

《沉积地球化学应用》讲座(四)

《沉积地球化学应用》讲座编写组

第四讲 稳定同位素在白云岩研究中的应用

白云石这种特殊矿物不论其矿物性质还是经济价值早已引人注目。白云岩是重要的油气储集层以及许多Pb—Zn等金属的容矿岩石。然而关于白云石的成因，一直是地质学界长期争论的问题。由于人们在现代化沉积环境中未能发现大量白云石的沉积，在低温下亦未能合成白云石，所以不能将今论古地对自然界中大多数白云岩（高温条件下形成的白云岩除外）沉淀期间的物化条件进行解释，只是对特定白云岩成因提出了若干种推断，即模式，如蒸发泵模式、回流模式、库龙模式、自调整模式、混合水模式、压实模式等等。归纳起来“白云石问题”包括：1) 白云石的形成方式（原生沉积还是次生交代）；2) 白云化机理（白云化流体的来源，驱动力和镁的供给）；3) 白云化时间。近十几年来，沉积地球化学的崛起，白云石稳定同位素研究的广泛开展，为探索 and 解决“白云石问题”向前迈进了一大步，为白云化机理的解释提供了更多的证据。现就近年来国内外有关白云石稳定同位素研究的一些资料综合于下：

一、白云石的矿物学特征

白云石如同斜长石一样是一种复杂的矿物，按结构和成分不同可分为完全有序、化学配比的理想白云石，低有序，化学配比或非化学配比的白云石，无序的，化学配比或非化学配比的白云石三大类。自然界和人工合成的白云石属后两类，其化学式为 $[\text{Ca}_{0.92} \text{Mg}_{0.08}] [\text{Mg}_{0.92} \text{Ca}_{0.08}] [\text{CO}_3]_2$ (Reader, Wark, 1983)。大多数情况下，白云石是富钙的，即分子式为 $[\text{Ca}_{1.00}] [\text{Mg}_{0.96} \text{Ca}_{0.04}] [\text{CO}_3]_2$ (Reader, 1983)。近年来，也有不少国内外学者报道了富镁的白云石，Mg多于Ca约2—3mol% (R.W. Botz, 1984; 刘效曾, 1986)。

实验和自然规律表明，与文石和方解石相比，白云石在大多数天然溶液中是较稳定的，这些天然溶液大部分是受到埋藏作用和暴露作用改造的大气水—海水的混合水。另一方面，不同类型的白云石其稳定性不相同。一般地，随着地质时间的增加，不稳定的原白云石（无序白云石）、低有序白云石大都会向高有序的白云石转变。Land (1985) 通过对不同类型

白云石晶体结构的研究认为,所有的沉积白云石,由于无序或成分不符合理想配比,都是准稳定的。除原白云石外,在现代沉积环境中未发现白云石沉积,故有些学者认为,大多数白云石实际上是一种成岩矿物。由此可见,白云石稳定同位素的研究,归根到底是成岩作用研究的一个方面。

二、白云石的稳定同位素特征

整个地质历史中,从太古代到现代,白云石的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值逐渐增加,平均从约-15%增至0%附近。白云石的 ^{18}O 含量与同时代方解石相比,有的略高,有的相当,有的甚至比共生的方解石尚低(Bosch和Hoefs, 1972)。元古代的白云石 ^{18}O 含量平均比同时代灰岩重5%,显生代大多数白云石的 ^{18}O 含量都在石灰岩的范围内(Veizer等, 1976)。

理论上,在沉积温度条件下,处于同位素平衡的白云石和方解石中,白云石比方解石富 ^{18}O 为4-7%(Epstein, Graf和Clayton, 1966)。Land(1980)认为:25℃时 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{白云石-方解石}}$ 的平衡值很可能是 $3 \pm 1\%$ 。Mckenzie (1981)则认为天然产出的白云石,方解石混物的 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{白云石-方解石}}$ 是3.2%。对于共生的白云石和方解石具有相同的氧同位素组成,有两种解释。Degans和Epstein (1964)解释为方解石在固态下通过阳离子交换形成白云石,没有改变原来的同位素组成;另一解释则是共生的白云石和方解石未达到同位素交换平衡(Northrup和Clayton, 1966、O'Neil和Epstein, 1966)或是认为白云石开始是以无序白云石沉积,因此它们的氧同位素组成受很低的白云石-水分馏作用控制(Fritz和Smith 1970、Matthews和Katz, 1977)。

