

美国石油地质学家协会进修丛书

L. S. 兰德 著

白云化作用

石油工业出版社

23947

美国石油地质学家协会进修丛书 (二十四)

白云化作用

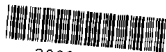
L.S. 兰德 著

冯增昭 译 朱爱国 校

5715/32



00317955



200203323

石油工业出版社

内 容 提 要

本书从白云石的晶体构造讲起, 概括地介绍了白云石以及其他碳酸盐矿物的相对稳定性和相互转化关系。此外, 作者又从水溶液平衡、稳定同位素、痕量元素的地球化学观点出发, 概述了白云石及其他碳酸盐矿物的形成及转化的条件和特征。在有关白云化作用的机理和模式方面, 兰德把当前最有代表性的学说或观点, 如原生沉淀作用、萨巴哈白云化作用、回流白云化作用、大气水混合白云化作用、埋藏白云化作用以及其他白云化作用等, 进行了介绍和评价。

Lynton S. Land

Dolomitization

Education Course Note Series*24

AAPG Bookstore

美国石油地质学家协会进修丛书(二十四)

白云化作用

L.S. 兰德 著

冯增昭 译 朱爱国 校

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

通县印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 1¹/₄印张 24千字 印1—4,000

1985年10月北京第1版 1985年10月北京第1次印刷

书号: 15037·2620 定价: 0.37元

目 录

一、白云岩.....	(1)
二、矿物学.....	(1)
三、水溶液平衡.....	(4)
四、稳定同位素地球化学.....	(6)
五、痕量元素地球化学.....	(7)
六、白云化作用机理.....	(7)
七、回 流.....	(8)
八、大气水混合作用.....	(10)
九、埋藏成岩作用.....	(11)
十、其他可能性.....	(12)
十一、结束语.....	(12)
参考文献.....	(13)

一、白云岩

可以这么说,到1982年为止,还没有一个白云化作用的模式能够圆满地解释所有古代白云化石灰岩。所有的模式都有缺点;而我们对这些白云化作用的过程以及它们与其他成岩作用(硅化作用、缝合作用、有机质成熟作用等)间的关系,了解得也是很不完全的。作者并不推崇某一模式或贬低其他一些模式,而是试图总结和评论已有的一些模式的基本内容和弱点。

下面,将先介绍白云石矿物学和地球化学的一些基本知识。这些知识对所有的模式都是有约束力的,但却是常常被人们忽视的。

二、矿物学

白云石是一个呈菱面体的碳酸盐矿物,其理想化学式是 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;在此化学式中,钙和镁都有其特定的位置。在这一理想的矿物中, CO_3 阴离子面与阳离子面相互交替,晶体的C轴垂直这些交替叠积的面;还有,钙离子面和镁离子面也是相互交替的(图1)。当然,也可

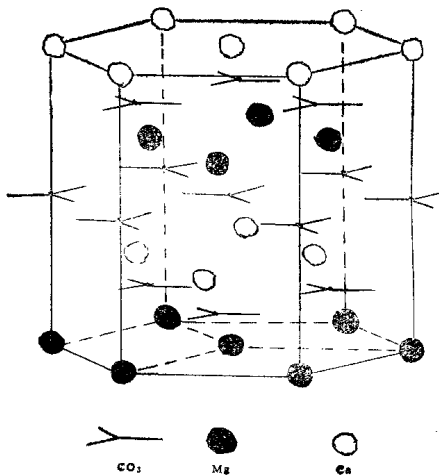


图1 白云石晶体构造图

表示阳离子面和阴离子(CO_3)面的交替,同时,钙离子面和镁离子面也是相互交替的

以假想一个成分相同的矿物 ($\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{CO}_3$), 其阳离子面均由相同数目的钙离子和镁离子构成。但这个矿物并不是白云石。阳离子的这种无序的排列将占据较大的体积, 因此它是不稳定的。

也许很奇怪, 上述两种化合物, 即理想的白云石和无序的Ca和Mg比值为1对1的碳酸盐, 在沉积岩中都很少见。理想的白云石很少组成古代的白云质沉积和现代沉积, 而完全无序的多像体更是如此。沉积岩中的白云石通常都是富钙的, 其化学成分大致变化在 $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.15}\text{Mg}_{0.85})(\text{CO}_3)_2$ 到理想的化学式之间; 在X-射线衍射图上, 其显示也不如理想的白云石。对于理想的白云石来说, 所有这些在自然界中出现的白云石都是欠稳定的, 它们都具有向更稳定的(更加化学计量的或更有序的)相转化的能力。

格拉夫和戈德史密斯(Graf and Goldsmith, 1956)把原白云石定义为单相的、呈菱面体的碳酸盐矿物。这种矿物与白云石成分稍有不同, 或不完全有序, 或二者兼有, 但它们在平衡条件下, 将向白云石转变。盖恩斯(Gaines, 1977)修正这一定义, 使它仅仅包括有序的

