

东地中海黎凡特盆地白垩纪阿尔布期白云岩成因研究

王小敏, 胡忠亚, 李伟强*

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京210023

摘要: “白云岩问题”一直是碳酸盐岩研究的热点问题。镁作为白云石的主量元素之一, 其同位素组成包含了白云岩化过程和白云岩沉积环境的信息。本文以以色列黎凡特盆地早白垩世末阿尔布期 (~100 Ma) Givat Ye'arim组和Soreq组白云岩为研究对象, 在岩石学、微量元素和C-O-Sr同位素地球化学研究基础之上, 开展了高密度镁同位素分析。结果显示白云岩主要由半自形—自形的泥微晶白云石组成, 岩性致密, 后期成岩改造作用较弱, 因此元素及同位素组成基本可以反映原始白云岩化流体的地球化学特征; C-Sr同位素组成与Albian期海水保持一致, 表明同期咸化海水是白云岩化流体并为白云石形成提供镁离子; 白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值稳定在-2.0‰左右, 没有明显的垂向差异, 表明白云岩化过程中咸化海水供应充足, 流体以渗流方式而不是以扩散方式在松散沉积物中运移, 孔隙水化学组成相对均一, 白云岩镁同位素组成得以与同期海水相平衡。白云岩中陆源风化指示元素Rb和 ΣREE 以及海水盐度指标Na元素含量表现出多期旋回性变化, 反映半封闭体系对周期性气候和环境变化的响应, 然而垂向上稳定的白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值表明区域性的气候变化不会显著改变沉积盆地体系中的镁同位素组成, 因此对于地质历史时期在半局限海洋环境中沉积的巨厚白云岩而言, 其镁同位素组成可以用来示踪全球海水镁同位素波动。

关键词: 白云岩; 镁同位素; 白云岩化

中图分类号: P578.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7493 (2018) 05-0681-11

Genesis of the Albian Dolomite in Levant Basin, East Mediterranean: A Case Study of the Givat Ye'arim Formation and Soreq Formation near Jerusalem, Israel

WANG Xiaomin, HU Zhongya, LI Weiqiang*

State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract: The “dolomite problem” is one of the long-lasting problems in sedimentology. Magnesium is a major element in dolomite, and its isotopic compositions may be used to infer the dolomitization processes and sedimentary environments. In this study, we investigated the Mg isotope compositions of dolostones of the Albian Givat Ye'arim Formation and Soreq Formation of Albian from a section near Jerusalem, Israel. The carbonates are mainly composed of subhedral to euhedral micritic dolomite without notable post-depositional diagenetic alterations. Carbon and strontium isotope compositions of the dolomite are consistent with the Albian seawater, suggesting that the dolomitizing fluid was sourced from the contemporaneous seawater. $\delta^{26}\text{Mg}$ values of dolomite cluster around -2.0‰ and do not show a clear correlation with depth. Combining Mg isotope and C-Sr isotope compositions of dolomite, it is suggested that the Mg supply from seawater for dolomitization was abundant, leading to Mg isotope equilibrium between seawater and dolomite. The rhythmic fluctuations in Na, Rb and ΣREE contents in the dolomite sequence indicate responses of marine environments in a semi-closed basin to variations in regional paleo-climates and paleo-environments.

收稿日期: 2018-02-26; 修回日期: 2018-04-10

基金项目: 国家自然科学基金 (41473002; 41622301) 资助

作者简介: 王小敏, 男, 1992年生, 硕士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业; E-mail: MG1529031@hotmail.com

*通讯作者: 李伟强, 教授, 博导, 矿床学与同位素地球化学; E-mail: liweiqiang@nju.edu.cn

By contrast, the relatively homogeneous dolomite $\delta^{26}\text{Mg}$ values across the sedimentary beddings imply that the regional climate and environment changes had limited impacts on Mg isotope compositions of seawater in local basins. Hence, for massive dolomite that was deposited in partly restricted basins, their $\delta^{26}\text{Mg}$ values likely still trace the Mg isotope composition of seawater in open oceans.

