

高等院校地学研究生教学用书

沉积岩成岩作用系列教材 第一部

碳酸盐岩的成岩作用

Carbonate Diagenesis

● 黄思静 编著

地质出版社

用系列教材 第一部

碳酸盐岩的成岩作用

Carbonate Diagenesis

黄思静 编著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书在系统介绍与碳酸盐成岩作用有关的矿物学、地球化学、化学热力学和海相碳酸盐矿物成岩蚀变等问题的基础上,重点论述了近地表环境(包括岩溶环境)、中—深埋藏环境、热液环境的碳酸盐成岩作用,以及白云岩成因、白云化作用和硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响。内容涵盖了当前碳酸盐成岩过程研究的基础理论和实际应用问题,对沉积学基础研究、矿床和油气勘探具有指导意义。本书可作为高等院校有关专业硕士、博士研究生教学用书,也可供从事油气和矿产地质勘探的地质工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳酸盐岩的成岩作用 / 黄思静编著. —北京:地质出版社, 2010.10
ISBN 978-7-116-06938-1

I. ①碳… II. ①黄… III. ①碳酸盐岩—成岩作用—研究 IV. ①P588.24

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第200106号

TANSUANYANYAN DE CHENGYANZUOYONG

责任编辑:郁秀荣 李凯明

责任校对:李 玫

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路31号,100083

电 话:(010)82324508(发行部);(010)82324514(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:(010)82324340

印 刷:北京天成印务有限责任公司

开 本:787mm×1092mm^{1/16}

印 张:18.5

字 数:450千字

印 数:1—1500册

版 次:2010年10月第1版

印 次:2010年10月第1次印刷

定 价:60.00元

书 号:ISBN 978-7-116-06938-1

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

沉积岩的形成经历了两个主要阶段：第一阶段包括风化、搬运、沉积等沉积物埋藏前的各种地质作用，即广义的沉积作用，涉及各种物理、化学与生物过程；第二阶段包括沉积物埋藏后的各种地质作用，即沉积期后作用，也是广义的成岩作用，涉及另一系列的物理、化学与生物过程。从时间与进程来说，第一阶段经历的时间短而进程快，而第二阶段经历的时间长而进程慢。无论沉积岩现今面貌如何，都是经历了漫长时间成岩作用改造的结果，因而可以说，沉积岩的成岩作用研究包括了沉积物沉积后（变质作用之前）的变化过程及控制因素，涉及诸多问题，如松散沉积物是怎样变成坚硬岩石的，元素是怎样在沉积后的时间中重新分配，甚至富集并成为可利用矿床的，沉积岩的孔隙度是怎样从沉积时约占总体积一半甚至更多演变到现在的百分之十几甚至更低的，这些问题都直接关系到沉积岩中矿产和烃类资源的研究以及沉积岩形成过程的基础理论研究。因此，沉积岩成岩作用是非常重要的。

然而，我们无法直接观察沉积岩的成岩过程（但可以通过现代沉积作用直接观察很多沉积过程），这使得沉积岩成岩作用研究比沉积作用研究困难得多。我们可以模拟成岩过程的温度、压力，甚至是成岩流体，但无法模拟和再现成岩作用的漫长时间。很多我们认为不可能（或在现今科学技术条件下不可能实现）的过程，如果给予足够的时间，也许就会成为可能。我们难以想象万年尺度、百万年尺度甚至更长时间的物理作用、化学作用或二者之间的综合作用对成岩过程的影响，这使得仍有很多成岩作用的难题悬而未决，如白云岩的成因问题。所以，沉积岩成岩作用的研究是比较困难的。

沉积岩的成岩作用可以分为以物理作用为主的过程（如压实作用）、以化学作用为主的过程（如溶解作用）和以生物作用为主的过程（如细菌硫酸盐还原作用），但这些过程是相互作用而不是孤立的。从对油气储集空间的影响和控制来说，成岩作用有破坏性的过程（减少储集空间）、加强性的过程（增加储集空间）和保持性的过程（使原有储集空间得到保存）；从沉积岩岩石类型的角度出发，不同类型的沉积岩有着不同的成岩方式，因而有碳酸盐岩的成岩作用、砂岩的成岩作用、泥质岩的成岩作用等。

我们计划编写四部主要用于研究生教学的沉积岩成岩作用教科书：第一部为《碳酸盐岩的成岩作用》，第二部为《砂岩的成岩作用》；第三部为《泥质岩的成岩作用》；第四部为《成岩作用研究方法》。我们希望能在近年内陆续与读者见面。

《碳酸盐岩的成岩作用》作为首先面世的第一部，除了碳酸盐岩是沉积岩最主要的岩石类型之一外，更缘于碳酸盐岩的特殊性，即碳酸盐对于成岩作用的敏感性。无论从矿物学、微量元素地球化学，还是同位素地球化学的角度，目前碳酸盐岩中的方解石和白云石都可以认为不是沉积的，而是沉积的文石、沉积的高镁方解石和沉积的低镁方解石转变成了今天我们在古代碳酸盐岩中见到的成岩低镁方解石或交代白云石，微量元素和稳定同位素也会有相应变化，但砂岩的沉积矿物不会有如此巨大的变化，这也使得成岩作用在碳酸盐储层和与之有关的矿床学研究中显得更为重要。

从研究生教科书的角度,本书是本科生教材《沉积岩石学》的延伸,既包括一些沉积岩岩石学尚未涉及的基础性内容,亦包括一些可供科学研究参考的内容。本书中的沉积碳酸盐矿物学、地球化学、碳酸盐溶解过程热力学、碳酸盐岩的孔隙类型和海相碳酸盐矿物的成岩蚀变等内容是较为基础的,但这些内容中的大部分在本科教学阶段仍涉及不深;在碳酸盐主要成岩环境的讨论中,近地表环境(包括表生环境)碳酸盐的成岩作用可能是很多人都比较熟悉的,但中—深埋藏环境和热液环境是我们过去了解较少的。另外,本书增加了硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响,并用较大篇幅讨论了碳酸盐成岩作用中最为重要的问题:白云岩成因和白云化作用,以满足研究生的学习以及其他从事沉积学、石油地质学、矿床沉积学等的科研工作者和工程技术人员的研究和生产实践需要。