由于在25℃条件下,还未能合成白云石,因此目前还不能直接测定沉积温度下白云石和水之间的平衡氧同位素分馏。有关白云石同位素组成、温度以及水溶液同位素组成之间的关系,是从高温条件下实验并外推到低温而获得的。常用的几个关系式如下:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{白云石-水}} = 3.2 \times 10^6 T^{-2} - 1.50 \quad (\text{Northrup和Clayton, 1966})$$

$$= 3.34 \times 10^6 T^{-2} - 3.34 \quad (\text{O'Neil和Epstein, 1966})$$

$$= 3.23 \times 10^6 T^{-2} - 3.29 \quad (\text{Sheparol和Schwarcz, 1970})$$

$$= 2.78 \times 10^6 T^{-2} + 0.11 \quad (\text{Fritz和Smith, 1970})$$

所有方程在图1 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = 0\%$ 中表示出,根据曲线外推得到25℃时 $\Delta_{\text{白云石-方解石}}$ 约3%—6%,与天然样品(大多数是全新世) $\Delta_{\text{白云石-方解石}}$ 值(+2—+4%)比较符合。图2所示已发表的台地白云石同位素组成分析值与温度的关系,等值线为水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 。从图中可知,较贫 $\delta^{18}\text{O}$ 的白云石一般是形成于较海水贫 ^{18}O 的水体,或是形成于温度升高的条件下。

归纳起来,白云石的稳定同位素组成及变化受以下几个因素控制:1) 温度,温度越高,同位素交换反应越快,由于反应中轻氧同位素比较活泼,优先进入晶体,故温度升高条件下形成的白云石富 ^{16}O 。白云石形成过程中,温度的影响反映在气候、埋深(地热增温),热事件、热卤水活动等方面。2) 溶液性质(盐度、阳离子等),溶液的盐度越高,所形成的白云石较富重同位素;溶液中如含有较多异性阳离子,交换速度比含有相同阳离子的溶液要高。

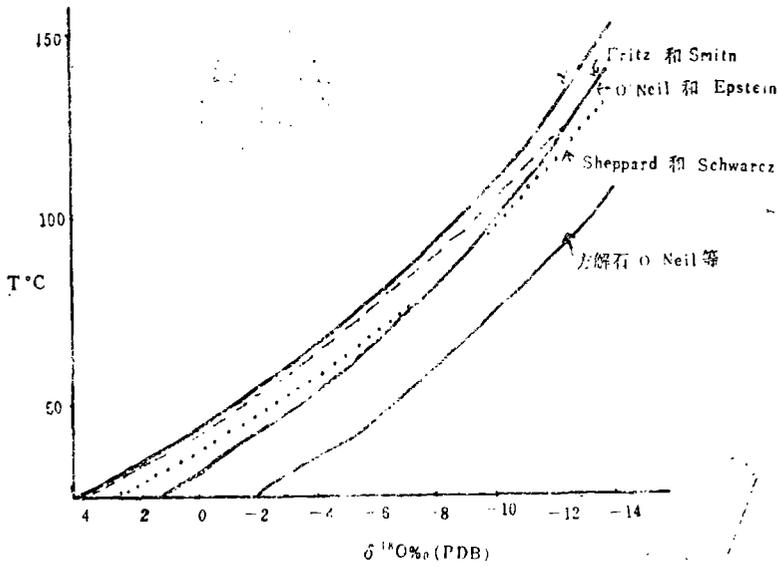


图1 白云石-水分馏随温度变化曲线

$\delta^{18}O_{\text{水}} = 0\text{‰}$ 。图中给出O'Neil (1969) 适用于方解石的分馏方程曲线 (据 Land, 1983)

