

白云岩化过程中锶含量变化及锶同位素分馏特征与意义

王利超¹, 胡文瑄^{1,2}, 王小林^{1,2}, 曹 剑^{1,2}, 吴海光¹, 廖志伟¹, 万 野¹

(1. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023;

2. 南京大学 能源科学研究院, 江苏 南京 210023)

摘要:白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值是判别其形成流体性质及来源的重要指标,也被广泛用于古海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值演化和地层学研究。因此,白云岩化作用对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 有无影响及其影响程度直接关系到对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值地质意义的解释,但目前尚未见到对这一问题的系统研究。下扬子地区宜兴葛山剖面发育灰岩、白云质灰岩、灰质白云岩及白云岩的系列层序,为研究白云岩化过程中锶的地球化学行为提供了良好素材。通过对该剖面锶元素含量及锶同位素组成系统分析,发现随白云岩化程度的增强,锶含量显著降低,从1358 $\mu\text{g/g}$ 一直下降到94 $\mu\text{g/g}$,而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值却不断升高,由0.708019升高到0.708182。分析前人发表的数据,发现这种演化特征具有一定的普遍性,因此这很可能与锶在白云岩化过程中的地球化学行为有关。进一步分析认为,在白云岩化过程中,随着Ca被Mg的大量交代,以类质同像形式存在的Sr也随之流失,导致Sr含量降低。另一方面,受质量效应的制约,在上述过程中,质量偏轻的 ^{86}Sr 更易迁出,从而造成 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值相对增大。因此,在应用白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值判断白云岩化流体来源、建立古海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化曲线和分析白云岩地层年代时,必须考虑白云岩化作用对碳酸盐岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的影响,才能得到符合客观实际的认识。

关键词:锶含量; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值; 白云岩化; 锶同位素地层学; 下扬子地区

中图分类号: P597

文献标识码: A

Variation of Sr content and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope fractionation during dolomitization and their implicationsWang Lichao¹, Hu Wenxuan^{1,2}, Wang Xiaolin^{1,2}, Cao Jian^{1,2}, Wu Haiguang¹, Liao Zhiwei¹, Wan Ye¹

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

2. Institute of Energy Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of dolomite is an important indicator for identifying source and characteristics of fluids related to formation and evolution of dolomite. Meanwhile, the ratio has been widely used in study of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio evolution of fossil seawater and strontium isotope stratigraphy. Thus, the existence and degree of influence of dolomitization on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is crucial to understand the geologic significances of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of dolomite. However, no systematic research of this issue has been published. The Geshan section in Yixing County of Lower Yangtze region has excellent outcrops of carbonates including limestone, dolomitic limestone, calcite dolomite and dolomite, providing a chance to study the geochemical behaviors of strontium during dolomitization. In this study, we systematically analyzed the Sr contents and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of these carbonates. The Sr contents of these carbonates decrease significantly with enhancing dolomitization degree, from 1358 $\mu\text{g/g}$ of limestone to 94 $\mu\text{g/g}$ of dolomite, while the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios increase from 0.708019 to 0.708182. An analysis of the relevant published data shows that the evolution feature of Sr is common to some degree, indicating that it may be attributed to the habitual behaviors of Sr during dolomitization. As Ca is replaced by Mg during dolomitization, the isomorphous Sr is lost simultaneously, leading to the lowering Sr content. In addition, lighter ^{86}Sr emigrates from the process due to the constraint of mass effect, resulting in higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. Therefore, the influences of dolomitization on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio must be considered when identifying the source of dolomitization fluids, establishing the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution curve of fossil seawater and analyzing the age of dolomite, so as to obtain correct understandings.

Key words: Sr content, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, dolomitization, strontium isotope stratigraphy, Lower Yangtze region

收稿日期: 2015-03-10; 修订日期: 2016-06-20。

第一作者简介: 王利超(1988—), 女, 博士研究生, 矿物学、岩石学与矿床学。E-mail: wanglichaohappy@126.com。

通讯作者简介: 胡文瑄(1959—), 男, 教授, 沉积学及油气地质学。E-mail: huwx@nju.edu.cn。

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05005-002-008HZ)。

锶在海水中的滞留时间(约百万年)远大于海水的混合时间(约千年),因此,通常认为在任一给定的地质时代,全球范围内的海水锶同位素组成是均一的^[1-2]。 Ca^{2+} 与 Sr^{2+} 同属+2价并具有相近的离子半径,在海相碳酸盐岩沉积过程中Sr会以类质同像的方式取代Ca,进入碳酸盐岩的晶格。由于海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在此过程中没有明显的分馏^[3],因此,前人通常应用未受改造或弱改造的海相碳酸盐岩中的锶同位素组成来反演海水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的长期变化^[4-8],并以此为基础,开展了大量锶同位素地层学的研究^[9-12]。在此过程中,由于有些时代的地层灰岩不发育(特别是时代比较老的地层),就不得不选择改造程度较弱的白云岩样品开展上述研究^[13-14]。但是,由于白云岩成因复杂,大部分是由灰岩经白云岩化而形成的,如若再叠加成岩后期的改造作用,其中的锶同位素能否反映原始海水特征就值得质疑。

对前人研究资料分析发现,在碳酸盐岩成岩过程中,Sr含量呈降低的趋势^[15-16]。另外,白云岩中的Sr含量通常小于同时期的灰岩样品^[16,17-19],这表明成岩后期变化及白云岩化过程对碳酸盐岩中的Sr是有显著影响的。但是,这种现象没有引起重视,对碳酸盐岩中Sr含量变化的机理和规律几乎没有系统研究。进而推之,如果Sr含量发生变化,相应的Sr同位素是否也会变化?迄今为止未见相关研究。如果不会引起变化,则前人的研究是扎实可信的;如果锶同位素随着白云岩化等作用会发生明显变化,那么,利用白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值来恢复古海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征和进行地层学对比研究就会出现误差,显然这是一个非常重要的理论问题。

实际上,在碳酸盐岩研究领域, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值是被经常用到的地球化学指标。除了用于古海水性质及地层学对比研究^[7,20]外,还常作为示踪指标用来分析白云岩化流体的来源与迁移路径^[18,21-22]。Compton等(2001)^[21]认为纳米比亚海岸更新世白云岩中高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值是由携带高 ^{87}Sr 含量的陆源水参与白云岩化造成的。陈轩等(2013)^[23]通过对比川西南地区汉深1井和周公1井中灰岩和白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值,认为白云岩中高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值是由富含 ^{87}Sr 组分的热液流体参与白云岩化造成的。Machel等(1996)^[24]通过对比加拿大西部盆地中早期白云石和后期鞍状白云石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的差异,认为鞍状白云石中的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值是由重结晶作用造成的。因此,白云岩化作用对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值有无影响及其影响程度,直接关系到对复杂地质样品中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 地质意义的解释。