近10年来,有不少与碳酸盐成岩作用有关的好书面世,如: Braithwaite 等人2004年编写的《The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoir》(《白云岩烃类储层的几何学和岩石成因学》); Moore 2001年编写的《Carbonate Reservoirs: Porosity Evolution and Diagenesis in a Sequence Stratigraphic Framework》(《碳酸盐岩储层:层序地层格架中的成岩作用和孔隙演化》),该书已由杭州石油地质研究所的同行(姚根顺等,2008)翻译成中文,解决了我们阅读中的语言障碍问题; Scholle 和 Ulmer-Scholle 在2003年编写的《A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, Textures, Porosity, Diagenesis》(《碳酸盐岩相学的彩色指导书:颗粒、结构、孔隙和成岩作用》); Lucia 2007年编写再版的《Carbonate Reservoir Characterization, Second Edition》(《碳酸盐储层特征(第二版)》)等。重要的论著中还应包括AAPG在2006年11月以“Structurally Controlled Hydrothermal Alteration of Carbonate Reservoirs”(碳酸盐储层热液改造的构造控制)为主题出版的专辑。这些论著都对我国碳酸盐成岩作用研究产生了深刻的影响,也为本书的完成提供了很好的借鉴材料。遗憾的是,这些专著中有关碳酸盐成岩作用的研究缺乏中国的实例,这与我国海相碳酸盐岩的广泛发育极不相称,而我国地质专业及相关专业的硕士、博士研究生也缺乏系统的适宜的成岩作用方面的教科书,这促使我们编写本书,并在书中尽可能多地采用我国的实例。

成都理工大学沉积地质研究院博士和硕士研究生在本书的文献查阅和图件清绘中做了大量工作,成都理工大学研究生院、油气藏地质及开发工程国家重点实验室资助了出版经费,在此一并表示感谢。

书中如有不当或错漏之处,希望读者不吝指正。

作 者
2010年5月于成都

目 录

| | |
|---------------------------------------|----|
| 前 言 | |
| 第 1 章 引 言 | 1 |
| 1.1 碳酸盐成岩作用的重要性 | 1 |
| 1.2 近年来碳酸盐成岩作用领域重要研究成果回顾 | 2 |
| 1.2.1 低温条件下合成白云石获得成功 | 2 |
| 1.2.2 白云化作用数值模拟的开展 | 3 |
| 1.2.3 已有白云化模式的修正、完善和新模式的建立 | 4 |
| 1.2.4 混合水白云化模式受到质疑 | 4 |
| 1.2.5 淡水环境的部分成岩机制受到挑战 | 5 |
| 1.2.6 锶同位素在碳酸盐研究中得到广泛应用 | 6 |
| 1.3 今后的研究方向 | 8 |
| 第 2 章 沉积碳酸盐矿物学 | 9 |
| 2.1 沉积岩中常见碳酸盐矿物的总体特征 | 9 |
| 2.2 文石 | 11 |
| 2.3 镁方解石 | 14 |
| 2.4 方解石 | 19 |
| 2.5 白云石和原白云石 | 21 |
| 第 3 章 碳酸盐成岩过程中的地球化学 | 27 |
| 3.1 海相碳酸盐成岩过程中的元素地球化学 | 27 |
| 3.1.1 有关流体的元素构成 | 27 |
| 3.1.2 古代碳酸盐岩的元素构成 | 28 |
| 3.1.3 现代碳酸盐沉积物中的锶、镁含量 | 29 |
| 3.1.4 分配系数 | 33 |
| 3.1.5 与成岩过程中碳酸盐矿物转变有关的元素迁移 | 40 |
| 3.2 海相碳酸盐成岩过程中的同位素地球化学 | 44 |
| 3.2.1 锶同位素 | 44 |
| 3.2.2 氧同位素 | 54 |
| 3.2.3 碳同位素 | 58 |
| 第 4 章 碳酸盐溶解过程中的化学热力学 | 67 |
| 4.1 化学热力学计算过程的推导与计算方法 | 68 |
| 4.1.1 化学反应吉布斯自由能增量 (ΔG) 的计算 | 68 |
| 4.1.2 化学反应平衡常数的计算 | 70 |
| 4.1.3 碳酸盐地层中常见矿物的热力学参数 | 72 |

| | | |
|---------------------------------------|---|-----|
| 4.2 | 与 $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CO}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{H}^+/\text{CO}_3^{2-}$ 有关反应的平衡常数 | 72 |
| 4.3 | 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})/\text{H}^+/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 有关反应的平衡常数 | 76 |
| 4.4 | 不同温度和 P_{CO_2} 分压条件下, H_2S 和 CO_2 对 $[\text{H}^+]$ 贡献的讨论 | 78 |
| 4.5 | 方解石的溶解过程 | 81 |
| 4.6 | 白云石的溶解过程 | 84 |
| 第 5 章 碳酸盐岩的孔隙 | | 87 |
| 5.1 | 碳酸盐岩孔隙类型的划分 | 87 |
| 5.2 | 碳酸盐岩主要孔隙类型的定义和成因 | 90 |
| 5.2.1 | 粒间孔隙 | 90 |
| 5.2.2 | 粒内孔隙 | 91 |
| 5.2.3 | 粒内溶孔和铸模孔 | 92 |
| 5.2.4 | 晶间孔隙 | 94 |
| 5.2.5 | 灰泥岩微孔 | 96 |
| 5.2.6 | 晶洞孔隙 | 97 |
| 5.2.7 | 生物骨架孔隙 | 97 |
| 5.2.8 | 示底孔隙 | 98 |
| 5.2.9 | 其他孔隙 | 100 |
| 第 6 章 海相碳酸盐矿物的成岩蚀变性及其对海水信息的保存性 | | 103 |
| 6.1 | 海相碳酸盐矿物成岩蚀变性的定义及研究意义 | 103 |
| 6.2 | 海相碳酸盐矿物成岩蚀变性的鉴别分析方法 | 104 |
| 6.2.1 | 偏光显微镜分析 | 104 |
| 6.2.2 | 扫描电子显微镜分析 | 105 |
| 6.2.3 | 元素分析 | 106 |
| 6.2.4 | 阴极发光分析 | 108 |
| 6.2.5 | 稳定同位素分析 | 111 |
| 第 7 章 近地表环境碳酸盐的成岩作用 | | 115 |
| 7.1 | 近地表成岩环境的主要特点 | 115 |
| 7.2 | Longman 提出的近地表环境碳酸盐成岩模式 | 115 |
| 7.3 | 近地表成岩环境的划分 | 117 |
| 7.4 | 海水潜流环境 | 118 |
| 7.4.1 | 海水潜流环境的特征 | 118 |
| 7.4.2 | 海水潜流环境的泥晶化作用 | 121 |
| 7.4.3 | 海水潜流环境的胶结作用 | 122 |
| 7.4.4 | 古代石灰岩中文石和镁方解石胶结物的识别 | 130 |
| 7.4.5 | 海水环境的溶解作用 | 131 |
| 7.5 | 淡水渗流环境 | 132 |
| 7.5.1 | 溶解带的主要特征 | 133 |
| 7.5.2 | 沉淀带的主要特征 | 134 |