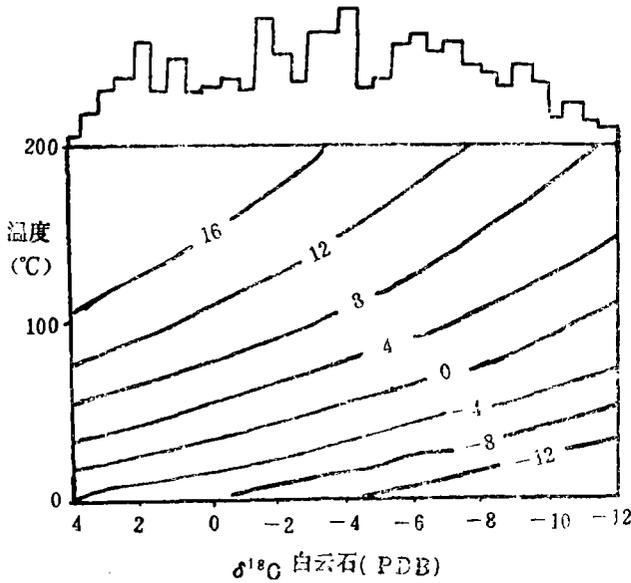


图2 不同 $\delta^{18}O_{\text{水}}$ 值下, $\delta^{18}O_{\text{白云石}}$ 随温度变化曲线

采用 $10^3 \ln \alpha_{\text{白云石-水}} = 3.2 \times 10^6 T^{-2} - 3.3$ 。形成于大气水或受到水或温度升高条件影响环境的白云石, 较贫 $-2\text{‰ }^{18}O$

三、稳定同位素在白云石研究中的应用

利用稳定同位素研究白云石是一个十分复杂的课题。一方面对在低温条件下 $\delta^{18}O_{\text{水}}$ 和 $\delta^{18}O_{\text{白云石}}$ 的关系了解甚少; 另一方面沉积物或沉积岩在白云化初期, 是处于近于开放的体系。此外, 多数白云化岩石、经历了一次或多次重结晶作用, 这些都使得研究复杂化。尽管如此, 白云石稳定同位素可以判断白云石的成因类型, 流体的性质, 形成的大致温度或埋深, 以及白云化时间。

(一) 判定成岩环境

白云石的形成环境相当广泛，既有潮坪环境，也有深海；白云石既见于超咸水环境中，也见于海水和大气水混合的环境中；既有早成岩白云石，也有晚期成岩的白云石。但是，由于不同环境的地球化学特征不同，所以形成的白云石同位素组成特点也就不同。

1、近地表早成岩白云石的同位素特征

近代实例研究表明，与强烈蒸发作用或海相超盐环境有关的全新世白云石，比它所交代的矿物较富 $\delta^{18}O$ ，如波斯湾、巴芬湾等早成岩期交代正常海相碳酸钙沉积物的白云石即如此。海水在蒸发过程中 $\delta^{18}O$ 增高。在溶解一再沉淀过程中，与富 ^{18}O 的盐水平衡的白云石 $\delta^{18}O$ 约为+4%。(PDB) (Land, 1985)。 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值则相当集中，具有低的弥散度。

在淡水—海水混合带内，由于富轻同位素的淡水加入，并带入富 ^{12}C 的陆生有机碳，使得混合水和 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值明显降低。不同地区，因淡水注入量不同白云石 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值有差异。此外，淡水补给的变化，以及离海岸远近等因素，使得混合带 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 不仅较贫，且变化为范围大， $\delta^{18}O$ 为-5—+5‰， $\delta^{13}C$ -10—+3‰(PDB) (据 W.C.Ward 等, 1985)。图3表示不同环境形成的白云石同位素组成。

2、埋藏环境白云石同位素特征

由于碳同位素本身就能反映出碳的来源，且自寒武纪以来大洋中的碳同位素组成一直比较稳定，受成岩作用的影响较小，因此在白云石研究中碳同位素被广泛应用。Claypool和Kaplan(1974通过实际测定DSDP钻孔孔隙水的碳同位素组成与深度关系发现(图4)，随着埋藏深度增加， $\delta^{13}C$ 值与埋藏深度的关系图