下扬子地区宜兴葛山剖面中三叠统周冲村组发育保存完好的不同白云岩化程度的岩石序列,自下而上

依次发育灰岩、白云质灰岩、灰质白云岩,直至纯的白云岩,显示了白云岩化程度由弱到强的完整系列^[25-26]。加之时代较新,后期改造很弱,基本保留了“原始”面貌,为研究白云岩化过程中锶的地球化学行为及岩石学记录提供了良好素材。笔者为此开展了比较系统的研究,结果发现白云岩化过程中碳酸盐岩的Sr含量显著降低^[26], $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值却逐步升高,显示了规律的变化。本文将报道这些结果,并对其变化机理进行讨论分析,进而探讨其对白云岩成因及锶同位素地层学研究的启示。

1 地质背景

下扬子区在晚古生代—早中生代期间位于华北古陆与江南海隆之间的东特提斯洋,被陆表海所覆盖,沉积了一套以碳酸盐岩为主的厚层海相沉积物,是国内外海相地质研究的重要基地^[27-30]。三叠纪,下扬子区在印支运动影响下,区域构造体系从特提斯域转化为太平洋域^[31]。在早三叠世,沉积环境为正常的浅海相碳酸盐岩台地;中三叠世为海陆过渡时期,沉积环境为碳酸盐潮坪和咸化潟湖;晚三叠世则为海陆交互时期,沉积环境主要为近海的湖泊和陆相沼泽^[32-33]。因此,下扬子区在中三叠世处于从正常浅海沉积向陆相沉积过渡的时期。

中三叠世下扬子地区发育层状白云岩的时期在国际地层年代表中属于安尼锡阶(T_2^1)。在安徽,安尼锡阶的地层被命名为东马鞍山组,主要由下部的白云岩和上部的膏溶角砾岩组成,不同露头白云岩中的灰质含量有所差异^[34]。在江苏,安尼锡阶的地层被命名为周冲村组,主要由灰色薄—中厚层含泥质灰岩、白云质灰岩、白云岩组成,含石膏假晶,局部夹石膏—硬石膏夹层^[35-36]。

本文所研究的葛山剖面位于江苏宜兴张渚镇,由下往上出露周冲村组灰岩、白云质灰岩、灰质白云岩和白云岩四种不同白云岩化程度的岩性^[25-26],为研究白云岩化过程中Sr的地球化学行为提供了优选素材。

2 样品与分析方法

葛山剖面的野外出露情况如图1所示。剖面底部为深灰色灰岩夹薄层浅灰色白云岩(图1c),局部夹肉红色白云岩(图1b)。剖面中部为不同类型和不同程度的白云岩化,局部白云质灰岩与灰质白云岩之间有明显界限(图1d),有些地方可见白云岩化残留的深灰色灰岩(图1e),而有些地方表现为斑状白云岩化(如1f)。剖面顶部为浅肉红色—浅灰白色白云岩(图1g,1h)。

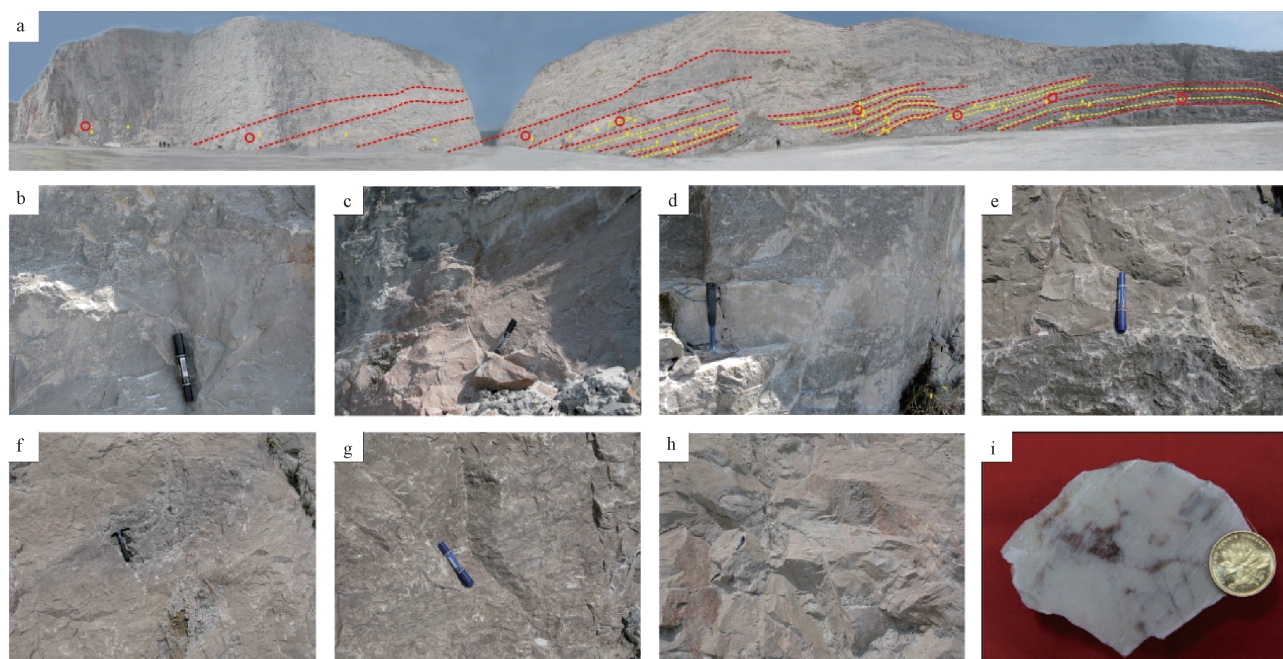


图1 下扬子地区宜兴葛山剖面野外露头照片

Fig. 1 Photos of Geshan outcrop in Yixing County of Lower Yangtze region

a. 取样位置;b. 底部灰岩与白云岩接触处,图中较粗糙且颜色较深部分为灰岩,而相对较平滑且颜色较浅部分为白云岩;c. 底部灰岩中夹的浅肉红色白云岩;d. 底部深灰色灰岩中夹薄层浅灰色白云岩;e. 中部白云质灰岩与灰质白云岩之间明显的界限;f. 中部白云岩化残留的深灰色灰岩;g. 中部斑状白云岩化的产物;h. 顶部块状浅肉红色-浅灰白色白云岩;i. 顶部浅肉红色白云岩手标本