| | | |
|------------|---------------------------------------|------------|
| 7.6 | 淡水潜流环境 | 136 |
| 7.6.1 | 淡水潜流环境溶解与沉淀作用 | 138 |
| 7.6.2 | 淡水潜流环境胶结物的结构 | 139 |
| 7.6.3 | 不稳定碳酸盐矿物的新生变形作用 | 140 |
| 7.6.4 | 淡水潜流环境胶结物的地球化学特征 | 142 |
| 7.7 | 淡水与海水混合水环境 | 143 |
| 7.7.1 | 淡水与海水混合水环境的识别 | 144 |
| 7.7.2 | 淡水与海水混合水环境(混合带)的厚度 | 145 |
| 7.7.3 | 淡水与海水混合水环境的成岩特征 | 146 |
| 7.7.4 | 淡水与海水混合水环境成岩作用的驱动力 | 146 |
| 第8章 | 表生(岩溶或喀斯特)环境碳酸盐的成岩作用 | 148 |
| 8.1 | 碳酸盐表生成岩作用的定义、研究意义和一般性问题 | 148 |
| 8.2 | 岩溶环境的划分和岩溶作用的控制因素 | 149 |
| 8.2.1 | 岩溶环境的划分 | 149 |
| 8.2.2 | 岩溶作用的控制因素 | 150 |
| 8.3 | 岩溶作用的流体和碳酸盐的溶解 | 154 |
| 8.4 | 古岩溶的识别 | 157 |
| 8.4.1 | 古岩溶地层特征 | 158 |
| 8.4.2 | 岩溶作用对碳酸盐铁、锰含量的影响及其在古岩溶判断中的意义 | 159 |
| 8.4.3 | 碳酸盐岩的阴极发光分析及其在古岩溶判断中的意义 | 161 |
| 8.4.4 | 高岭石/地开石的存在及其在古岩溶判断中的意义 | 165 |
| 8.5 | 古岩溶环境中碳酸盐的沉淀作用 | 170 |
| 8.5.1 | 控制岩溶水 Mg/Ca 比值、岩溶碳酸盐矿物相和碳、氧同位素组成的主要因素 | 171 |
| 8.5.2 | 与古岩溶有关的孔洞缝中方解石沉淀物的地球化学特征 | 173 |
| 第9章 | 中—深埋藏环境和热液环境碳酸盐的成岩作用 | 177 |
| 9.1 | 中—深埋藏环境和热液环境的定义 | 177 |
| 9.1.1 | 中—深埋藏环境的定义 | 177 |
| 9.1.2 | 热液环境的定义 | 179 |
| 9.2 | 中—深埋藏环境的一般成岩特征 | 179 |
| 9.3 | 中—深埋藏环境碳酸盐的溶解作用 | 182 |
| 9.3.1 | 中—深埋藏环境中白云石的溶解 | 182 |
| 9.3.2 | 中—深埋藏环境中方解石的溶解 | 184 |
| 9.3.3 | 中—深埋藏环境中碳酸盐的溶解机制 | 186 |
| 9.4 | 中—深埋藏环境碳酸盐的沉淀作用 | 189 |
| 9.5 | 碳酸盐岩的压实与压溶作用 | 192 |
| 9.5.1 | 压实作用 | 193 |
| 9.5.2 | 压溶作用 | 196 |
| 9.5.3 | 影响碳酸盐岩压溶作用的因素 | 197 |

| | |
|--|------------|
| 9.6 热液环境对碳酸盐成岩作用的影响 | 199 |
| 9.6.1 热液环境中碳酸盐岩的主要特征 | 199 |
| 9.6.2 与碳酸盐溶解作用有关的低点 | 207 |
| 第 10 章 硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响 | 209 |
| 10.1 硫酸盐还原作用的定义和一般性问题 | 209 |
| 10.2 硫酸盐还原作用对流体 pH 值的影响 | 210 |
| 10.3 硫酸盐还原作用与碳酸盐溶解作用的关系 | 211 |
| 10.3.1 金属硫化物的沉淀 | 211 |
| 10.3.2 富氧流体的介入和 H ₂ S 的氧化作用 | 212 |
| 10.3.3 流体的混合作用 | 213 |
| 10.3.4 相对低温的环境 | 214 |
| 10.3.5 深埋藏环境中高温流体的运移 | 214 |
| 10.3.6 与构造抬升有关的降温过程 | 215 |
| 10.4 硫酸盐还原过程中固体相体积与孔隙度的变化及对压力的影响 | 215 |
| 10.5 硫酸盐还原作用对成岩流体锶含量的影响 | 217 |
| 10.6 与 TSR 有关的碳酸盐沉淀过程及控制因素 | 218 |
| 10.7 硫酸盐或硫酸盐还原作用对白云石溶解和沉淀的影响 | 223 |
| 10.7.1 硫酸盐还原作用对白云石沉淀的影响 | 223 |
| 10.7.2 硫酸盐对白云石溶解的影响 | 223 |
| 第 11 章 白云岩的成因和白云化作用 | 226 |
| 11.1 白云石形成环境的化学热力学和动力学条件 | 227 |
| 11.2 与白云化作用有关的化学反应和质量平衡 | 230 |
| 11.3 白云化作用与岩石孔隙度和渗透率的变化 | 231 |
| 11.4 白云岩 / 白云石的结构 | 236 |
| 11.4.1 岩石的结构分类 | 236 |
| 11.4.2 白云岩 / 白云石的结构与形成温度 | 238 |
| 11.4.3 白云岩 / 白云石的结构与岩石物性 | 244 |
| 11.4.4 白云岩 / 白云石结构的演化 | 245 |
| 11.5 白云化作用的模式 | 252 |
| 11.5.1 与白云化作用模式有关的定义 | 252 |
| 11.5.2 准同生白云岩和微生物 / 有机质模式 | 254 |
| 11.5.3 超咸水环境的白云化模式 | 255 |
| 11.5.4 亚咸水环境和混合带模式 | 259 |
| 11.5.5 海水白云化 | 260 |
| 11.5.6 中—深埋藏环境和相应的白云化模式 | 261 |
| 参考文献 | 268 |
| 附 录 | 282 |