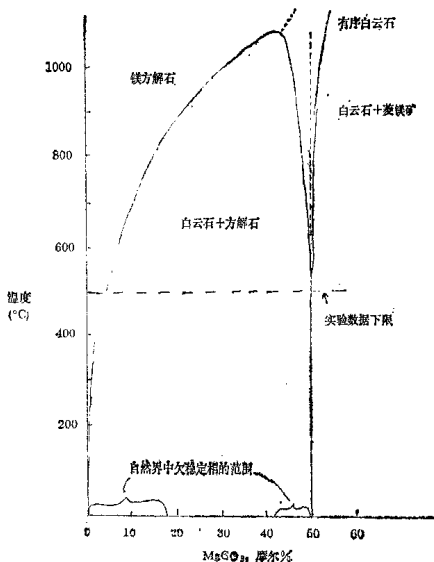


图2 CaCO_3 — MgCO_3 系统的稳定度关系

相。作者在1980年指出,这一术语应当停止使用,因为所有的沉积白云石都很少是盖恩斯定义的原白云石。最重要的并不是我们叫这些自然界的矿物什么名称,而是它们到底真正是什么。

把热液实验(Graf and Goldsmith, 1956; Goldsmith and Heard, 1961)推论到低温,可以表明在25°C时,方解石和白云石基本上都是理想的成分(图2)。换句话说,在25°C时,钙和镁的任何复碳酸盐晶体都不是纯白云石,与纯方解石和纯白云石的混合物相比,它们都是欠稳定或不稳定的。与理想的白云石和菱镁矿的混合物相比也是不够稳定的。在地球表面的相都属欠稳定的范围。不稳定的相仅仅作为一种过渡状态而存在。在白云石中,含有大于8%摩尔的过量钙的一些相还很少见。

里德(Reeder, 1981)曾指出,白云石的不同构造已由电子显微镜和电子衍射揭示出来了,它至少可分为三种类型。所有的构造都是有序的,虽然有序的程度有所不同并且难以定量化。

首先,全新世白云石是由几十或几百微米的、不规则的嵌晶组成的。在这些晶体中,结晶格架的“断层”和错位非常多。可以把它们看作是“微小晶体”的集合体;这些微小晶体的成分可能有变化,因此形成了很不连续的结晶格子。这就导致了許多不饱和的或变形的化学键以及x-射线衍射模型上的广泛的和较弱的反射。这种白云石还含有较多的痕量元素,特别是Sr(Behrens and Land, 1972)和Na(Land and Hoops, 1973)。定性资料表明,这些物质是极易溶解的。作者曾用醋酸慢慢地淋滤由这种白云石和文石组成的样品(如来自佛罗里达和巴哈马潮上壳的样品);结果是文石被选择性溶解,仅产生了很少白云石。用于同位素分析的CO₂气体,从全新世白云石放出的速度比从古代细晶白云石中的要快。所有证据都表明,全新世白云石是一种特殊的、极易溶的物质。它显然是一种欠稳定相,在近代岩石中很少见(未受改造的形式)。

第二种最常见的沉积白云石,是在透射电子显微镜和电子衍射下呈纹理状或条带状构造的白云石。里德(Reeder, 1981)曾把这种构造解释为,在几百个埃(Å)级别内,构造和成分的有节奏地交替(图3)。现在,认为这种白云石是由两种构造和成分略有不同的、平行于菱面体面的、紧密交互的纹层所组成。这种结构很像某种解体的产物,即在固体状态下,从一个均一的物体中分解出几百个埃(Å)大小的组分一样。这两种纹层的确切构造和成分还不清楚,只知其中的一种比另一种可能含镁更多些和稳定性更好些。这种类型的白云石显然是欠稳定的,但它并不能自发地继续变为稳定状态,因为它被固体状态下的扩散作用阻止了。溶解和再沉淀作用可促使

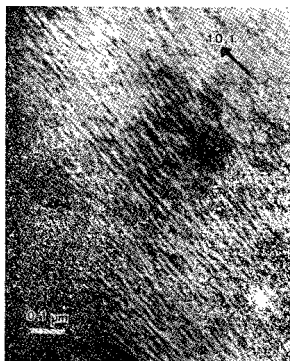


图8 始新世富钙白云石 $\text{Ca}_{1.12}\text{Mg}_{0.88}(\text{CO}_3)$ 的透射电子显微镜照片

对沉积白云石来说,这种明显的交替构造是很典型的。对于理想的化学计量的白云石来说,这种晶体是欠稳定的。照片为R. Reeder所提供。

继续稳定化作用。业已证明,富钙白云石比理想白云石溶解得快 (Busenberg and Plummer, 1982)。假若岩石中的孔隙流体变成能够溶解较不稳定的富钙层时,这种继续稳定化作用就向更加化学计量的白云石进行。在这种条件下,孔隙度将很容易地增大。

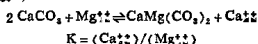
第三种白云石是在成分上近于理想的白云石。当用透射电子显微镜和电子衍射研究时,可看到它是均一的,并由大的和单一的组分组成。现在知道,这种白云石大都来自古代的、深埋的和变质的岩石中。

白云岩的成岩作用主要是欠稳定的白云岩相的稳定化,它与石灰岩相似,这一观点是比较新颖的。富钙的白云石具有形成更加化学计量成分的晶体,这是没有疑问的,但仍然还存在许多问题。什么类型的成岩环境促使这一作用进行?这一稳定化作用是很快就完成了呢,还是经历了几个阶段?在到达理想的状态之前,还需要什么样的相?还需要什么动力条件?这许多问题都需要通过实验或认真的矿物学的特定观察和分析来回答。