根据野外考察、镜下鉴定和岩石主微量元素的分析,确认了下扬子地区宜兴葛山剖面中三叠统周冲村组出露完整的灰岩、白云质灰岩、灰质白云岩和白云岩四种岩石类型。样品重结晶作用不明显,成岩期后改造作用很弱,因此其地球化学组成可以反映形成时的原始地球化学特征^[26]。

锶同位素分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。分析测试流程如下:称取200目以下的粉末样品50 mg,加入5 mL浓度1M的醋酸溶解样品(2h),离心并取上层清液,蒸干,加1 mL浓硝酸溶解,重复2次以清除醋酸。再次蒸干后,加5 mL浓度1M的硝酸溶解形成待测溶液。采用仪器型号为Neptune Plus的MC-ICP-MS测定,Sr 987标样的测试精度为 $0.710289 \pm 0.000015 (2\sigma, n=14)$ 。主微量元素的测定在中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,其中CaO和MgO含量采用传统EDTA络合滴定分析方法测得,Sr等微量元素含量采用仪器型号为Elan DRC-e的ICP-MS测定,具体分析流程和测试条件见Qi等(2000)^[37]。

3 分析结果

Sr含量和同位素测定结果见表1,误差以 $\sigma(\pm)$ 表示。表1中同时列出了CaO和MgO含量的分析结果,据此也可以判断灰岩、白云质灰岩、灰质白云岩、

白云岩4种不同程度白云岩化的岩性演化系列。灰岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化范围为 $0.708008 \sim 0.708039$,平均值为 0.708019 。白云质灰岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化范围为 $0.708007 \sim 0.708126$,平均值为 0.708060 。灰质白云岩样品中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化范围为 $0.708107 \sim 0.708365$,平均值为 0.708176 。白云岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化范围为 $0.708056 \sim 0.708301$,平均值为 0.708182 。可见,随着白云岩化程度的加强,碳酸盐岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在不断升高。

在 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值随白云岩化程度加强不断升高的同时,Sr含量呈先急剧降低后缓慢降低的变化趋势。如表1所示,灰岩的Sr含量最高,为 $892 \sim 2096 \mu\text{g/g}$,平均值为 $1358 \mu\text{g/g}$ 。白云质灰岩的Sr含量急剧降低,为 $110 \sim 673 \mu\text{g/g}$,平均值为 $257 \mu\text{g/g}$;灰质白云岩中Sr含量的变化范围为 $79 \sim 182 \mu\text{g/g}$,平均值为 $114 \mu\text{g/g}$ 。白云岩的Sr含量最低,为 $76 \sim 110 \mu\text{g/g}$,平均值为 $94 \mu\text{g/g}$ 。

由上述分析结果可知,随着白云岩化程度的加强,宜兴葛山剖面的灰岩-白云岩样品的Sr含量显著降低,而同时 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值增大。为清晰展示白云岩化过程中样品Sr含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的演化特征,选取可以表征白云岩化强度的MgO含量为横坐标进行投点,如图2所示,随样品中MgO含量的升高,亦即随白云岩化程度的增强,样品中Sr含量明显降低,而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值增大,表明白云岩化过程中可能伴随着Sr的分馏。

表 1 宜兴葛山剖面不同白云岩化程度样品中的主量元素、微量元素和锶同位素分析结果

Table 1 Major elements, trace elements and Sr isotope data in carbonate samples of various dolomitization degrees from Geshan outcrop

岩性	样品号	MgO/%	CaO/%	Sr/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	锶同位素		岩性	样品号	MgO/%	CaO/%	Sr/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	锶同位素	
					$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\sigma/10^{-6}$						$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\sigma/10^{-6}$
灰岩	GS-02	0.57	53.70	2 096	0.708 024	10	白云质灰岩	GS-04	3.48	50.51	425	0.708 104	12
	GS-06	1.10	53.10	1 486	0.708 015	9		GS-10	2.61	54.93	201	0.708 061	13
	GS-08	0.45	56.13	1 323	0.708 039	12		GS-11	5.76	48.98	445	0.708 031	9
	GS-14	1.04	54.60	892	0.708 008	11		GS-12	2.14	53.07	464	0.708 038	8
	GS-16	0.51	55.18	1 175	0.708 017	10		GS-13	4.62	53.26	159	0.708 048	11
	GS-23	0.53	56.44	1 174	0.708 01	13		GS-15	7.36	48.59	140	0.708 065	10
								GS-17	5.04	52.09	174	0.708 09	10
灰质白云岩	GS-01	13.48	37.16	113	0.708 365	14		GS-18	5.79	50.23	200	0.708 126	11
	GS-03	12.53	39.17	116	0.708 125	13		GS-19	1.59	54.23	327	0.708 028	11
	GS-09	10.82	43.56	182	0.708 133	13		GS-20	7.59	44.52	190	0.708 110	14
	GS-32	8.79	48.12	90	0.708 107	15		GS-21	5.48	49.89	134	0.708 069	11
	GS-34	12.67	43.82	79	0.708 180	13		GS-24	4.45	51.98	229	0.708 067	10
	GS-36	9.52	47.73	106	0.708 148	14		GS-26	4.19	54.11	121	0.708 055	10
白云岩	GS-05	17.86	33.66	76	0.708 226	15		GS-27	2.40	55.11	673	0.708 007	12
	GS-07	15.29	36.03	98	0.708 301	11		GS-28	6.10	50.37	261	0.708 015	17
	GS-22	15.89	37.59	97	0.708 180	13		GS-30	5.41	52.89	357	0.708 042	13
	GS-25	18.59	35.84	89	0.708 146	14		GS-31	4.51	54.17	157	0.708 082	13
	GS-29	16.50	38.99	110	0.708 056	15		GS-33	5.83	51.53	121	0.708 075	12
								GS-35	2.36	55.18	110	0.708 03	12