第 1 章 引 言

1.1 碳酸盐成岩作用的重要性

碳酸盐岩至少在以下 4 个方面不同于陆源碎屑岩：①颗粒的盆内成因；②对生物的强烈依赖性；③在体积上有意义的碳酸盐储集体主要形成于海平面上升过程，而不像碎屑岩那样主要形成于海平面下降过程；④对于成岩作用的强烈敏感性。

在碳酸盐储层和以碳酸盐作为主岩的矿床学研究中，尤其是在储层质量评价和预测研究中，碳酸盐对于成岩作用的强烈敏感性显得尤为重要，这是因为与各种成岩机制有关的次生孔隙是碳酸盐岩最为主要的储集空间，全部由次生孔隙构成的碳酸盐储集体屡见不鲜，有时甚至会出现孔隙颠倒的现象，如波斯湾滨外二叠系 Khuff 组的颗粒灰岩沉积时的颗粒全部变成孔隙，而沉积时被流体占据的粒间孔隙则全部变成胶结物（图 1.1a）。我国四川盆地东北部三叠系的鲕粒灰岩储层也有类似现象，储集空间主要为溶解作用形成的粒内孔隙（图 1.1b）。

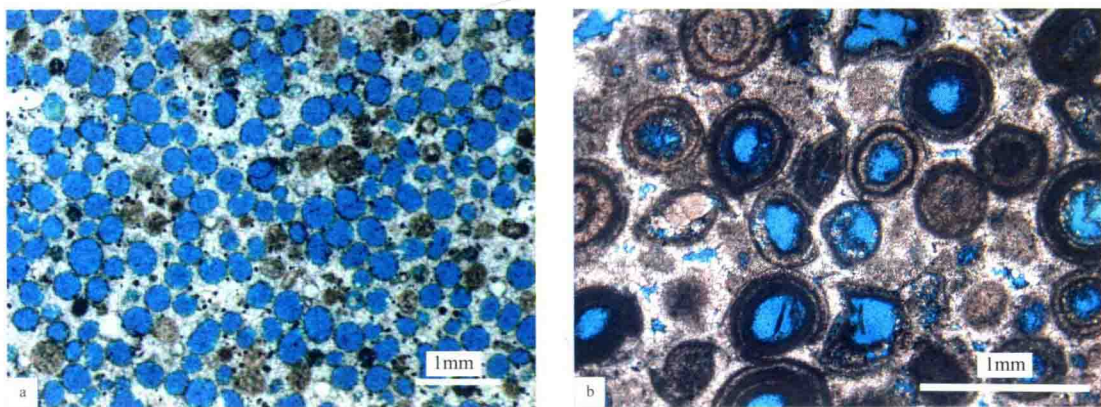


图 1.1 碳酸盐岩的孔隙构成，次生孔隙是其主体

a. 颗粒灰岩，鲕粒铸模孔，鲕粒沉积后发生了孔隙的颠倒，方解石胶结物占据了原生粒间孔，而沉积的鲕粒被溶解，波斯湾滨外 Khuff 沉积层序的顶部（据 Ehrenberg, 2006）；b. 鲕粒灰岩，由溶解作用形成的次生孔隙（负鲕孔）储集空间主体，重庆中梁山三叠系飞仙关组。蓝色铸体薄片，单偏光

白云岩成因和白云化作用是碳酸盐成岩作用研究的另一核心领域，很多问题长期困扰着地质学家。虽然白云石在沉积岩的温压条件下广泛分布，其分子式也非常简单，但人们却不能在较低的温度条件下通过无机化学过程合成白云石，获得的类似于白云石的矿物不具有天然白云石的结构；海水对白云石显著过饱和，但白云石并不能直接从海水中沉淀，加之交代结构广泛存在，人们自然而然地就将大多数白云石视为交代成因，并建立了各种各样的白云化模式。这些都使得白云岩的成因成为碳酸盐沉积学的研究难点之一，与之有关的理论问题在基础研究中的意义是不言而喻的。

白云岩成因和白云化作用的研究意义还不仅于此,在碳酸盐岩的4种主要储层类型(礁滩相储层、喀斯特储层、白云岩储层和白垩储层)中,白云岩储层是碳酸盐储层,尤其是深埋藏条件下碳酸盐储层中最为重要的类型,虽然礁滩相储层具有强烈的原生成因,但很多优质的礁滩相储层都叠加有白云化作用和其他成岩作用的改造,如果礁滩相灰岩不发生白云化,或未叠加成岩过程的溶解作用,则储层质量相对较差。国内典型的实例是四川盆地东北部三叠系飞仙关组的鲕滩白云岩储层(图1.2a)和二叠系长兴组的礁白云岩储层(图1.2b)。另外,在以碳酸盐作为主岩的金属矿床中,以白云岩作为主岩的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床和以石灰岩或白云岩作为主岩的天青石矿床(如四川盆地东部三叠系)的形成机制都强烈地与成岩作用有关。这些都说明碳酸盐成岩作用在石油地质学和矿床地质学等应用地质学领域中是十分重要的。

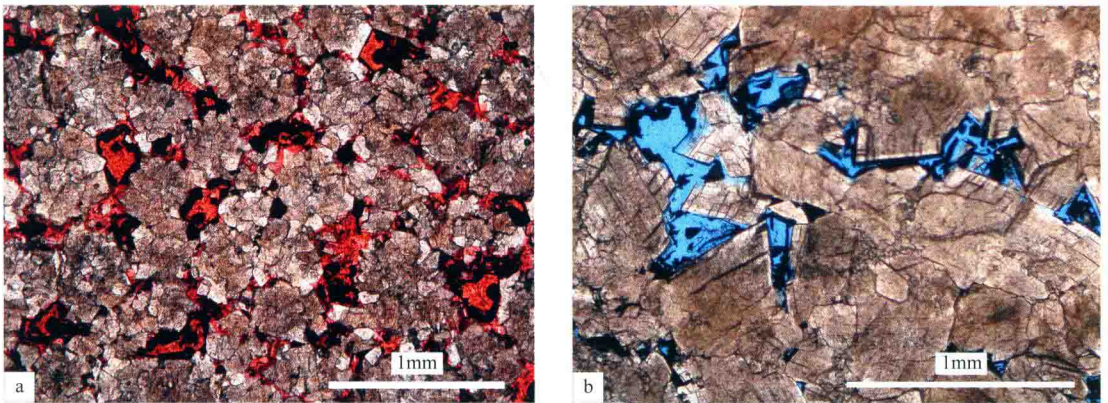


图 1.2 四川盆地东北部的白云岩储层

- a. 残余鲕粒白云岩, 具较好的孔隙度和渗透率, 四川盆地东北部三叠系飞仙关组, 红色铸体薄片, 单偏光 (据黄思静等, 2006a);
 b. 礁白云岩, 晶间孔发育, 局部有沥青分布, 四川盆地东北部二叠系长兴组, 蓝色铸体薄片, 单偏光