三、水溶液平衡

已经有一些证据用于确定沉积的和早期埋藏条件的、白云石的溶解度。这些数据被上述的矿物学变化复杂化了。所有的欠稳定相都比理想的白云石易溶,而且各种欠稳定的程度都可以发生。

数据来自两个方面:(1)高温实验;(2)自然界的白云石含水层。我们最感兴趣的是理想固体之间反应的平衡常数 K ,



或者是方解石和白云石在溶液中处于平衡状态时(这是一个因温度而变化的函数),其钙和镁的活动度的比率。与平衡溶液相比,富镁的溶液将引起方解石的白云化作用,而富钙的溶液将引起去白云化作用。

在大约300°C的热水溶液中,白云石很容易人工合成,其合成时间几天即可。在较低的温度下,如大约低于100°C,此合成反应仍可进行,但需要很长的实验时间。但是,在地表条件下,到现在为止,还没有人合成白云石(虽然在南斯拉夫亚德里亚海岸的达尔马提亚地区具备这一地表条件!参看Mansfield, 1980)。在300°C左右,实验数据都很正常。此时,对方解石和白云石的平衡溶液的Ca/Mg比率为15。总之,当温度增大时,白云石比方解石更难以溶解。在300°C时,Ca/Mg比率小于15的任何溶液,都可引起白云化作用(图4)!

在较低温度下,一些实验数据常相互矛盾,其原因可能是欠稳定的富钙相更易形成。动力学实验证明(Land, 1967):(1)在较高的Ca/Mg比率的溶液中,(2)在较低的溶液浓度中,(3)在较低的温度下,欠稳定的富钙白云石比理想的白云石更易形成。但欠稳定的富钙相较易溶,因此它和富镁的流体共存(Helgeson et al., 1978)。

许靖华(Hsu, 1963)、霍兰等(Holland et al, 1964)、巴恩斯和巴克(Barnes and Back, 1964)、以及兰米尔(Langmuir, 1971)都曾研究过自然界的白云岩含水层的Ca/Mg比。他们推断,当水体进入白云岩含水层并向下运动时,水溶液总会与白云石呈平衡状态。兰米尔的汇总资料见图4。罗森堡和霍兰(Rosenburg and Holland, 1964)的资料与兰米尔的低温资料相似,这并不是十分不合理的,假若你接受,罗森堡和霍兰的较低温热液资料点可以向富镁成分移动,因为不理想的更易溶的相形成了。低温和高温资料的相似性忽视了非理想

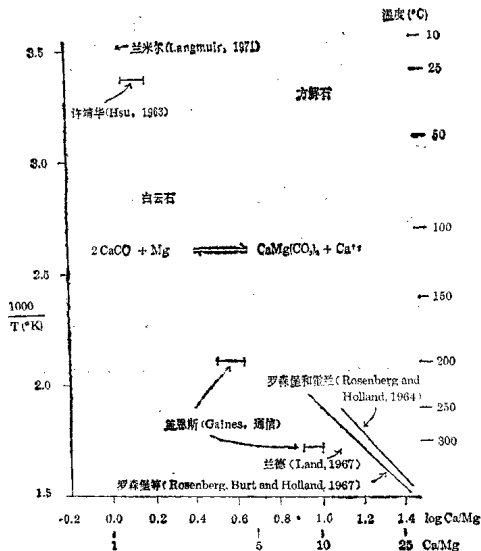


图4 方解石与白云石在水溶液中的平衡图解

溶液的影响，这一影响在罗森堡和霍兰所使用的咸水溶液中是很重要的。但是，在300°C，在2摩尔、1摩尔和0.5摩尔的溶液中，实验都有相似的结果；这表明受溶液浓度的影响并不大。帕克霍莫夫和基森(Pakhomov and Kisson, 1973)(见Carpenter, 1980)关于俄罗斯地台的咸地海水与温度的实验数据，也说明这两种资料是相似的。尽管他们不考虑岩石成分(方解石和白云石都不影响溶液成分)，得到的资料也不多，但他们的回归曲线仍与罗森堡和霍兰(Rosenburg and Holland)以及兰米尔(Langmuir)的资料基本一致；在进一步的实验工作(这些实验工作应包括白云石相的特征)进行之前，图4的资料仍是可以信赖的。这些资料，对海水以及镁消耗殆尽的地下咸水，都是适用的。

海水对白云石过饱和的最根本原因是成核作用的动力学问题以及生长成有序的晶体问题(Goldsmith, 1953)。海水的Ca/Mg摩尔比(0.19)显然不可能引起能够看得见的白云石化作用。降低海水的Ca/Mg摩尔比(比如说由于石膏的沉淀作用)，或者降低Ca/Mg比率的活动性，可以克服动力学的约束，最低限度可以达到富钙相的成核作用点并生成晶体性质差的富

钙相。海水的Ca/Mg比活动性为0.18(Berner, 1971), 通过 Mg^{++} 离子的去水化作用(Usdowski, 1968), 或者由于与 Mg^{++} 形成强离子对的组分的失去(例如 SO_4^{2-} , Baker and Kastner, 1981), 海水的Ca/Mg比活动性可以降低。这些因素并不改变图4的平衡关系, 它们仅提供动力学的“推动力”促使形成初始的相。这一早期形成的相在进一步的反应中可能是稳定的。