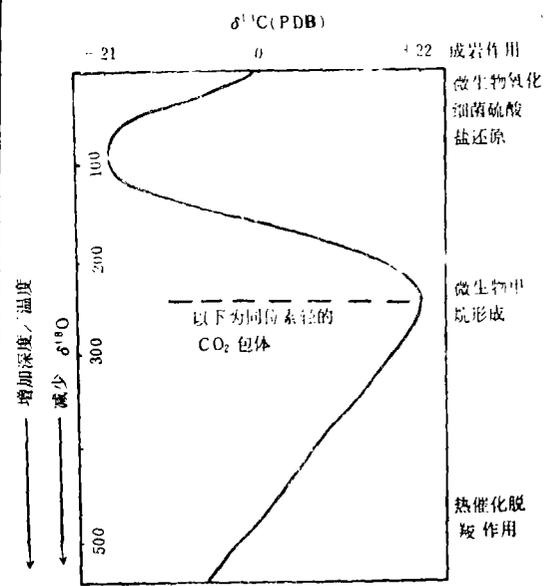
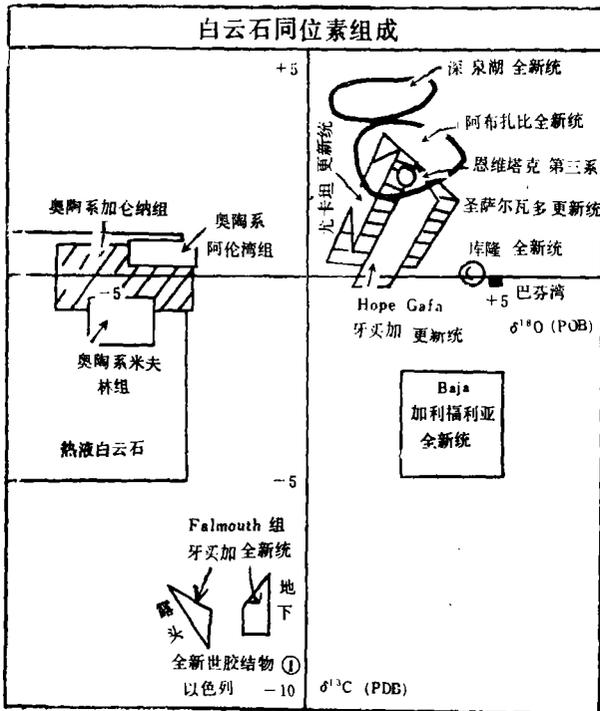


图4 深海沉积物孔隙水的 $\delta^{13}C$ 值与埋藏深度的关系图

图3 某些白云石氧、碳同位素

(据W.C.Ward, 1985; Land, McKenzie, 1981等)

深增加, $\delta^{13}\text{C}$ 值呈有规律的变化。这种变化由于埋深增大, 沉积物中的有机物不断地受到细菌的分解而造成的。沉积物被埋藏以后, 随着埋深增加, 有机质含量发生变化, 同时碳酸盐矿物开始出现, 通常形成白云石结核及白云石薄层。J. Hennessy (1985) 研究加利福尼亚 Monterey 组成岩白云石结核的同位素组成发现, 先形成的白云石结核 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 33‰ (SMOW) + 0.872‰ (PDB), 后形成白云石结核 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 30‰ (SMOW), 后者形成的温度较前者高 $12\text{--}13\text{°C}$ (图5)。这两种白云石结核不同的同位素组成反映了其形成环境有重大差异。结合图4就不难看出, 先形成的白云石, 其碳来源于甲烷形成期, 由微生物还原 CO_2 或