1.2 近年来碳酸盐成岩作用领域重要研究成果回顾

近年来,碳酸盐成岩作用研究显得十分活跃,在多个领域取得了令人瞩目的成果,并直接影响了人们对碳酸盐油气储层形成机制和层控矿床形成机制的理解。本节中我们对碳酸盐成岩作用的一些重要研究进展进行了总结,尤其强调了一些对过去传统模式具有挑战性的新理念,它们可能并不全面,有些还有待时间的检验,但是,在我们进行碳酸盐成岩作用研究时,尤其是当我们应用传统模式解释碳酸盐成岩过程时,借鉴这些新的研究成果是非常有价值的。

1.2.1 低温条件下合成白云石获得成功

人工合成白云石的实验已有近100年历史,最早的实验研究是1913年由Spangenberg完成的,1916年还有Van的研究,有些文献我们已很难直接阅读。Braithwaite等(2004)将Van(1916)的工作称为白云石研究的里程碑。在近百年的时间中,众多科学家在白云岩成因和人工合成白云石的领域做了大量的工作。20世纪50年代,人们已在白云石的人工合成工作中取得了不少成就,Graf和Goldsmith(1956)在200℃左右的温度条件下从热液中合成了白云石。以后的工作还包括Baron(1958)和Medlin(1959)的实验,他们都

在 150~200℃ 的温度条件下合成了有序的白云石。然而，这些实验的温度都显著高于自然界大多数天然白云石的形成条件，很多天然产出的白云石都没有经历过 100℃ 以上的温度，但具有超结构反射。2004 年，Wright 和 Wacey 在地表条件下模拟含有白云石的库隆湖水通过实验沉淀出了白云石（图 1.3），实验条件是常温常压，实验总时间（加上细菌培养）大致为 22 周，从实验中获得白云石存在有序反射，因而是真正的白云石（图 1.3b）。该实验表明，与细菌硫酸盐还原作用有关的微生物地球化学条件是沉淀出白云石的基本要素。

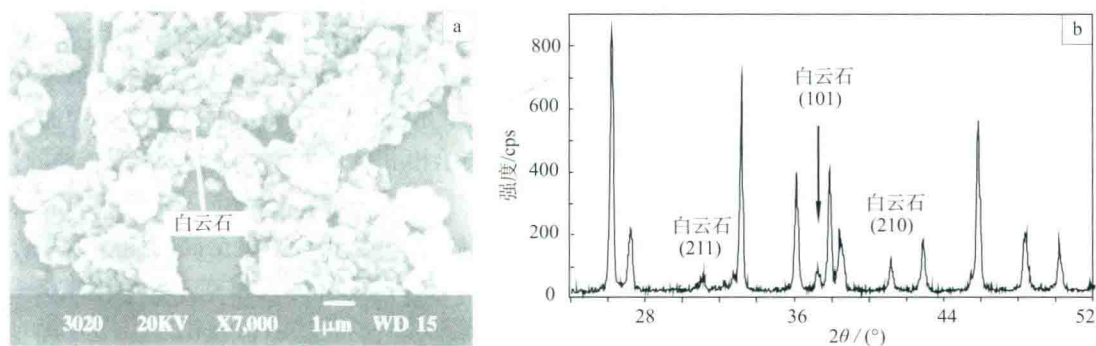


图 1.3 从实验中获得白云石的扫描电镜照片和 X 射线衍射曲线

（据 Wright 等，2004）

- a. 白云石的扫描电镜照片；高倍镜下见到的沉淀白云石与远端湖泊沉积的白云石的大小和形态一致；
b. X 射线衍射曲线，曲线中存在文石反射

1.2.2 白云化作用数值模拟的开展

这是一个在过去 15~20 年以来开展并不断深入的领域，这在一定程度上与计算机科学的发展有关，很多研究者对此做了大量的工作（如 Whitaker 等 2004 年的总结），但对国内大多数学者来说，这可能仍然是一陌生的领域。目前有关白云化作用的研究仍然停留在定性的概念模式领域，难以对很多与白云化作用有关的重要变量进行深刻理解。例如，在某种流体驱动方式下，白云化作用的深度到底有多深，侧向范围有多大，速度有多快，它们与某地质环境存在的时间（如台地的存在时间）之间的关系如何，这使得我们不能对白云岩体的分布样式和分布规律做出合理的预测。目前，已有越来越多的研究为白云化作用的概念模式提供了定量的框架。白云化作用的数值模拟包括从简单的质量预算到对简单边界条件下流体流动的数值模拟，再到复杂的流体流动模式和反应—传输模式。这些研究包括对传统台地内流体流动和白云化作用的成因模拟，同时还包括对小规模的现代点礁、广阔的陆表海缓坡和台地的模拟。一些我们非常关心的问题已得到了评估和回答，如：在不同驱动力的驱动响应下，碳酸盐台地中流体流动是什么样式，速度有多大，其控制因素如何，它们是怎样随着时间而变化的，不同驱动力之间是怎样互相作用的，这些流体流动系统驱动的白云化作用的速度和分布是怎样的。目前，数值分析手段和计算机应用的巨大进步已经使得更复杂的数值模拟成为可能，模拟内容包括地下水流动、热源和 / 或质量传输，近年来还增加了地球化学反应。白云化作用数值模拟的成果已应用到对已有白云化模式的修正、完善和新模式的建立中。