Key words: dolomite; magnesium isotope; dolomitization

Corresponding author: LI Weiqiang, Professor; E-mail: liweiqiang@nju.edu.cn

白云岩是大多数含油气盆地主要油气储层类型之一(漆立新, 2014; 赵文智等, 2014)。近年来, 油气勘探显示地中海东部地区黎凡特盆地具有丰富的油气资源(潘楠, 2016; 刘小兵等, 2017), 同时该盆地在早白垩世阿尔布期(~100 Ma)沉积了巨厚层状白云岩, 研究这些白云岩的成因对于指导未来油气资源评价有重要意义。早先的沉积学研究表明, 该区白云岩主要形成于同生—准同生阶段(Sass and Bein, 1982; Sass and Katz, 1982), 但是对白云岩化精细过程的研究尚有待深入。

白云岩是地球上镁的主要储库之一。在全球镁循环中, 白云岩沉淀是镁进入岩石圈的重要过程(Li et al., 2015; Tipper et al., 2006)。镁作为白云石的主量元素之一, 是白云岩化流体与白云石之间物质传递的重要媒介, 相比于其它地球化学指标, 白云石镁同位素组成可用于反映流体镁来源和水-岩作用机理。目前, 白云岩中的镁同位素已经被应用于示踪热液活动(Lavoie et al., 2014; Walter et al., 2015)、碳酸盐岩风化过程(Gao et al., 2016; Jacobson et al., 2010)和白云岩化过程中镁离子来源(Li et al., 2016; Mavromatis et al., 2014)。虽然理论上深部热液、粘土矿物脱水都可以产生含镁流体并导致白云岩化作用发生(Mansurbeg et al., 2016; McHargue and Price, 1982; 冯明友等 2016), 但由于这些流体总量相对有限, 一般不足以维持大区域尺度的白云岩化作用(Li et al., 2016)。对于地质历史时期广泛分布的巨厚层状白云岩而言, 海水仍然是其镁离子的主要来源(Machel and Mountjoy, 1986; Qing et al., 2001)。镁同位素研究表明, 在海相白云岩形成过程中, 海水在松散灰质沉积物中的运移和流动在不同的水文条件有差异, 并在垂向上产生截然不同的镁同位素演化规律(Higgins et al., 2018; Huang et al., 2015; Peng et al., 2016)。因此, 可以

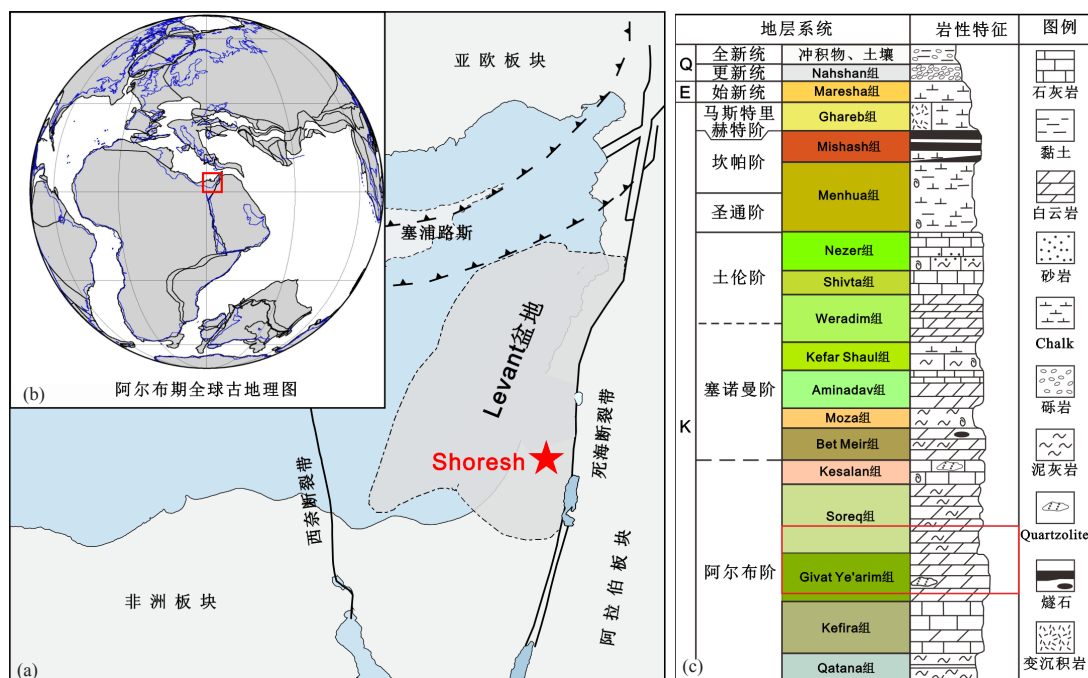
通过分析垂向上白云岩镁同位素组成来反演白云石形成时的水文地质条件, 并进一步研究沉积环境和白云岩化过程。