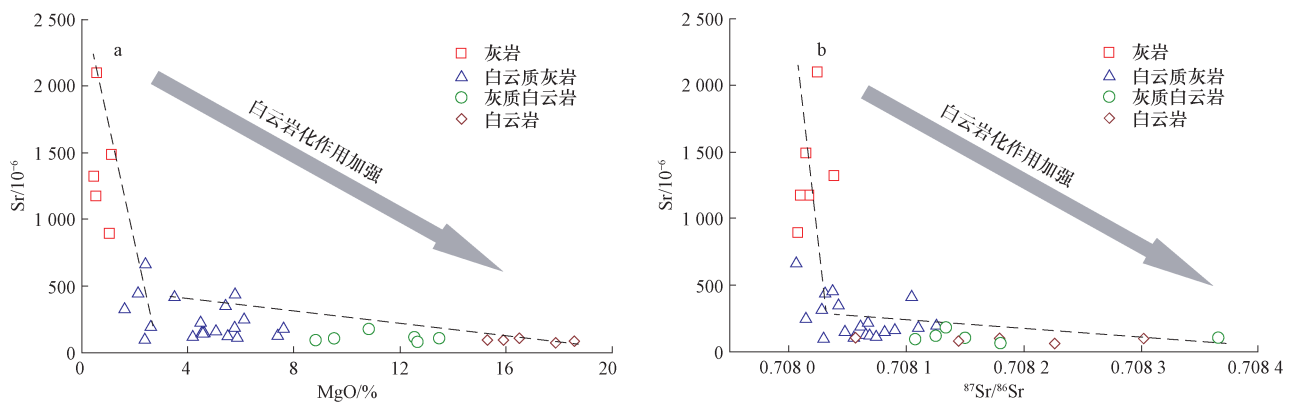


图 2 宜兴葛山剖面灰岩和白云岩中 Sr 含量与 MgO 含量(a)以及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与 Sr 含量(b)相关关系

Fig. 2 Sr content vs. MgO content (a) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio vs. Sr content (b) of limestone and dolomite samples from Geshan outcrop

4 其他剖面研究资料分析

笔者分析了国内外其他研究实例,发现宜兴葛山剖面反映出来的白云岩化过程中 Sr 含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化规律可能具有普适性。本文将以西伯利亚前寒武纪/寒武纪界线剖面和川东三叠纪剖面为例,讨论白云岩化过程中 Sr 的地球化学行为,并分析其与宜兴葛山剖面的异同。

4.1 西伯利亚前寒武纪/寒武纪界线剖面

寒武纪生命大爆发意味着从前寒武纪末期到寒武

纪早期存在全球性的环境和生态变化,这一重大科学问题促使人们寻找完整的前寒武纪/寒武纪界线剖面来剖析当时全球大气和海洋环境的变化^[38]。西伯利亚台地西北缘和南缘均发育海相碳酸盐岩,岩石地层时代跨越了前寒武纪末期和早寒武世,成为开展上述研究的重要基地。Nicholas (1996)^[13] 分析了这些剖面中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值演化特征,尤其着重分析了前寒武纪-寒武纪界线附近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化规律。根据他们所报道的 62 件样品数据(包括 37 件灰岩样品和 25 件白云岩样品),发现灰岩样品的 Sr 含量最小值为 148 $\mu\text{g}/\text{g}$,最大值为 1 397 $\mu\text{g}/\text{g}$,平均值为 378 $\mu\text{g}/\text{g}$,而白云岩样品中的 Sr 含量最小值为

54 $\mu\text{g/g}$, 最大值为 249 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 133.12 $\mu\text{g/g}$, 灰岩样品中的 Sr 含量远高于白云岩(图 3a)。而灰岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值要低于白云岩, 其中, 灰岩样品中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值最小值为 0.708 087, 最大值为 0.709 869, 平均值为 0.708 555, 白云岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的最小值为 0.708 499, 最大值为 0.710 039, 平均值为 0.708 918 (图 3b)。灰岩和白云岩中 Sr 含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化趋势与宜兴葛山剖面类似。

4.2 川东三叠系飞仙关组

川东三叠系飞仙关组是我国迄今发现的最大规模的海相天然气储集层, 其中的储集岩主要为结晶白云岩^[39-41], 因此, 川东三叠系飞仙关组白云岩的成因成为近年来的研究热点^[17,41-42]。根据黄思静等(2006)^[8]所报道的 37 件样品数据(包括 3 件灰岩样品和 34 件白云岩样品), 灰岩样品的 Sr 含量变化范围

为 682 ~ 2 200 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 1 544 $\mu\text{g/g}$, 而白云岩样品的 Sr 含量变化范围为 90 ~ 2 570.9 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 180 $\mu\text{g/g}$ 。灰岩样品的 Sr 含量远高于白云岩样品(图 4a)。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在灰岩和白云岩样品中也有较大差异, 后者较高。如图 4b 所示, 灰岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化范围为 0.707 348 ~ 0.707 507, 平均值为 0.707 449, 白云岩样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化范围为 0.707 406 ~ 0.710 414, 平均值为 0.707 865。上述特征与宜兴葛山剖面也是类似的。此外, 川东飞仙关组白云岩样品中包括微晶白云岩、粒屑白云岩和结晶白云岩等不同类型的白云岩, 不同类型的白云岩可能由不同的白云岩成因模式即不同性质的白云岩化流体作用形成, 但三种类型白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值均不同程度地高于同期海水, 表明从灰岩到白云岩, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化与年代效应无关。

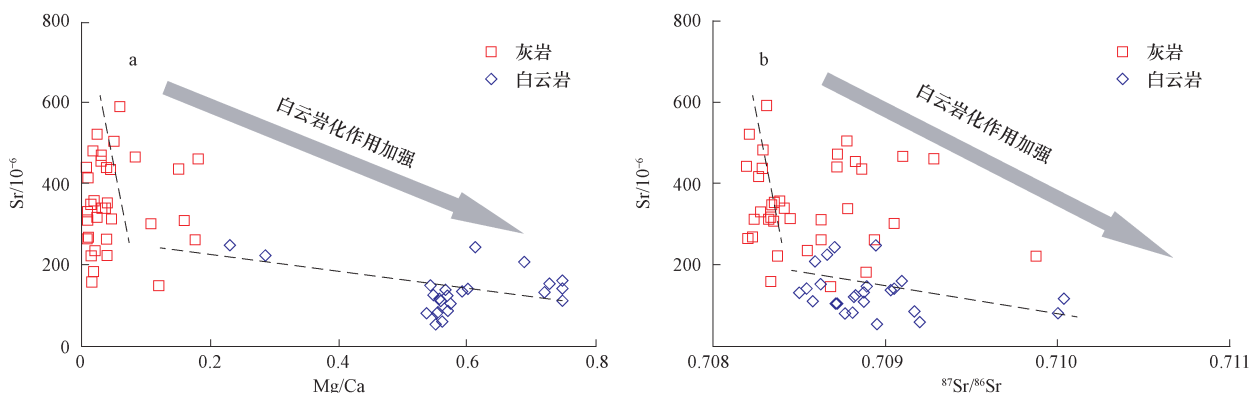


图3 西伯利亚前寒武纪/寒武纪界线剖面灰岩和白云岩中 Sr 含量与 Mg/Ca 值(a)以及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与 Sr 含量(b)相关关系(数据来自 Nicholas, 1996^[13])