确定白云化作用的另一个变数是有机物质, 特别是溶解的有机酸。溶解的有机酸可以控制从溶液中沉淀出来的碳酸钙的类型。增加有机酸含量, 镁方解石比文石要更有利于沉淀(Kitano and Kanamori, 1966)。虽然藻类作用可以引起白云化作用(Gebelein, 1973), 但是这种“有机小妖精(Organic gremlin)”的作用却是既不能肯定也不能否定的。

四、稳定同位素地球化学

绝大多数的证据都支持这一论点, 即在沉积的或埋藏的成岩温度条件下, 沉积白云石与其共生的方解石相比, 大约富 O^{18} 3 到 4 PPT(Land, 1980)。少数证据表明, 白云石交代方解后, 其同位素成分不改变(Katz and Matthews, 1977)。许多古代白云岩都严重地贫 O^{18} , 这可用早期形成的相在埋藏过程中的稳定化作用来解释(图5)。组成沉积岩的白云石的同位素成分, 受最后的重结晶作用(稳定化作用)以及原先的矿物(文石、镁方解石、方解石、白云石)的化学性质的控制。在开放的水化学溶液中, 白云石很少均匀地重结晶, 也很难确切地记录重结晶作用的条件, 就像它几乎很难确切地保存原先矿物的化学性质一样。重结晶作用可能是

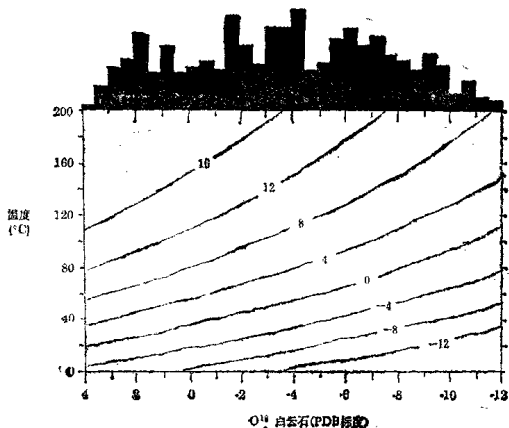


图5 白云石的氧同位素成分是温度和 δO^{18} 水(曲线)的函数

图顶部的柱状图是根据已刊的分析数据(Land, 1980)绘制的, 它表示白云石形成条件和稳定条件的广阔范围

不完全的，从而形成一个不均一的岩石。在这种岩石中，被交代的相可以“沾污”交代的相(Land, 1980)。现在，对成分略有差别的白云石的分析问题，仍然没有解决。

五、痕量元素地球化学

痕量元素分离作用被一些动力学因素复杂化了。在晶体中，痕量元素含量与其代换的常见元素含量的比(比如说 Sr/Ca)，取决于溶液中的各种元素的浓度比、温度、压力(通常被忽视了)以及其他变数如晶体生长速度。下列方程式中的分布系数 D 是许多变数的函数，而这些变数常常是难以确定的。

$$(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{晶体}} = D \cdot (\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{溶液}}$$

现代海洋的和超盐度的白云石含 Sr 量约600ppm(Behrens and Land, 1972)，但是古代白云石的含 Sr 量很少超过200ppm，即使它原来是超盐度成因的。虽然曾经假定痕量元素被低 Sr 的大气水冲洗走了(Land, 1973)，但对于所有的古代白云岩来说，也未必都是这样。

拜因和兰德(Bein and Land, 1982)曾研究过得克萨斯北部地下的三叠纪的圣安德烈斯白云岩。在那里，白云岩层与层状石盐和硬石膏互层。石盐和硬石膏具沉积构造，这表明它们是原生的，它们都含有痕量元素(石盐中有 Br ，硬石膏中有 Sr)，这表明它们是原生沉淀的。很清楚，这种薄层白云岩与原生的蒸发岩紧密共生或被其包围，这种白云岩不可能是从低 Sr 的大气水中形成的，也不可能受此大气水改造过。但是，这种白云岩的含 Sr 量亦小于200ppm。拜因和兰德假定，尽管这种成因的白云岩很像全新世的(原来含600ppm Sr)，但在埋藏过程中，它仍然会变为更加稳定的、更有序的构造，排出 Sr 并形成天青石。换句话说，至少有两个分布系数适用于这一情况，一个是关于原始相的形成，另一个是关于向更稳定的、更有序的、化学计量的相转化。

由于这些动力学的问题涉及到了其他的沉积相，如硬石膏(Kushnir, 1980)和石盐(Holser, 1979)，因此白云石的痕量元素的分析资料现在还没有多大实际价值。希望今后更进一步的实验工作能改进这一状况。

六、白云化作用机理

确切的岩类学证据表明，绝大部分的白云石都是交代原先的碳酸盐而形成的。这就是说，一个流体同时带人 Mg^{++} ，溶解原先的相，沉淀白云石，并带出 Ca^{++} 。当然，这一情况是十分复杂的，因为其他组分如痕量元素及其同位素(如 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$)、碳和氧同位素、 CO_2 等，也带人和带出了。由于白云石与原来的矿物(方解石、文石、或镁方解石)在成分上有相当大的差别，因此就需要相当大量的流体移动。平流流体流动一定可以完成绝大部分的交代作用，虽然扩散作用也可能在局部规模上起重要的作用。因此，白云化作用的模式基本上是水文学的。在讨论这些以前，我们也不应当完全无视“原生的”白云石。