1.2.3 已有白云化模式的修正、完善和新模式的建立

在过去几十年, 渗透回流模式、蒸发泵模式、混合水模式, 可能还包括调整白云化模式(如刘宝珺, 1980; 曾允孚和夏文杰, 1986)等作为白云化作用的主流模式影响了我们多年, 为我们理解白云岩成因, 研究白云岩储层和与白云岩有关的矿床发挥了巨大的作用。近年来, 随着资料的积累, 实验模拟和数值模拟的开展大大促进了我们对已有白云化模式的修正和完善, 同时也提出了一些新的白云化模式, 尤其是强调了在白云岩形成中水文学驱动机制的作用, 主要包括以下内容: ①提出了作为准同生白云岩重要机制的微生物/有机质模式, 尤其强调如硫酸盐还原作用和甲烷的形成在白云化或白云石形成中的作用; ②对已有回流模式的修正与扩展, 回流作用可以有更大的深度, 因而在新的回流模式中加入了隐伏回流; ③毛细管蒸发作用和蒸发泵效应是萨布哈模式的重要水文学驱动方式, 同时也强调近海岸潮上坪(和潮汐道中)的风暴驱动流; ④海水作为白云化过程中 Mg 的最主要来源得到充分认同; ⑤对中—深埋藏环境和相应的白云化模式有了更全面的理解, 并总结了压实、热对流、地形、构造(挤压)等多种流体驱动方式的白云化模式, 给人们中—深埋藏条件下白云岩的成因研究提供了崭新的可借鉴的资料; ⑥热液白云化作用作为新的主流模式之一成为人们关注的热点领域之一, 包括人们对热液白云岩结构、构造的新的认识, 构造作用(伸展、走滑构造)对热液白云岩形成与分布的强烈控制, 热液白云岩、沉积—喷流型(SEDEX)铅锌矿床和以热液白云岩作为主岩的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床在成因与分布上的联系, 与热液白云岩有关的油气储层的形成机制、勘探方法(包括地震识别技术)的研究等。

1.2.4 混合水白云化模式受到质疑

混合水白云化作用作为流行模式之一影响我们多年。Badiozamani (1973) 提出用“Dorag”(波斯语“混血”之意)模式(即混合水白云化模式)以解释威斯康星穹隆 Sinnipee 群奥陶系碳酸盐, 尤其是 Platteville 组 Mifflin 段白云岩的分布和地球化学特征。因而威斯康星穹隆成了古代岩石中“Dorag”白云化作用的典型地点。然而, 近年来人们已注意到, 通过混合水作用发生大规模的白云化是不太可能的, 这意味着不能用混合水模式解释厚层—块状白云岩的成因。Luczaj (2006) 重新研究了威斯康星穹隆碳酸盐的成岩作用, 对作为经典模式的混合水白云化作用提出了完全不同的意见, 他认为该地区的白云化作用是热水成岩作用的一个实例。根据流体包裹体分析、阴极发光分析、偏光显微镜观察、稳定同位素分析等方法并结合有机物成熟度的数据, 得出威斯康星穹隆与白云化有关的水—岩相互作用是由与温度升高有关的浓卤水导致的, 这与区域 MVT 矿床以及钾硅酸盐矿物的矿化作用是同时期的, Luczaj (2006) 重新对混合水白云化进行评估, 排除了威斯康星穹隆附近普遍存在的白云化模式为混合水白云化的可能性。其中下列几点是最为重要的:

(1) 从白云岩的分布来说, 混合水白云化应沿构造高地发育, 即沿平行于威斯康星穹隆的部分地区白云化, 因为这些地区有近地表暴露; 但 Luczaj (2006) 的观察与解释是: 威斯康星穹隆的东部完全白云化, 这与构造位置无关, 沿弧地带为部分至完全白云化, 弧的西部零星白云化, 白云化一直延伸到 Michigan 盆地。

(2) 按照混合水模式,白云石应在混合带交代和沉淀,同时伴随方解石溶解;但 Luczaj (2006) 的观察与解释是:威斯康星穹隆白云石的交代和沉淀与 MVT 矿化作用密切相关。

(3) 按照混合水模式,每个近地表暴露事件应造成不同的阴极发光环带,阴极发光环带的分布应限于与弧平行的暴露区;但 Luczaj (2006) 的观察与解释是:威斯康星东部的区域性阴极发光环带可一直追溯到 Prairie du Chien 和 Sinnipee 群,志留系也有发现,而威斯康星西南部则有不同的阴极发光环带 (Smith, 1997)。

(4) 混合水模式的白云石流体包裹体应该记录低的温度(所有流体包裹体的均一化温度都应小于 50℃);但 Luczaj (2006) 的观察与解释是:威斯康星穹隆白云石流体包裹体记录了较高的温度(两相流体包裹体均一化温度在 82~100℃之间)。

(5) 混合水模式白云石流体包裹体所含水的盐度应在淡水与海水之间(冰点温度在 0~-1.9℃之间),而威斯康星穹隆白云石和伴生热液矿物流体包裹体含有较高密度的卤水,盐度在 13%~28%(冰点温度在 -16.9 ~ -19.8℃之间,或水石盐是最后转化相);Melim 等 (2004) 记录的大巴哈马滩和佛罗里达南部混合带全岩样品的氧同位素值也变化在淡水的负值 ($\delta^{18}\text{O} = -3.2\text{‰} \pm 0.7\text{‰}$) 和海水的正值 ($\delta^{18}\text{O} = 1.0\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$) 之间。

(6) Badiozamani (1973) 报道 Mifflin 段 $\delta^{18}\text{O}$ 的范围为 -4‰ ~ -5.5‰;但 Luczaj (2006) 的观察与解释结果是 $\delta^{18}\text{O}$ 在 -8.64‰ ~ -2.88‰ 的范围内,与热液白云岩一致。

(7) 混合带白云化的重要理论支持是要求混合水相对 CaCO_3 不饱和,而相对白云石过饱和;然而, Melim 等 (2004) 对大巴哈马滩和佛罗里达南部近地表混合带成岩作用的研究也表明,混合带不含白云岩,但该环境相对文石是不饱和的,因为铸模孔到处可见,因而大巴哈马滩和佛罗里达南部的实例也质疑了混合带白云化作用。

1.2.5 淡水环境的部分成岩机制受到挑战

1980 年由 Longman 建立的近地表条件下碳酸盐成岩模式对碳酸盐成岩作用及其与储集空间演化关系的研究产生了非常深远的影响,该模式将近地表条件下碳酸盐成岩作用划分为沉积—海水潜流—淡水潜流—淡水渗流等 7 个阶段,这对于解释准同生—早成岩过程中碳酸盐的胶结作用和次生孔隙的形成机制具有非常重要的意义。可以说,该模式及相应的派生模式影响了我们一代人。Longman (1980) 模式的核心内容是:①海水对碳酸盐矿物(方解石或文石)是过饱和的,因而没有碳酸盐矿物的溶解作用,主要的成岩作用是颗粒的泥晶化、高镁方解石或文石的胶结作用等;②文石或高镁方解石的新生变形作用在淡水环境中发生,或者说淡水环境中才能形成成熟的石灰岩;③淡水对碳酸盐矿物(方解石或文石)可以是不饱和的,因而碳酸盐的溶解作用主要发生在淡水成岩环境。