同时, 是否可以用白云岩中的镁同位素信号反演同时期海水镁同位素, 以及白云岩镁同位素组成是否具有全球对比性, 这是沉积学家和地球化学家广泛争议的问题(Geske et al., 2015; Hu et al., 2017; Li et al., 2015)。沉积学研究表明地质历史时期大多数白云岩沉积于局限碳酸盐岩台地(Machel and Mountjoy, 1986), 碳酸盐岩台地中海水与广海普遍沟通不畅, 因此区域性的气候和环境是否会显著影响泻湖海水中的镁同位素组成, 是评价这些体系中白云岩镁同位素是否具有全球代表性的关键。

本文以以色列晚白垩世阿尔布期巨厚层状白云岩为研究对象, 在岩石学和沉积学研究的基础上, 开展系统的同位素和元素地球化学分析, 剖析了白云岩化流体性质及白云岩化过程, 分析了区域气候和环境变化对局限碳酸盐台地环境中海水镁同位素组成的影响, 以期为碳酸盐镁同位素地质应用以及该区油气勘探提供更多启示和依据。

1 地质背景

露头剖面位于地中海东缘黎凡特盆地的东南部、耶路撒冷市郊区的Shoreish镇(N31°47'33"E35°04'09", 图1a)。自三叠纪开始, 东地中海地区一直是一个保持连续沉积的海相盆地; 早白垩世中晚期, 区域海平面大幅度上升, 在中东和北非的大部分地区形成广阔的碳酸盐岩台地, 发育连续的碳酸盐岩沉积(Rosenfeld and Hirsch, 2005; Walley, 1998)。古地理研究表明, 在早白垩世阿尔布期, 研究区位于赤道附近, 区域温度高, 蒸发作用强(Immenhauser and Scott, 2002; Scotese



a: 研究区位置图 (资料来源: Eppelbaum and Katz, 2011); b: 阿尔布期全球板块构造图 (资料来源: <http://www.odsn.de/>), 研究区位于图中红色方框; c: 研究区地层岩性柱状图;

图1 研究区地质背景图

Fig. 1 Geological background map of the study area

et al., 1988) (图1b)。研究区该期沉积的Givat Ye'arim组和Soreq组主要由厚层状白云岩组成, 局部夹薄层状页岩和泥灰岩, 整体厚度超过130 m, 地层呈近水平产出, 横向连续性好 (Braun and Hirsch, 1994; Sass and Katz, 1982) (图1c)。Soreq组与下伏Givat Ye'arim组是平行不整合接触, 以一套巨厚层状白云岩为界 (Sass and Katz, 1982)。

2 样品采集及分析方法

在详细野外考察的基础上, 实测剖面厚度约83 m, 包含Givat Ye'arim组和Soreq组下部地层, 以大约1.5 m的间距进行等密度采样。另外, 在Givat Ye'arim组的底部厚层状白云岩地层中以10 cm间距进行高密度补充采样。所有样品均磨制岩石薄片, 进行岩相学观察和鉴定。在进行地球化学分析之前, 样品首先用玛瑙研钵磨成粉末 (<200目)。