Fig. 3 Sr content vs. Mg/Ca ratio (a) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio vs. Sr content (b) of limestone and dolomite samples from the Precambrian/Cambrian boundary, Siberia (data from Nicholas, 1996^[13])

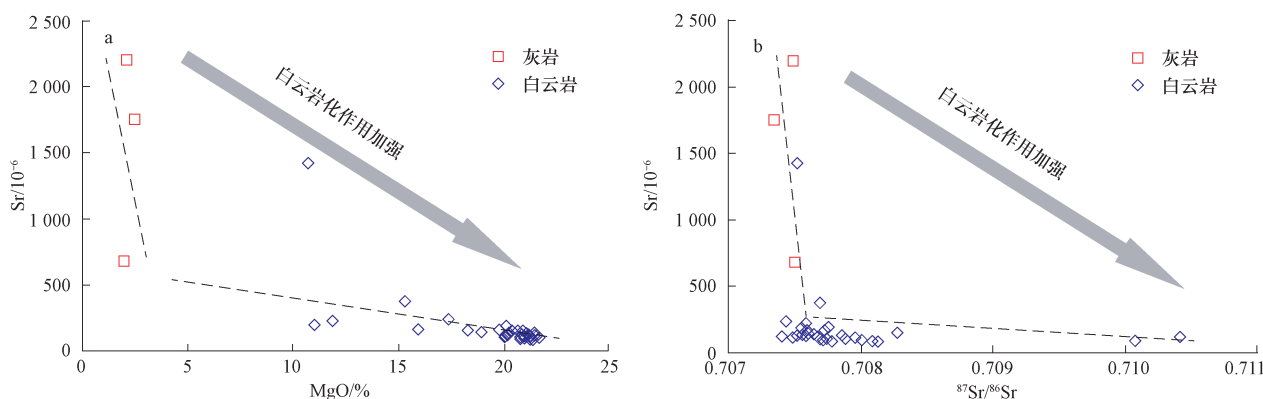


图4 川东三叠系飞仙关组灰岩和白云岩中 Sr 含量与 MgO 含量(a)以及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与 Sr 含量(b)相关关系(数据来自黄思静等, 2006^[8])

Fig. 4 Sr content vs. Mg/Ca ratio (a) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio vs. Sr content (b) of limestone and dolomite samples from the Triassic Feixianguan Formation in East Sichuan Basin (data from Huang Sijing et al., 2006^[8])

5 讨论

5.1 锶及其同位素变化机理

通过上述分析,可以发现白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值明显高于同期灰岩。现有的解释分为三类:一是具有高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的淡水参与了白云石的形成,表明白云岩化发生在相对开放的成岩体系中^[21];二是白云岩化流体为蒸发海水或者封存在地层中海水演化的流体,海水的蒸发作用过程中留在流体中的 ^{87}Sr 含量会增加^[43-44];三是穿过富含 ^{87}Sr 地层的热液流体参与形成了白云岩,热液流体中高含量的 ^{87}Sr 导致白云岩中 ^{87}Sr 含量增加^[24-45]。

然而,在没有大气水参与,白云岩化流体也不是浓缩海水或者封存在地层中的海水演化的流体的情况下,白云岩化过程中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化规律是一致的^[46-48],因此,我们推出白云岩化过程中碳酸盐岩Sr含量降低的同时可能也伴随着Sr同位素的分馏。结合国内外研究实例,根据宜兴葛山剖面白云岩化过程中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的演化特征,发现白云岩化作用会导致 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值升高,其数量级在 10^{-4} 左右,而由流体性质所导致的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化数量级通常在 10^{-3} 甚至更高^[24,45-46]。

众所周知,白云岩化是富镁流体交代原始灰岩形成白云石的过程,随着白云岩化程度的加强,岩石中MgO含量升高,同时CaO含量降低^[49-50]。白云岩化过程中Sr含量的变化通常被认为与矿物的晶体化学习性有关^[8]。Sr的离子半径(0.113~0.132 nm)与Ca的离子半径(0.099~0.118 nm)比较接近,明显大于Mg的离子半径(0.065~0.087 nm)。因此,通常认为Sr可以取代碳酸盐晶格中的Ca离子,而不能够取代Mg离子^[51]。这也得到了模拟实验的证实,即Sr替代白云石晶格中的Ca是其在白云石中的主要赋存形式^[52-53]。同时,由于Sr的电负性(值为1.0)与Ca的电负性(值为1.0)相同,而与Mg的电负性(值为1.2)有差异,因此,其化学键类型和特征与Ca更相似而与Mg有所不同。除了离子半径和电负性,碳酸盐岩中Sr含量与晶体结构有很密切的关系^[54]。以化学成分为 CaCO_3 ,而晶体结构不同的文石和方解石为例,文石为斜方晶系,Ca在其晶格中是九次配位,而方解石是三斜晶系,Ca在其矿物晶格中为六次配位。实验研究表明,在25℃时,Sr在方解石中的分配系数 $k_{\text{Sr}}^{\text{方解石}} = 0.14 \pm 0.02$,而在文石中的分配系数 $k_{\text{Sr}}^{\text{文石}} = 1.12 \pm 0.04$ ^[55],这说明Sr更容易取代斜方晶系中的Ca,而难于取代三斜晶系中的Ca^[4]。

根据上述讨论,在白云岩化初期,如果白云岩化前

驱物为文石,由于晶系的改变,碳酸盐岩中Sr的含量急剧降低,而白云岩化后期,不稳定的文石矿物量很少,因此随着白云岩化程度继续加强,碳酸盐矿物从方解石向白云石转变,其晶体中Ca含量减少而Mg含量增加,取代Ca的Sr含量也相对减少,呈现出碳酸盐岩的Sr含量缓慢降低。白云岩化过程中Sr含量的减少是非常明显的,可以从几千 $\mu\text{g/g}$ 减少到几十 $\mu\text{g/g}$ (图2a,图3a,图4a),这也可能是很少应用碳酸盐岩的Sr含量来反演古海洋地球化学变化,而只能用于判断成岩流体性质的一个重要原因^[4]。在Sr含量随白云岩化加强而降低的过程中,在Sr元素迁移的同时,由于轻重同位素分子的扩散速度和反应速度不同,轻的 ^{86}Sr 组分更活跃,容易从矿物中迁出,因此保留在白云岩中的 ^{87}Sr 组分较多,从而导致白云岩中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值升高,即白云岩化作用会导致Sr的分馏。