人们如此重视近地表条件下大气水成岩环境的原因是由于新近系—第四系海平面的变化导致了大多数年轻的浅海沉积物受到大气淡水作用的影响,从而使人们认为碳酸盐成岩作用也主要受大气淡水的控制。然而,新近的研究证明,沉积物所经历的这种条件不能完全代表所有的地质历史,一些研究成果对淡水成岩环境的成岩机制提出了挑战(如 Melim 等, 2002, 2004),主要包括以下几个方面:

(1) 大范围的海平面下降并不一定产生具化学活性的大气水透镜体。Melim 等在 2002 年和 2004 年对更新世低水位滩体顶部岩心的检测研究显示并没有发生大气水成岩作

用,在这个实例中,具有活性的大气水透镜体仅延伸至地表以下 10m 处。因此,如果只用大气水成岩作用来追踪海平面变化,则可能会错过一些大规模的海平面变化事件。

(2) 海水埋藏成岩作用的组构与大气水成岩作用具有相似性。许多被认为是大气水成岩作用的组构在海水埋藏环境中也可以存在(已有氧同位素数据表明其成岩蚀变发生在海源孔隙水中),如斑块状亮晶方解石胶结物、铸模孔、新生变形和微亮晶等;在相对开放条件下可以有文石的溶解,但并没有大量的胶结物,而在相对封闭条件下,有文石溶解的同时也有方解石的胶结作用;海水埋藏环境的组构与大气水环境组构的相似性主要是由海水浅埋藏环境中文石被选择性溶解造成的,孔隙水的演化向低 Mg/Ca 比值方向移动,较低的 Mg/Ca 比值造成等轴粒状亮晶方解石沉淀(斑块状亮晶和微亮晶)。因此,原来被认为是大气水成岩环境的组构也受到质疑,这些组构不能单独用来确定大气水成岩环境。另外,在海水埋藏环境中,有机物被细菌(通过硫酸盐)氧化也可以使海水中碳酸盐变得不饱和。

(3) 海相孔隙流体中蚀变的沉积物中的铍含量可以有较大范围的变化,这在过去被认为是不同环境造成的,因而我们不能简单地用铍含量判断环境。实际上,在封闭系统中,海水埋藏成岩作用中的高铍被认为是文石的溶解释放到孔隙流体中造成的;而开放系统的海水埋藏成岩过程中的相对低铍应该是体系中的铍被冲刷带走的结果。因而要谨慎使用铍含量来判断成岩环境。

(4) 在大气水和海水的混合成岩环境中,可以观察到沉积物从富文石的碳酸盐蚀变为低镁方解石的过程,混合带形成的碳酸盐的组构也可以与淡水和海相埋藏成岩作用带相似,包括铸模孔、斑块状亮晶到犬牙状方解石胶结物,并且灰泥重结晶为泥晶和微亮晶,混合水成岩作用带中存在文石的溶解和少量低镁方解石的胶结作用,但没有出现按混合水成岩模式所预测的洞穴式孔隙和白云化作用。

淡水成岩环境是海相碳酸盐岩最为重要的成岩环境之一,直到现在我们仍然相信是正确的,但我们在关注大气水对碳酸盐成岩作用影响的同时,也应更加重视其他流体对碳酸盐成岩作用的影响。

1.2.6 铍同位素在碳酸盐研究中得到广泛应用

氧、碳、硫同位素作为传统的地球化学手段曾在 20 世纪 50 年代以后的半个世纪中为推动碳酸盐沉积学及有关的储层和矿床研究做出了巨大贡献。80 年代以后,随着铍同位素分析技术和分析精度的提高,以及人们对海水铍同位素组成在碳酸盐中的保存条件和相应成岩作用的理解,铍同位素在海相碳酸盐领域得到了非常广泛的应用。碳酸盐的铍同位素组成之所以可以作为流体研究参数的原因主要有这样两点:①铍同位素不像氧、碳同位素那样因温度、压力和微生物作用而分馏(Machel, 2004),矿物可直接反映流体的同位素组成;②由于铍在海水中的滞留时间($\approx 10^6$ a)大大长于海水的混合时间($\approx 10^3$ a),因而任一时代全球范围内海相铍元素在同位素组成上是均一的(McArthur 等, 1992),这造成了地质历史中海水的铍同位素组成具有独特的长期变化趋势(McArthur 等, 2001; Veizer 等, 1999),这为人们进行沉积期后流体的示踪提供了一个非常有意义的背景值。基于此,我们甚至可以确定某些白云化作用的时间,已有研究利用此方法讨论了川东北二叠系—三叠系白云岩分布方式上与地层叠置原理的不一致性(黄思静等, 2010a)。

一些研究者在这方面为我们提供了非常有借鉴意义的研究成果。Qing 和 Rose (2001) 对地中海西部 Gibraltar 早侏罗世潮坪碳酸盐白云化作用的研究是有关实例之一。地中海西部 Gibraltar 早侏罗世碳酸盐台地存在厚层一块状白云岩, 但缺乏厚层的蒸发盐沉积, 表明白云化时海水并没有达到石膏沉淀时的盐度。Qing 和 Bosence (2001) 通过 Gibraltar 组白云岩、腕足类壳以及早侏罗世海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的对比研究, 结合氧、碳同位素、阴极发光和其他研究手段, 揭示了 Gibraltar 组碳酸盐的白云化作用发生在海源流体中 (图 1.4), 其盐度介于正常海水和超咸水之间, 由大致在 500m 埋藏深度条件下多阶段白云化作用形成, 说明中等盐度的流体可以在厚层潮坪碳酸盐中产生块状白云化作用, 这是一种早成岩阶段的白云化模式, 同时也说明白云化作用可以由海水或具有广泛盐度改变的海水 (正常海水、中等盐度海水和超盐度海水) 产生。Stein 等 (2000) 的研究则提供了一个作为更老岩石的白垩系岩墙对上新世潟湖海水同位素造成影响的实例。以色列 Sedom 山 Sedom 组白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7082~0.7083, 石盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7083~0.7087, 都显著低于同期的上新世海水 (≈ 0.709), 而硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S} \approx 20\text{‰}$) 则与晚新生代的海水沉积物一致, 结合白云岩和石盐锶同位素组成的差别, 说明潟湖水的锶同位素组成被 CaCl 型卤水所改变, 该卤水与死海裂谷的白垩系岩墙 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.7077$) 有关, 从而揭示了海相蒸发盐地层和海水之间的水-岩相互作用对海水锶同位素的影响机制。