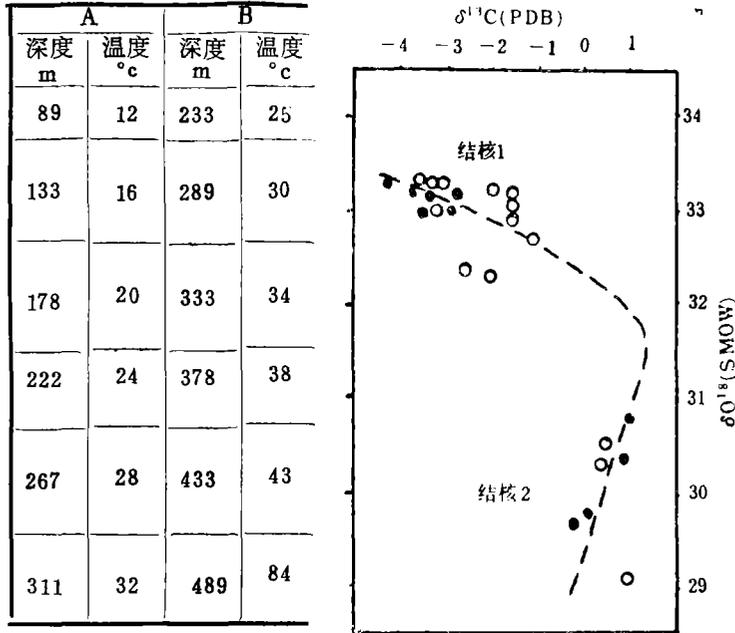


图5 Monterey组白云石结核的同位素组成与深度、温度关系图(J. Hennessy, 1985)

醋酸盐的发酵作用; 后形成的白云石, 其碳是由热催化脱羧作用产生的 CO_2 提供的, 说明它是在更深埋藏环境中形成的。

埋藏成岩时期间, 由于温度升高、压实及重结晶作用强烈, 所生成的白云石明显富 ^{16}O , $\delta^{18}\text{O}$ 约 $-7\text{--}-12.5\text{‰}$ (Fritz等, 1970), 并随深增加逐渐减小。

鞍状白云石是一种与矿化作用、构造活动及热液活动密切相关的矿物。由于形成于较高温下 (100°C 左右), 故贫 ^{18}O , $\delta^{18}\text{O}$ 值通常介于 $-6\text{--}-11\text{‰}$ 之间, 且变化范围小 (图3)。

(二) 判断白云化的时间

A. H. Saller (1984) 利用锶同位素确定白云石形成年龄取得了令人满意的结果。在太平洋的 Enewetak 环礁始新世地层中, Saller 发现并分析了白云石样品的锶同位素组成, 样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于 $0.70865\text{--}0.70901$ 之间, 所有值均落在海水锶同位素随时间变化曲线上 (图6), 即这些值与早中新世末期—更新世海水锶同位素组成一致。海洋锶同位素组成较为均一, 自第三世纪以来, 海水锶同位素有规律地渐渐增加, 而从海水中沉淀的白云石也应继承这一特点。通过进一步研究, 发现 Enewetak 白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $+2.3\text{‰}$, 具典型海相方解石胶结

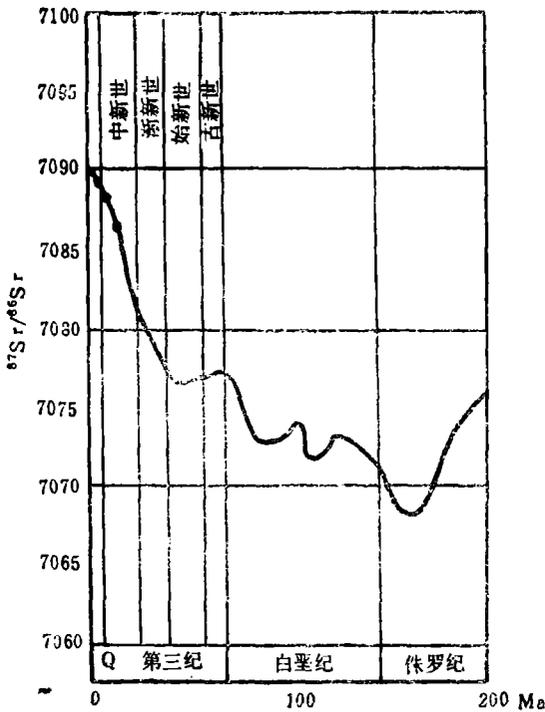


图6 四个Enewetak白云石样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(0.70865, 0.70883, 0.70892, 0.70901)点在Burke等(1982)锶—海水曲线上。对应于早中新世末期(16—18m·y)、中—晚中新世(8—12m·y)、晚中新世—上新世(2—6m·y)、中新世末—更新世(1.62—5.0m·y)的海水值