5.2 锶同位素分馏的地质意义

白云岩的形成过程伴随着晶体结构和化学组成的复杂变化,其形成过程可能包括:海水-海水中直接沉淀的矿物(文石/高镁方解石)-低镁方解石-白云岩^[4,56-61]。我们的研究发现,在白云岩化过程中Sr含量与同位素组成会发生规律性变化,具体表现为Sr含量降低和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值升高,这对我们今后的研究有两方面的重要启示。

首先,在缺乏“原始”碳酸盐岩样品而不得不选择白云岩作为“原始”样品来反映古海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 演化特征以进行Sr同位素地层学研究时^[13-14],应当考虑白云岩化对碳酸盐岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的影响。这在古老地层碳酸盐岩研究中尤为重要,因为地质历史时期形成的碳酸盐岩,尤其是古生代和中生代的碳酸盐岩,大都经历了一定程度的成岩改造,文石/高镁方解石等不稳定矿物成分不易于保存下来,而以低镁方解石为主要造岩矿物的灰岩和以白云石为主要造岩矿物的白云岩更为常见^[51,62-63]。这些保存下来的灰岩和白云岩样品,其初始Sr的含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值本身就有很大差异。在白云岩化过程中,Sr含量明显降低,而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也有一定程度的升高。前者变化幅度较大,可从数千 $\mu\text{g/g}$ 到数十 $\mu\text{g/g}$,因此不推荐使用,而后者变化幅度相对较小,在实际研究时可考虑使用,但必须考虑到白云岩化导致的Sr同位素分馏作用,背景值可能在 10^{-4} 左右。

其次,过去通常借助白云岩的Sr同位素组成反演白云岩化流体来源,当白云岩的Sr同位素组成偏离同期海水Sr同位素时,通常认为是不同性质的流体作用造成的^[64]。白云岩化流体中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值由海水Sr、壳源Sr(主要来自于大陆古老岩石风化)和幔源Sr(主

要来自于洋中脊热液系统)3 个 Sr 源的控制^[65]。当白云岩样品中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值高于同期古海水值时,通常认为受大气淡水携带高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值壳源锶的影响,而当样品的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值低于同期古海水值时,则认为受热液的作用带来的低⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值的幔源 Sr 的影响^[21,66]。然而,根据本文研究结果,在应用⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值判识白云岩化流体性质和来源时,不能将白云岩较高的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值直接解释为大气淡水参与的混合水白云岩化或者与蒸发浓缩海水有关的成因模式。此外,在研究白云岩深部成岩作用,尤其是在研究热液白云岩化作用时,也不能简单的应用白云岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值来反映流体来源及运移路径,要根据具体的研究实例加以分析。在确定白云岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值分析结果可靠的前提下,分析结果比同期保存完好的灰岩或者海水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值高 10^{-4} 以上时,则白云岩成因或者成岩可能受携带壳源锶的流体的影响;当分析结果与同期保存完好的灰岩或海水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值相近时,需要结合其他指标来探讨流体性质与来源。

6 结论

1) 白云岩化过程中,随白云岩化程度的增加,Sr 含量先急剧降低后缓慢减少,变化幅度较大,从数千到数十 $\mu\text{g/g}$ 。同时,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值升高,由 0.708 019 升高到 0.708 182,由白云岩化引起的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值变化的数量级在 10^{-4} 左右。

2) 在选择白云岩样品作为“原始”样品反演古海洋⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值演化或通过白云岩中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值推断白云岩的地层时代时,由于白云岩化作用本身对 Sr 同位素组成的影响,要慎重选择样品,以免引起误判。

3) 在应用白云岩 Sr 同位素组成进行白云岩化流体研究时,可以 10^{-4} 为界,当白云岩中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值比同期保存完好的灰岩或者海水的高 10^{-4} 以上时,白云岩成因或者成岩可能受携带壳源 Sr 的流体的影响;当白云岩中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值与同期保存完好的灰岩或海水的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值相近时,需要结合其他指标来探讨流体性质与来源。

参 考 文 献

- [1] Veizer J, Compston W. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr composition of seawater during the Phanerozoic [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38: 1461 – 1484.
- [2] Burke W, Denison R, Hetherington E, et al. Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time [J]. *Geology*, 1982, 10: 516 – 519.
- [3] Banner J L, Kaufman J. The isotopic record of ocean chemistry and diagenesis preserved in non-luminescent brachiopods from Mississippian carbonate rocks, Illinois and Missouri [J]. *Geological Society of*

America Bulletin, 1994, 106: 1074 – 1082.

- [4] Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1; Trace elements [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1980, 50(4): 1219 – 1236.
- [5] Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-2; Stable isotopes [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1981, 51(3): 987 – 997.
- [6] Brand U. Strontium isotope diagenesis of biogenic aragonite and low-Mg calcite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 505 – 513.
- [7] Brand U. Carbon, oxygen and strontium isotopes in Paleozoic carbonate components; an evaluation of original seawater-chemistry proxies [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 23 – 44.
- [8] 黄思静, Qing H, 裴昌蓉, 等. 川东三叠系飞仙关组白云岩锶含量、锶同位素组成与白云石化流体 [J]. *岩石学报*, 2006, 22(8): 2123 – 2132.
- Huang Sijing, Qing H, Pei Changrong, et al. Strontium concentration, isotope composition and dolomitization fluids in the Feixianguan Formation of Triassic, Eastern Sichuan of China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(8): 2123 – 2132.
- [9] McArthur J. Recent trends in strontium isotope stratigraphy [J]. *Terra nova*, 1994, 6: 331 – 358.
- [10] Veizer J, Buhl D, Diener A, et al. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 132: 65 – 77.
- [11] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 59 – 88.
- [12] Wang X, Hu W, Yao S, et al. Carbon and strontium isotopes and global correlation of Cambrian Series 2-Series 3 carbonate rocks in the Keping area of the northwestern Tarim Basin, NW China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28: 992 – 1002.
- [13] Nicholas C. The Sr isotopic evolution of the oceans during the Cambrian Explosion [J]. *Journal of the Geological Society*, 1996, 153: 243 – 254.
- [14] 黄思静, Qing H, 黄培培, 等. 晚二叠世 – 早三叠世海水的锶同位素组成与演化—基于重庆中梁山海相碳酸盐的研究结果 [J]. *中国科学(D 辑: 地球科学)*, 2008, 38(3): 273 – 283.
- Huang Sijing, Qing H, Huang Peipei, et al. Evolution of strontium isotopic composition of seawater from Late Permian to Early Triassic based on study of marine carbonates, Zhongliang Mountain, Chongqing, China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 38(3): 273 – 283.
- [15] Denison R, Koepnick R, Fletcher A, et al. Criteria for the retention of original seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in ancient shelf limestones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 112: 131 – 143.
- [16] Warren J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations [J]. *Earth-Science Review*, 2000, 52: 1 – 81.
- [17] 郑荣才, 文华国, 郑超, 等. 川东北普光气田下三叠统飞仙关组白云岩成因—来自岩石结构与 Sr 同位素和 Sr 含量的证据 [J]. *岩石学报*, 2009, 25(10): 2459 – 2468.
- Zheng Rongcai, Wen Huaguo, Zheng Chao, et al. Genesis of dolostone of the Feixianguan Formation, Lower Triassic in the NE Sichuan basin: Evidences from rock structure and strontium content and isotopic composition [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(10): 2459 – 2468.