交代作用是一个溶解沉淀过程，虽然它是在次显微镜级别上进行的。交代原先矿物的白云石是不折不扣的沉淀物，从这个意义上讲，它应是原生的，因为它是第一次出现的。但它却是占据了原先的固体相的空间，仅仅从这个意义上讲，它才不是原生的。“原生白云石”通常这么定义：从溶液中成核为晶体并像原生沉积物那样堆积下来，或者以胶结物形式沉淀在大孔隙中，因此在它们生长过程中仅仅占据了流体的空间。含有孔隙充填的白云石胶结物的白云化岩石，毫无疑问包含一部分原生白云石，白云化岩石常常很不均一，因为它常含有几个世代的白

云石。

原生白云石微晶岩可能并不是通常想的那么不常见。得克萨斯的巴芬湾提供了实例。在全新世早期的潮下纹理状陆源泥中,有厚达4厘米的、相当纯的横向扩展的白云石岩层。在海湾层序上部的岩芯中,即在海底以下约7米层序中,纹理非常好,这种纹理表示文石(和少量的镁方解石)沉淀作用时期与风暴(常常是飓风)后的陆源物质沉积时期的交替。这个海湾,除在飓风之后,都是超盐度的,因此,超盐度时期的化学沉淀作用和与径流伴生的陆源物质的沉积作用的交替,就是纹理生成的原因,而超盐度环境使这一纹理构造得以保存下来。这一层序的中部,即在海底以下7~13米的岩层,在大约 3500 ± 1000 年前,形成于大约5米深的水中(Behrens, 1974)。除白云岩岩层以外,在结构上都非 常相似。在白云岩岩层中,陆源物质非常少,这就排除了任何类型的混合作用模式,因为淡水必将提供陆源物。这一渗透性很差的沉积物的孔隙水有均匀的氯含量(36ppt)Ca/Mg摩尔比(0.15)以及 δO^{18} (+2 ppt),这与巴芬湾的正常夏季的水十分相似。在此沉积物的孔隙中,仅有少量的石膏,但却无石膏层出现。显然,在埋藏之后,不可能形成4厘米厚的白云石微晶岩,因为其孔隙水并没有失去大量的镁。这些岩层一定是在海底形成的,既可以是原生沉淀的,也可以是在被陆源物质埋藏之前完全交代原先的矿物(镁方解石?)而形成的。虽然早期的巴芬湾已被充填,其(成层的?)底部水中的硫酸盐还原作用可能降低了水体的Ca/Mg比(Baker and Kastner, 1980),但仍不能排除白云石为原生沉淀的可能性。这一原生白云石微晶岩的重要性不应忽视。

现在,有三个流行的白云化作用的水文学模式。这些模式都需要一个潜势去驱动流体通过岩石,亦需要一个“取之不尽用之不竭的”镁来源。下面的计算可表明所需要的流体和镁的数量。

假定一个典型的碳酸盐沉积物将被白云化。此沉积物含大约6.3%摩尔的 $MgCO_3$ (Land, 1973, 表2)及大约40%的孔隙。假定海水是白云化的营力。一立方米含:(1)400升海水 $\times 1.025$ 千克水/升 $= 4.1 \times 10^3$ 千克海水;(2)600000立方厘米的石灰岩含:

570885厘米³ $CaCO_3$ 或 1.545×10^6 摩尔 $CaCO_3$ (36.94厘米³/摩尔)

29115厘米³ $MgCO_3$ 或 1.039×10^5 摩尔 $MgCO_3$ (28.02厘米³/摩尔)。4.1 $\times 10^3$ 千克的海水含4.26摩尔 Ca^{++} 和22.1摩尔 Mg^{++} 。假如此沉积物与水反应到达平衡状态(方解石+白云石+Ca/Mg比为1的溶液,图4),则其间隙水可提供8.92摩尔镁,则此岩石可含6.7%的理想成分的白云石。99%的白云石的镁来自镁方解石,不到1%的镁来自此间隙水。要使其余的 $CaCO_3$ 都完全白云化,则必须增加7 $\times 10^5$ 摩尔镁。每个孔隙体积的“新”海水可以提供8.92摩尔镁用于白云化作用;在Ca/Mg比增大到大约为1时(图4),方解石+白云石到达平衡状态,此时的水才能提供镁。因此,完全白云化1立方米的沉积物需要807孔隙体积的海水。假如海水被大气水稀释10倍(比如说在混合带中),则需要8.1 $\times 10^5$ 孔隙体积的水。假如海水含Mg约 8×10^4 和Ca约 8×10^4 摩尔/千克(典型的卤水已经沉淀出石膏并蒸发至石盐饱和点),那么仅仅44孔隙体积水就够了。假如溶液未达到方解石+白云石的平衡状态(Mg/Ca比未降到1),或者卤水未达到石盐饱和度,那么就相应地需要更多一些的孔隙流体。假如白云石胶结作用发生了,孔隙减小了,则需要更多的流体运动。