物的碳同位素组成, $\delta^{18}\text{O}$ 为+2.5‰(PDB)与常温下海水或咸水白云石氧同位素相似(Berner, Fritz, Land等)。此外, 研究区岩浆岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 小于0.7070, 白云化层或附近又没有任何陆上暴露标志, 故无大陆放射成因锶的加入。因此, 白云石的锶只可能来源于形成白云石时的海水。如果白云石是始新世沉积的, 即原生沉淀的, 而当时海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值应为0.7077。这与分析结果不符。根据以上事实, Saller认为海水白云石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值代表白云化的年龄, Enewetak白云石形成于中中新世至今的时间内。

由于白云石碳、氧同位素受流体性质、温度即埋深等因素控制, 故白云石的碳、氧同位素组成的差值可以判断相对的形成顺序。一般说来, 准同生及成岩早期的白云石较成岩晚期及后生期的白云石富重同位素, 且同位素组成变化范围小。Fritz等(1970)在总结中泥盆世白云石同位素特征时发现, 潮上带和早期成岩白云石 $\delta^{18}\text{O}$ 为-1—-4‰(PDB), 晚期成岩白云石 $\delta^{18}\text{O}$ 为-7—-1.25‰, 而与构造活动或矿化有关的后生热液白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值更负。表1列出了Friedman等(1987)总结的某地不同期白云岩的同期白云石的同位素组成。

有关白云石的氧、碳同位素组成可以总结以下几点:

1. 白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 受溶液 $\delta^{18}\text{O}$ 、温度以及原来物质 $\delta^{18}\text{O}$ 的控制。白云石同位素组成的后期变化是由溶解—再沉淀引起的重结晶作用所致, 通常是向 ^{18}O 减少方向变化。

2. 海相和超盐水白云石富 $\delta^{18}\text{O}$ (+4‰PDB)。 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围窄; 混合水白云石 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 较贫, 其值变化范围大; 而埋藏白云石 $\delta^{18}\text{O}$ 随埋深增加不断减小, $\delta^{13}\text{C}$ 值有规律变化; 热液白云石 $\delta^{18}\text{O}$ 明显为负值。

3. 古代白云石的氧同位素组成同全新世相比较贫 ^{18}O , 它们或许是从贫 ^{18}O 的流体, 或

表1 某地奥陶系Ellenburger组、埋藏环境不同阶段白云岩的同位素组成。
(据G.M.Friedman, Y.I.Lee 1987)

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)
成岩早期细一中晶白云	-1.4—(-2.8)(平均-1.9)	-4.5—(-7.3)(平均-5.9)
成岩晚期粗晶白云岩	-1.0—(-7.7)(平均-2.9)	-4.1—(-8.2)(平均-6.3)
后生期鞍状白云岩	-1.2—(-16.8)(平均-2.2)	-4.7—(-12.0)(平均-9.1)

较高温度(或两者均有)的条件下沉淀或重结晶的(Land, 1985)。

4. 贫¹⁸O的厚层状白云岩,是在较高温度或埋深较大、贫¹⁸O的孔隙水环境中形成的。

5. 由于CO₂较难溶解,白云化及重结晶作用很难改变原来沉积物的碳同位素组成。贫¹³C的白云石与陆生植物的氧化、淡水作用,埋藏有机质或烃类的氧化或发酵有关;富¹³C的白云石与细菌硫酸盐还原作用或应热催化脱羧作用有关系。

 * 《广西泥盆纪沉积相古地理及矿产》一书已公开出版发行 *

该书是地质矿产部岩相古地理研究与编图工作继试点之后的第一批推广科技项目研究成果之一。全书分四章较全面系统地论述了广西泥盆纪的沉积阶段划分和地层对比,沉积相特征,古地理演化,以及有关沉积、层控矿床与沉积相的相关规律,并对当时的海盆性质、古地理位置、断裂构造与海浸及沉积相分异的关系等,作了有益的探讨。1986年获广西壮族自治区科技成果二等奖。该书附有彩色沉积相古地理图9幅、各种插图150幅,可供地质科研、找矿勘探及有关大专院校的教学参考。该书由广西地质研究所、广西区域地质调查队、广西石油地质大队三单位共同负责完成的,由广西人民出版社出版。

广西地质研究所 吴 詒 供 稿