- [18] Brand U, Azmy K, Tazawa J, et al. Hydrothermal diagenesis of Paleozoic seamount carbonate components [J]. *Chemical Geology*, 2010, 278:173–185.
- [19] 胡作维, 黄思静, 张超, 等. 碳酸盐白云化作用模式研究进展 [J]. *海洋地质前沿*, 2011, 27(10):1–13.
Hu Zuowei, Huang Sijing, Zhang Chao, et al. A review of dolomitization models of carbonates [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2011, 27(10):1–13.
- [20] Korte C, Kozur H W, Bruckschen P, et al. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(1):47–62.
- [21] Compton J, Harris C, Thompson S. Pleistocene dolomite from the Namibian Shelf; High $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and ^{18}O values indicate an evaporative, mixed-water origin [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2001, 71(5):800–808.
- [22] Qing H, Bosence D W, Rose E P. Dolomitization by penesaline sea water in Early Jurassic peritidal platform carbonates, Gibraltar, western Mediterranean [J]. *Sedimentology*, 2001, 48:153–163.
- [23] 陈轩, 赵文智, 刘银河, 等. 川西南地区中二叠统热液白云岩特征及勘探思路 [J]. *石油学报* 2013, 34(3):460–466.
Chen Xuan, Zhao Wenzhi, Liu Yinhe, et al. Characteristics and exploration strategy of the Middle Permian hydrothermal dolomite in southwestern Sichuan Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(3):460–466.
- [24] Machel H, Cavell P, Patey K. Isotopic evidence for carbonate cementation and recrystallization, and for tectonic expulsion of fluids into the Western Canada Sedimentary Basin [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1996, 108(9):1108–1119.
- [25] Wang L, Hu W, Wang X, et al. Seawater normalized REE patterns of dolomites in Geshan and Panlongdong sections, China; Implications for tracing dolomitization and diagenetic fluids [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 56:63–73.
- [26] 王利超, 胡文瑄, 王小林. 下扬子宜兴葛山三叠系周冲村组白云岩化过程及元素地球化学响应 [J]. *地球化学*, 2014, 43(3):255–266.
Wang Lichao, Hu Wenxuan, Wang Xiaolin. Dolomitization process and its effect on the behavior of trace elements of carbonate rocks from Triassic Zhouchongcun Formation of Geshan section in Yixing County, Lower Yangtze [J]. *Geochimica*, 2014, 43(3):255–266.
- [27] 王文彬, 刘泽均. 下扬子盆地早、中三叠世古地理及其演化 [J]. *地层学杂志*, 1992, 16(4):282–286.
Wang Wenbin, Liu Zejun. The paleogeography and its evolution of early-middle Triassic in the Lower Yangtze platform [J]. *Journal of Stratigraphy*, 1992, 16(4):282–286.
- [28] 王红伟, 段宏亮. 下扬子区三叠系青龙组沉积相研究 [J]. *复杂油气藏*, 2009, 2(3):5–10.
Wang Hongwei, Duan Hongliang. Sedimentary facies of Qinglong Formation in lower Yangtze region [J]. *Complex Hydrocarbon Reservoirs*, 2009, 2(3):5–10.
- [29] Zhao M, Zheng Y. Marine carbonate records of terrigenous input into paleotethyan seawater: geochemical constraints from Carboniferous limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 141:508–531.
- [30] Zhao M, Zheng Y. The intensity of chemical weathering: Geochemical constraints from marine detrital sediments of Triassic age in South China [J]. *Chemical Geology* 2015, 391:111–122.
- [31] 程日辉, 白云凤, 李艳博. 下扬子区三叠纪古地理演化 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2004, 34(3):367–371.
Cheng Rihui, Bai Yunfeng, Li Yanbo. Evolution of paleogeography of Triassic of Lower Yangtze area [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2004, 34(3):367–371.
- [32] 钱迈平, 郭佩霞. 下扬子区三叠纪古生物和古地理变迁及其主要原因 [J]. *江苏地质*, 1996, 20(3):156–165.
Qian Maiping, Guo Peixia. The evolution of paleontologic and paleogeographic faces in Triassic Period in the Lower Yangtze Valley and its Essential Cause [J]. *Jiangsu Geology*, 1996, 20(3):156–165.
- [33] 童金南, 殷鸿福. 下扬子区海相三叠系层序地层研究 [J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 1997, 27(5):407–411.
Tong Jinnan, Yin Hongfu. The Marine Triassic sequence stratigraphy of Lower Yangtze [J]. *Science in China, Series D*, 1997, 27(5):407–411.
- [34] 胡光明, 纪友亮, 蔡进功, 等. 中下扬子区 T_{1-2} 膏盐层位差异的构造意义 [J]. *天然气工业*, 2008, 28(5):32–34, 139.
Hu Guangming, Ji Youliang, Cai Jingong, et al. Tectonics signification of time difference of gypsum-salt layer in Lower-Middle Triassic in Middle-Lower Yangtze region. [J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(5):32–34, 139.
- [35] 毕仲其. 论下扬子地区中三叠统白云岩类型及形成环境 [J]. *江苏地质*, 1993, 17(1):17–22.
Bi Zhongqi. On the types and forming conditions of the Middle Triassic dolostone in the Lower Reach of Yangtze River [J]. *Jiangsu Geology*, 1993, 17(1):17–22.
- [36] 许正龙, 翟爱军. 苏皖下扬子区震旦纪—中三叠世海相层序地层 [J]. *沉积与特提斯地质*, 2002, 22(2):64–69.
Xu Zhenglong, Zhai Aijun. Sequence stratigraphic division of the Sinian-Middle Triassic marine strata in the Lower Yangtze area of the Jiangsu-Anhui zone [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2002, 22(2):64–69.
- [37] Qi L, Jing H, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51:507–513.
- [38] Ling H, Feng H, Pan J, et al. Carbon isotope variation through the Neoproterozoic Doushantuo and Dengying Formations, South China: Implications for chemostratigraphy and paleoenvironmental change [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254:158–174.
- [39] 王一刚, 刘划一, 文应初, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层分布规律、勘探方法与远景预测 [J]. *天然气工业*, 2002, 22(增刊):14–19, 12.
Wang Yigang, Liu Huayi, Wen Yingchu, et al. Distribution law, exploration method and prospectiveness prediction of the oolitic beach reservoirs in Feixianguan formation in Northeast Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2002, 22(s):14–19, 12.
- [40] 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 川东北三叠系飞仙关组深层鲕滩气藏勘探目标 [J]. *天然气工业*, 2004, 24(12):5–9, 181.
Wang Yigang, Wen Yingchu, Hong Haitao, et al. Exploration target of the deep oolitic beach gas reservoir of the Triassic system Feixianguan formation in Northeast part of Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24(12):5–9, 181.
- [41] 魏国齐, 杨威, 张林, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层白云石化成因