七、回 流

亚当斯和罗兹(Adams and Rhodes, 1960)把回流定义为:“泻湖中的超盐度卤水最

后将变得很重，从而可以慢慢向下渗入泻湖底部的略具渗透性的碳酸盐中，并代换其中的原生水”。全新世萨巴哈(Sabkha)的研究表明，仅仅由于流体密度的增加和在正常的水头压力下而引起向下运动的水的势能数量，可能不如由于风暴把水带到萨巴哈表面而增高的水头压力那么重要。

许靖华等(Hsu and Siegenthaler, 1964)曾总结过有关萨巴哈水文学的不同观点。假想有一个萨巴哈，沿其走向可延伸很远，水在其中的运动方向是受到限制的。在萨巴哈的任何地点，水都是既可以向上运动也可以向下运动，既可以向陆地方向运动也可以向海方向运动(图6)。一般都这么认为，在萨巴哈的边缘，有一个取之不尽的镁的来源即海水。在没有下伏的含水层的影响时，只有两个作用能把海水向陆地地方运移，即风暴作用和蒸发作用。假如萨巴哈的陆地部分由于下沉作用、压实作用或风蚀作用，下降至海平面以下，蒸发作用就可以降低地下水面。未遭受蒸发的海水，由于某种障碍如砂坝或距离过长，不致泛滥至萨巴哈的下陷地区。这样，就引起快速的蒸发作用和相应的蒸发矿物对盆地的充填作用，特别是由于水头压力减小而流入停止流动时。能产生1立方米石膏的水可以完全白云化1立方米的碳酸盐沉积物。蒸发作用(同时也使地下水面降低的作用)，也可能再加上毛细管的向上吸水的作用，充其量也是暂时的条件，它必将自我限制。但是，风暴作用可以持续不断地把水运移到萨巴哈上。在萨巴哈上，由于水位的提高，再加上其密度的增大，水可以继续蒸发，也可以向海方向流动。这就是现代萨巴哈中的占统治地位的机理(McKenzie, Hsu, and Schneider, 1980; Amdurur and Land, 1982)。在波斯湾南岸的阿拉伯联合酋长国沿岸地区，白云化作用仅仅发生在风暴作用侵袭淹没的地带，而白云石含量也与风暴侵袭的频率有关(Patterson and Kinsman, 1982)。

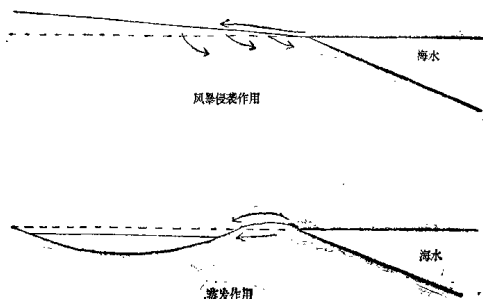


图6 萨巴哈水文学的两个模式

假定海平面是水文学的基准面，海水同时又是镁的来源。风暴作用使海水进入萨巴哈，提高了它的水头压力，从而使萨巴哈中的水返回大海，此即回流。蒸发作用并使盆地水位降低的作用只能是短暂的，因为下陷盆地将很快地被盐类充填起来。

卤水的发展可以沉淀出大量的石膏。例如，用前述的图，44孔隙体积的饱和石盐的卤水可以白云化1立方米沉积物。从海水中沉淀出大约1立方米的石膏，其产生的卤水可以白云化1立方米的沉积物，即导致石膏和白云石的体积比为1:1。

回流机理的优点是快和少。快，即白云石形成速度较快，这已为全新世研究证明了，少，即需要的富镁水的体积较少(Sears and Lucia, 1980)。在蒸发环境中，这一机理显然是主要的。在没有蒸发岩的地方，这一模式就有点问题了。在蒸发浓缩之前，表皮微晶灰岩的形成可有效地移去钙，这对 CaSO_4 的沉淀是不利的(Amdurer and Land, 1982)。另外还不十分清楚回流是否能在广大的区域中进行。仅仅由密度差引起的少量流体潜势，显然不能驱动水长距离地穿过低渗透性的沉积物。抬高水头压力是需要的。除了风暴作用之外，局部机理(比如说局限海的蒸发作用)或者萨巴哈大规模地周期性地被淹没，也许能完成这一回流作用。

八、大气水混合作用

为了解释无蒸发岩的白云岩序列，大气水(抬高了水位，从而提供了驱动力)与海水(提供镁)的混合作用就被提出来了(Hanshaw, Back, and Deike, 1971; Land, 1973)。从地球化学观点考虑(图7)(Plummer, 1975)，此机理似乎是有道理的，尽管这种白云化作用需要很长的时间(Sears and Lucia, 1980)。显然全新世的混合带白云岩(大都胶结了!)的实例还在继续发现，但主要的问题仍是这种白云岩不怎么常见，因为海水与大气水的混合作用是在全世界范围中普遍存在的。这个模式显然需要一个比较稳定的水文学背景，提供充分的持续的大气水，长时期地与海水混合，从而促使白云化作用的进行。由于离子强度降低了，混合水的Ca/Mg比也降低了，因此这在动力学上是没有什么问题的。在亚热带境环中，比如说当潮坪向前推进后所形成的广阔的地区，这一现象可能没有多大问题。但是，在干旱地

