代谢作用的副产品再与外部环境中的离子共同作用形成碳酸盐矿物。由此而形成的碳酸盐矿物与无机成因的有点近似,其配位无方向性及有序性。特别重要地影响碳酸盐平衡状态的反应是由细菌和藻所分泌的二氧化碳的固着作用。



当 H_2Z 是水时,在光合作用过程中藻将影响这一化学反应。假如在含有碳酸氢钙的水中 CO_2 减少,那 CaCO_3 即开始沉淀:



但是,当 H_2Z 是无机硫或有机化合物而产生缺氧环境以及缺光的条件下,通过硫化细菌或铁-氧化细菌, CO_2 可以是固定的。由细菌的生存代谢作用而产生的气体,在与外部溶液中的金属阳离子反应产生其他矿物沉淀时,可能会扩散一定的距离。在这种情况下,细胞外沉淀与生物感应之间的联系就比较微弱了。很多碳酸盐凝结物是通过细菌生命活动而形成的,但它又很少被认为是生物成因的。

2) 生物作用直接形成碳酸盐的作用

在此处,与生物作用具有联系的碳酸盐矿物单元多由有机物质包覆,或者充满了有机物质。其矿物种类、结晶形态及其组构都受到生物的直接控制。有机质填隙物的化学特征,在许多生物如软体动物、脊椎动物及原生动物等中均已得到较充分的认识。在软体动物中,受到控制的碳酸盐晶核的形成及生长均发生在分隔每一矿物层的有机质薄片体的表面。结晶相及有机质填隙物的组构要素都具有共同的定向性及有序性(代表共面网取向连生)。有机质填隙物具有与晶格相匹配的规则而又重复的组构形态。但是,由非晶质矿物形成的生物组织表明共面网取向连生不是生物形成碳酸盐矿物的本质所在。Weiner 和 Traub(1984)曾把 Nautilus(一种软体动物)所特有的方解石层及文石层的缩氨酸分离出来,其结果表明,特殊的蛋白质在矿物形成作用中起到模板的作用。软体生物中矿物生物组织的排列如图 1-5 所示。

应该特别注意的是颗石鞭毛藻(一种单细胞海洋生物)的生物矿化成生作用。如有一种分布广泛的海洋浮游生物,颗石藻在一个由 Golgi 器官所分泌的囊状体的细胞内合成,当方解石矿化完成后,颗石藻就突出于细胞的表面。颗石藻由方解石及有机物质(多糖类)构成。还不知道有机物质包覆方解石还是分布于方解石晶体内。每一个颗石藻由几个单元组成,每一个单元由一个基本的单细胞片构成,该单细胞片为较小的(50~30nm)而且不具有有序定向性的晶畴,该晶畴向上突起呈锤状(Westbroek et al., 1986)。颗石藻囊状体中的多糖酸能起到调节方解石化的作用,这是因为它能固结 Ca^{2+} 而且强烈地影响碳酸钙的生长(De Jong

et al., 1986)。颗石藻的形状由藻囊状体的膜的一系列形态变化所控制。在 *Emiliana huxleyi* 以及其他类型的颗石藻生物中,将发生不同类型的主物矿化作用。

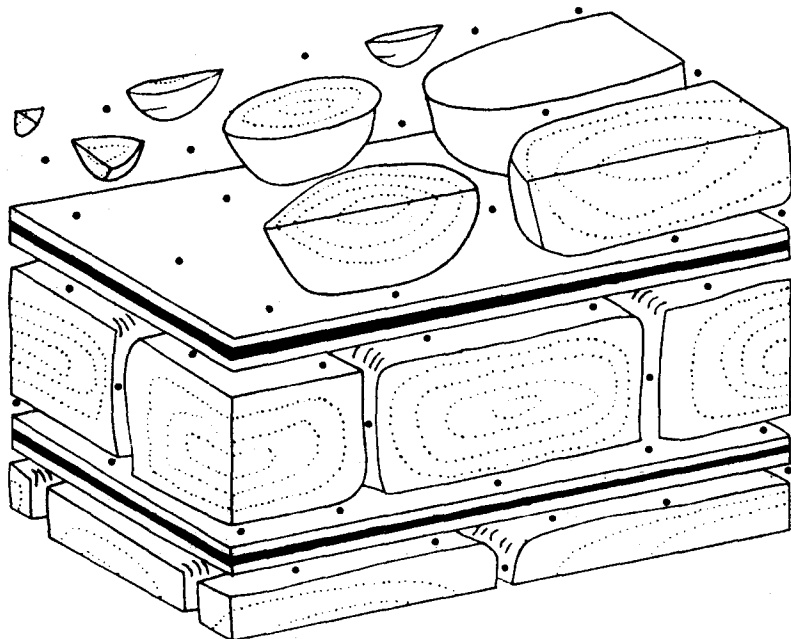


图 1-5 软体动物有机成生矿物作用图解(据 Weiner and Traub, 1984)

中间层及下部是完全矿化了的文石单个板晶(图中生长圈表示),上部层代表正在进行矿化作用,文石晶体发育于氨基配层(由大黑点表示)中。黑色层(B型几丁质)以及空白层(丝状、纤维蛋白质)把矿物化层分开

以上是以软体动物及颗石藻为例来介绍生物矿物成生作用。其实,生物矿物成生作用的产物及过程是多种多样的。一种生物可以直接也可以间接地生成碳酸盐矿物,而且这两种生物矿物成生作用的区别经常是不明显的。许多矿物成生作用类型都必须得到填隙基质中的蛋白质的作用才能产生生物矿物成生作用,但是究竟起到什么样的作用现在还存在争论。这还需要生物矿物成生作用的更详细的研究,主要是生物化学方面的研究才能得到答案。

很清楚,生物直接生成的碳酸盐矿物晶体与无机沉淀晶体是完全不一样的,如海胆骨板这类介壳单元,似乎是经过精心雕刻的充满许多具有有序排列的微型孔的晶体。要产生这种类似的介壳单元,要求生物有机体必须能改变正常矿物晶格的生长形式,即所谓单晶体是由有机物分隔的、具有近似定向有序性的晶畴及雏晶镶嵌而形成。

钙质有机成因的矿物是灰质沉积物的最重要来源。除了一些晶质的及非晶质的以外,它们通常是非均质的及不纯的(在化学方面)。它们的边缘以具有很大表面积的非常复杂的形状为特征,而很大的表面积就具有较高的表面自由能。这种颗粒,一旦生物母体死亡而脱离有机组织以后,就不像有机碳酸盐颗粒那样再活动生长。

三、碳酸盐痕迹元素地球化学

在天然方解石、文石及白云石中,常会有少量的痕迹元素。可能最简单的混入这些痕迹