- 模式 [J]. 天然气地球科学, 2005, 16(2): 162 – 166.
- Wei Guoqi, Yang Wei, Zhang Lin, et al. Dolomitization genetic model of Feixianguan Group oolitic beach reservoir in Northeast Sichuan Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(2): 162 – 166.
- [42] 强子同, 曾德铭, 王兴志, 等. 川东北下三叠统飞仙关组鲕粒滩白云岩同位素地球化学特征 [J]. 古地理学报, 2012, 14(1): 13 – 20.
- Qiang Zitong, Zeng Deming, Wang Xingzhi, et al. Isotopic geochemical characteristics of oolitic bank dolostones in the Lower Triassic Feixianguan Formation in northeastern Sichuan Province [J]. Journal of Palaeogeography, 2012, 14(1): 13 – 20.
- [43] Mountjoy E W, Machel H G, Green D, et al. Devonian matrix dolomites and deep burial carbonate cements: a comparison between the Rimbey-Meadowbrook reef trend and the deep basin of west-central Alberta [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 1999, 47(4): 487 – 509.
- [44] Green D G, Mountjoy E W. Fault and conduit controlled burial dolomitization of the Devonian west-central Alberta Deep Basin [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2005, 53(2): 101 – 129.
- [45] Jones C E, Jenkyns H C. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous [J]. American Journal of Science, 2001, 301: 112 – 149.
- [46] Nasir S, Al-Saad H, Alsayigh A, et al. Geology and petrology of the Hormuz dolomite, Infra-Cambrian: Implications for the formation of the salt – cored Halul and Shraouh islands, Offshore, State of Qatar [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2008, 33: 353 – 365.
- [47] Li D, Shields-Zhou G, Ling H, et al. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks [J]. Chemical Geology, 2011, 290: 133 – 144.
- [48] Wang G, Li P, Hao F, et al. Origin of Dolomite in the Third Member of Feixianguan Formation (Lower Triassic) in the Jiannan area, Sichuan Basin, China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 63: 127 – 141.
- [49] Sibley D F, Dedoes R E, Bartlett T R. Kinetics of dolomitization [J]. Geology, 1987, 15: 1112 – 1114.
- [50] 赫云兰, 刘波, 秦善. 白云石化机理与白云岩成因问题研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2010, 2: 53 – 63.
- He Yunlan, Liu Bo, Qin Shan. Study on the dolomitization and dolostone genesis [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2010, 2: 53 – 63.
- [51] Vahrenkamp V C, Swart P K. New distribution coefficient for the incorporation of strontium into dolomite and its implications for the formation of ancient dolomites [J]. Geology, 1990, 18: 387 – 391.
- [52] Katz A, Matthews A. The dolomitization of CaCO_3 : an experimental study at 252 – 295°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41: 297 – 308.
- [53] Kretz R. A model for the distribution of trace elements between calcite and dolomite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46: 1979 – 1981.
- [54] 李志明, 徐二社, 范明, 等. 普光气田长兴组白云岩地球化学特征及其成因意义 [J]. 地球化学, 2010, 39(4): 371 – 380.
- Li Zhiming, Xu Ershe, Fan Ming, et al. Geochemical characteristics and formation of dolostones from the Changxing Formation at Puguang gas field in Sichuan Basin [J]. Geochimica, 2010, 39(4): 371 – 380.
- [55] Kinsman D J, Holland H. The co-precipitation of cations with CaCO_3 – IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16°C and 96°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1969, 33: 1 – 17.
- [56] Longman M W. Carbonate diagenetic textures from nearsurface diagenetic environments [J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(4): 461 – 487.
- [57] James N P, Choquette P W. Diagenesis 9. Limestones – the meteoric diagenetic environment [J]. Geoscience Canada, 1984, 11(4): 161 – 194.
- [58] Brand U. Chemical diagenesis and dolomitization of Paleozoic high-Mg calcite crinoids [J]. Carbonates and Evaporites, 1990, 5(2): 179 – 196.
- [59] Dickson J. Transformation of echinoid Mg calcite skeletons by heating [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(3): 443 – 454.
- [60] 张学丰, 胡文瑄, 张军涛. 白云岩成因相关问题及主要形成模式 [J]. 地质科技情报, 2006, 25(5): 32 – 40.
- Zhang Xuefeng, Hu Wenxuan, Zhang Juntao. Critical Problems for Dolomite Formation and Dolomitization Models [J]. Geological Science and Technology Information, 2006, 25(5): 32 – 40.
- [61] 黄思静, 张雪花, 刘丽红, 等. 碳酸盐成岩作用研究现状与前瞻 [J]. 地学前缘, 2009, 16(5): 219 – 231.
- Huang Sijing, Zhang Xuehua, Liu Lihong, et al. Progress of research on carbonate diagenesis [J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(5): 219 – 231.
- [62] Melim L, Westphal H, Swart P, et al. Questioning carbonate diagenetic paradigms: evidence from the Neogene of the Bahamas [J]. Marine Geology, 2002, 185: 27 – 53.
- [63] Azmy K, Brand U, Sylvester P, et al. Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): Evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis [J]. Chemical Geology, 2011, 280: 180 – 190.
- [64] Azmy K, Veizer J, Misi A, et al. Dolomitization and isotope stratigraphy of the Vazante Formation, São Francisco Basin, Brazil [J]. Precambrian Research, 2001, 112: 303 – 329.
- [65] Elderfield H. Strontium isotope stratigraphy [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1986, 57: 71 – 90.
- [66] Hitzman M, Allan J, Beaty D. Regional dolomitization of the Waulsortian limestone in southeastern Ireland: Evidence of large-scale fluid flow driven by the Hercynian orogeny [J]. Geology, 1998, 26(6): 547 – 550.

(编辑 张亚雄)