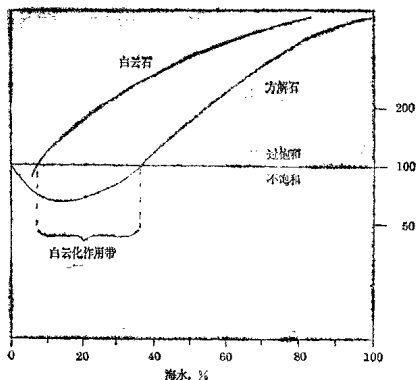


图7 海水与大气地下水的混合溶液对白云石及方解石的饱和作用图解。大气地下水的 $\text{P}_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$ 大气压(据Plummer, 1975)

区,这一模式很难应用,除非在广大的滨岸平原上,在那里蒸发岩被活动的地下循环水抑制了,从而具备混合地带的条件。

大陆水的蒸发浓缩作用可以解释干盐湖型的白云石,也包括考龙泻湖这一实例(Von der Borch, Lock and Schwebel, 1975)。

九、埋藏成岩作用

白云石可以成为直接沉淀的后期胶结物,这已为砂岩的埋藏成岩作用的研究资料明确地证实了(Boles, 1978; Land and Dutton, 1978)。这种白云石常含 Fe^{2+} ,甚至在成分上可以是铁白云石,这反应在陆源沉积系统中常有大量的 Fe^{2+} 。在沉积盆地中,页岩可以是成岩作用中的几乎所有组分的物质来源,但是仍不能肯定它是镁的来源。绿泥石在页岩中的沉淀作用可以局部地富集镁。含盐的地层水十分贫镁,常常达到方解石—白云石的平衡条件(Palkhomov and Kissin, 1973)。从这种平衡条件的水中供应大量的镁,当然需要巨大体积的水,尤其是在渗透性较差的岩石中。另外,图4表明,起初对方解石和白云石处于平衡条件的水向上运动并变冷时,它就变得对白云石不饱和了,它就可能溶解白云石或发生去白云化作用。这一地下反应已为兰德和普里斯宾多夫斯基(Land and Prezbindowski, 1981)和布德(Budai, 1981)研究过。

因此,在现在,用这一机理还难以解释大量的交代成因的白云岩,因为没有大量的镁的来源。运移在盆地中的镁并不产生新的白云石,是完全可能的;但在这种情况下,新的交代白云石或胶结物,一定会被盆地内某地的新的去白云化作用或次生孔隙的生成所平衡。在埋藏以后,钙、镁以及溶解碳酸盐的流动性是绝对不能忽视的。在埋藏过程中,页岩将很快地“去方解石化”(Hower et al., 1976),从而为新的碳酸盐相提供出了一个大量的物质来源。但是,在这一作用过程中,由于钙的损失量至少是镁的6倍,因此方解石比白云石损失得更多。砂岩的成岩作用涉及大量的碳酸盐,它既有沉淀作用也有移去作用(从而形成次生孔隙)。砂岩可以被碳酸盐胶结、去胶结以及再胶结(Milliken et al., 1982),而碳酸盐岩也可能经历相似的复杂的历史。在碳酸盐岩中,有后期的次生孔隙(Moore and Druckman, 1981)。深埋的碳酸盐岩中的一些结构可能是方解石选择溶解的结果,所遗留下的白云质组分像“不溶残余物”一样(Wanless, 1979)。

把白云化作用—去白云化作用(受溶液Ca/Mg比的控制)与胶结作用—次生孔隙生成作用(受溶液的酸度控制)区分开,是十分重要的。白云化作用很难保存 CO_3^{2-} (Weyl, 1960; Degens and Epstein, 1964)。具低Ca/Mg比和能白云化的溶液,既可以引起纯粹的胶结作用,也可以引起纯粹的溶解作用,这决定于穿过岩石的溶液中的碳酸盐含量的变化。增加 CO_2 (由于有机质的成熟作用)可以引起纯粹的溶解作用,而减少 CO_2 (CO_2 进入附近的碳酸盐含量较低的地层)则引起纯粹的沉淀作用。因此,白云化作用既可以导致孔隙的降低(由于胶结作用和(或)与重结晶作用伴生的压实作用),也可以导致孔隙的增大(次生孔隙的形成)。对于去白云化作用,也是如此。

具有晶间孔隙的白云岩储集岩可能是欠稳定的富钙相的重结晶作用(由富 CO_2 的具溶蚀性的溶液而引起)而产生的。欠稳定相的一些或全部的较富钙的部分(较易溶的)可能溶入溶液,而新增加的白云石也可能被溶解掉。较难溶的组分则重结晶,其晶间孔隙是由于富钙部分的溶失而引起的。在一定意义上讲,这可能是“自己形成储集岩”,即在白云石的重结晶作用过

程中, CO_2 的演化作用可以创造出储集岩。

十、其他可能性

应当注意, 在我们的白云化研究领域, 可能太现实主义了。在二十五年以前, 我们还认为基本上不存在全新世白云石(Fairbridge, 1957)。全新世白云化作用的每一个发现都曾立刻引起过分的反应和赶浪头式的跃进。