我国海相碳酸盐的锶同位素研究主要集中在沉积领域, 如海平面变化和其他全球地质事件的研究和海相地层的年龄标定等 (如杨杰东等, 2001; 潘家华等, 2002; 黄思静等, 2002, 2004, 2005b, 2006e, 2006d; 胡作维等, 2007, 2008)。由于锶在白云石中分配系数对白云石锶含量的控制作用, 古代白云岩锶含量的变化范围较小 (黄思静等, 2006a), 但不同成因白云岩的锶同位素组成则具有较大的变化范围。四川盆地东北部三叠系飞仙关组白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值稍高于同期 (飞仙关期) 海水 (图 1.5), 说明飞仙关组碳酸盐岩的白云化时间晚于同期石灰岩 (围岩), 其成因可能与在时间上晚于同期石灰岩的蒸发海水有关, 这有待我们今后作更为深入的研究。

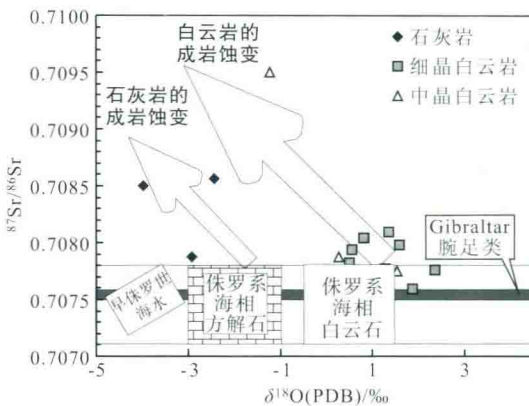


图 1.4 地中海西部侏罗系 Gibraltar 组石灰岩、细-中晶白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 投点图

(据 Qing 和 Rose, 2001)

显示白云岩、Gibraltar 组腕足类以及早侏罗世海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化范围的相对关系

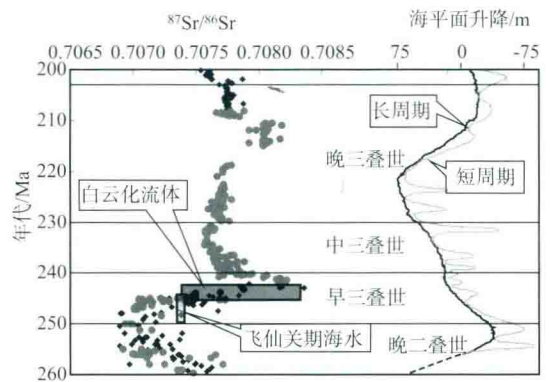


图 1.5 二叠纪末—三叠纪海水的锶同位素组成和演化趋势以及相应的海平面变化曲线

该图由黄思静等 (2006e) 做出, 锶同位素数据来源于 Veizer 等 (1999) 通过互联网提供的数据; 海平面变化曲线据 Haq 等 (1987)

1.3 今后的研究方向

在碳酸盐成岩作用今后的研究方向中,与烃类储层有关的碳酸盐的溶解作用、白云化作用和相应的储层质量预测,成岩过程的热力学、动力学研究和实验模拟,物质迁移和质量平衡计算,白云化作用的数值模拟,层序格架中碳酸盐的成岩作用,不同尺度范围流体流动的控制因素及其与成岩过程的关系都可能成为人们进一步关注的重点,这些领域在一定程度上互相叠置影响,并继续推动成岩作用研究的发展。尽管如此,我们仍然认为,碳酸盐岩石学是碳酸盐成岩作用研究最基础、最持久和最有生命力的领域,它贯穿于上述各领域中。

碳酸盐岩石学既是成岩作用研究的一个必不可少的领域,也是解决成岩作用各种问题最有效的方法,这使我们想起了一个地质工作者的话:一切答案都在岩石中(The answers are in the rocks)(Lynch, 1996),人们之所以这样说,是因为成岩作用实际上是沉积期后漫长地质时间中的水-岩相互作用,反演成岩流体是研究的核心。当然岩石学研究是广义的,我们尤其强调以下三方面:

(1) 构成岩石的矿物学研究。对成岩作用来说,从沉积期后各成岩阶段沉淀的自生矿物记录了成岩流体信息,流体的化学组成、温度、压力都可以从某些矿物的矿物学特征直接获得。当然,矿物中流体包裹体信息更是我们获取成岩流体信息的有效方法,高性能激光拉曼光谱仪的广泛使用使之成为现实,这里需要注意的和可能被人们忽略的是矿物的晶体化学习性,比如矿物(或相应岩石)中的铯含量同时是流体铯含量和铯在这种矿物中分配系数的函数,当然这还涉及与矿物形成有关的化学热力学和与结晶速度有关的化学动力学问题,甚至包括有关成岩反应的实验室再现。

(2) 岩石的结构研究。除了矿物的晶体形态、晶体大小和矿物共生关系等基本结构参数以外,自生矿物的先后占位关系和其沉淀相对时间的确定对成岩作用尤其重要,这也是成岩作用研究的难点之一,我们甚至可以有成岩矿物地层学这样的术语,问题的解决主要通过岩石结构研究来完成,只有在解决有关自生矿物相对时间之后,我们才可以结合现代分析测试技术中的激光取样、质谱分析、放射性元素和稳定同位素分析、微量元素分析来研究自生矿物的形成过程并最大程度地恢复成岩流体。

(3) 地球化学研究。相对常规的元素地球化学和同位素中的氧、碳、硫同位素已为人们熟知,近年来得到广泛应用的铯、钷、硼等同位素也都在碳酸盐成岩研究中显示出强大的生命力。一些同位素的综合研究可能更有价值,如铯、钷同位素具有显著不同的地球化学习性,两者的结合研究既可进行全球地质事件对比,也可用于地方性局部事件研究。另外,需要强调的是:地球化学研究必须纳入岩石学研究范畴,而不是独立的地球化学研究,同位素研究需要在矿物学研究、岩石结构研究和元素地球化学研究的基础上进行,才具有完整性和客观性。