有一个很引人入胜的可能性现在已得到相当大的支持, 即“将今论古原则并不怎么灵验, 因为海水性质已经变化了”。在碳酸盐岩中, 白云岩的百分含量随地质时间的增加而增加, 这应归于时间愈长白云化作用进行得愈有效(暂且不管镁的来源问题)(Chilingar, 1956)。海水成分的变化将导致过去的白云化作用成倍地“容易”; 这一点, 现在还不能解释。塔克(Tucker, 1982)近来曾提出一个前寒武纪的细粒亮晶白云岩, 其细粒和亮晶都是白云石。含盐度、 Ca/Mg 比、 SO_4^{2-} 浓度以及 P_{CO_2} 的变化, 都有关系(Sandburg, 1975; Baker and Kastner, 1981; Mackenzie and Pigott, 1981)。这些组分协调一致的变化可能特别有效果, 最终可能与地壳变动的旋回有关系。

十一、结 束 语

没有万能的灵丹妙药。每一出“戏”都有其特长, 但同时还有其他许多剧本在演出。现代“戏”现在开始遇到挑战了, 假若海水和(或)沉积物的成分随时间而演化的话。回流作用可以解释许多与蒸发岩有关的白云岩的最初形成作用, 但是这种在超盐度环境中形成的不大有次序的相, 在古代岩石中却找不到; 重结晶作用一定发生过。混合带白云化作用可以把早期的超盐度相提高到更稳定的相, 但这也不一定是必须的, 因为在卤水中也可以发生“等化学”的重结晶作用。假若时间够长和混合充分的话, 混合带可以产生白云石胶结物和新的交代相。埋藏成岩作用可以生成白云石胶结物(通常是含低铁的), 可使原先形成的欠稳定相重结晶, 可以移动原先形成的白云石的位置。重结晶作用可以发生在基本上封闭的化学系统中, 也可以发生在部分开放的系统中。后者可以引起白云岩化学成分的变化以及从岩层序列中选择性的失去方解石或白云石。

少数碳酸盐岩是白云化的或未白云化的, 在其原来沉积以后一直不发生变化。大多数都是一个或若干个形成作用的产物, 并且至少经历过一个稳定化作用(重结晶作用)。

参 考 文 献

- Adams, J. E. and M. L. Rhodes, 1960, Dolomitization by seepage refluxion: AAPG Bull., v. 44, p. 1912-1920.
- Amidurer, M. and L. S. Land, 1982, Geochemistry, hydrology and mineralogy of the sand bulge area, Laguna Madre flats, South Texas: Jour. Sed. Petrology, v. p.
- Baker, P. A. and M. Kastner, 1981, Constraints on the formation of sedimentary dolomite: Science, v. 213, p. 214-216.
- Barnes, I. and W. Back, 1964, Dolomite solubility in groundwater: U. S. Geol. Survey Prof. Paper 475-D, p. 179-180.
- Behrens, E. W., 1974, Holocene sea level rise effect on the development of an estuarine carbonate depositional environment: Memoires de l'Institut de Geologie du Bassin d'Aquitaine, No. 7, p. 337-341.
- and L. S. Land, 1972, Subtidal Holocene dolomite, Baffin Bay, Texas: Jour. Sed. Petrology, v. 42, p. 155-161.
- Bein, A. and L. S. Land, 1982, San Andres carbonates in the Texas panhandle; sedimentation and diagenesis associated with magnesium-calcium-chloride brines: Austin, Texas, Univ. of Texas, Bureau of Econ. Geology, Rept. of Invest., No. 121, 48 p.
- Berner, R. A., 1971, Principles of chemical sedimentology: McGraw-Hill, 240 p.
- Boles, J. R., 1978, Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas: Contrib. Mineralogy and Petrology, v. 68, p. 13-22.
- Budai, J. M., 1981, Subsurface dedolomitization of the Madison limestone, Wyoming: Geol. Soc. America Abs. with Programs, p. 419.
- Busenberg, E. and L. N. Plummer, 1982, The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm Pco₂: Am. Jour. Sci., v. 282, p. 45-78.
- Carpenter, A. B., 1980, The chemistry of dolomite formation I; the stability of dolomite, in D. H. Zenger, J. B. Dunham, and R. L. Ethington, eds., Concepts and models of dolomitization: SEPM Spec. Pub. No. 28, p. 111-121.
- Chilingar, G. V., 1956, Relationship between Ca/Mg ratio and geologic age: AAPG Bull., v. 40, p. 2256-2266.
- Degens, E. T. and S. Epstein, 1964, Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments: Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 28, p. 23-44.
- Fairbridge, R. W., 1957, The dolomite question, in R. J. LeBlanc and J. G. Breeding, eds., Regional aspects of carbonate deposition: SEPM Spec. Pub. No. 5, p. 125-178.
- Gaines, A. M., 1977, Protodolomite redefined: Jour. Sed. Petrology, v. 47, p. 543-546.
- , 1978, Reply, protodolomite redefined: Jour. Sed. Petrology, v. 48, p. 1009-1011.
- Gebelein, C. D., 1973, Algal origin of dolomite laminations in stromatolitic limestone: Jour. Sed. Petrology, v. 43, p. 603-613.
- Goldsmith, Jr., 1953, A "simplicity principle" and its relation to "ease" of crystallization: Jour. Geology, v. 62, p. 439-451.
- and H. C. Heard, 1961, Subsolidus phase relations in the system CaCO₃-MgCO₃: Jour. Geology, v. 69, p. 45-74.