本次元素含量分析针对的是全岩样品, 称取50 mg样品粉末, 使之全部溶于4 mL浓HCl和0.2 mL HF混合酸中。全岩Na, Mg, Al, Ca和Fe元素含量使用等离子体发射光谱仪测定 (天瑞仪器ICP3000 ICP-OES), 微量元素含量用高分辨率等离子质谱

仪测定 (Aurora M90 Q-ICP-MS)。

C和O同位素分析使用Thermo Finnigan Delta V Plus IRMS型气体稳定同位素质谱仪。在高纯氮气保护中, 80~120 μg 白云岩粉末和无水磷酸在70°C的条件下反应6 h, 并通过连续流样品处理装置Gas Bench II将生成的 CO_2 连接至IRMS。测试的C-O同位素值用Vienna PDB作为标准计算 δ 值, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析精度分别优于0.09‰ (1SD)和0.08‰ (1SD)。

锶同位素分析使用Thermo Scientific Triton TI型热电离质谱仪。称取粉末样品50 mg, 加入5 mL 1M的醋酸溶解样品, 2 h后离心并取上层清液; 将溶液蒸干溶于3N硝酸, 使用Sr特效树脂进行Sr的提纯, 从每个样品中分离出约500 ng的Sr用于同位素测量。TIMS测试中样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 精度优于0.000006 (1SE), 火成岩标准物质BHVO-2和AGV-2与国际推荐值一致 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{AGV-2}}=0.703951\pm0.000006$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{BHVO-2}}=0.703474\pm0.000006$)。

镁同位素分析前首先将含有50 μg Mg的全岩样品使用硝酸溶解, 然后依次使用Biorad阳离子交换树脂AG 50W-X12和AG 50W-X8(100~200目)将样品中Mg与Na, Al, Ca, Fe等元素分离, 获得纯镁溶

液。选取美国地质调查局(USGS)的火成岩标准物质DTS-2b和IAPSO标准海水作为可靠性监控,随待测样品一同进行Mg的化学提纯过程,用以检测化学流程的可靠性。分离后的样品中需保证镁提取率高于98%,方可进行同位素测试。镁同位素测试使用Thermo Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS型多接收等离子体质谱仪。在测试分析前首先用仪器测定纯镁溶液DSM3和Cambridge1的镁同位素组成并与国际报道值对比用以检测仪器的稳定性。Mg同位素分析详细过程参照Li等(2012, 2014)。本次分析过程中,实验室内标DSM3和Cambridge1测量的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值分别是 $0.02\text{‰} \pm 0.02$ (2SD, N=2)和 $-2.59\text{‰} \pm 0.05$ (2SD, N=2),火成岩标样DTS-2b和IAPSO海水的值分别是 $-0.28\text{‰} \pm 0.04$ (2SD, N=2)和 $-0.80\text{‰} \pm 0.02$ (2SD, N=2)。这些标样数据与前人(Teng et al., 2015)报道的数值一致,测试样品的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值与 $\delta^{25}\text{Mg}$ 线性相关。

3 结果与讨论

研究剖面白云岩(Givat Ye'arim组 SH-A~SH-J) $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值主要集中在 $2.09\text{‰} \sim 3.44\text{‰}$ 之间(表1),基本与全球阿尔布阶海水($\delta^{13}\text{C}_{\text{碳酸盐}} \approx 2.5\text{‰}$, 据Saltzman and Thomas, 2012)一致(图2)。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值分布在 $0.707374 \sim 0.707616$ 之间,主要集中在 $0.7073 \sim 0.7075$ 之间(表1),与同期海水值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{海水}} = 0.7074$, 据McArthur et al., 2012)接近(图2)。白云岩氧同位素变化较小, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 在 $-1.79\text{‰} \sim -0.08\text{‰}$ 之间。白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$ 值变化范围

为 $(-2.21\text{‰} \pm 0.06) \sim (-1.98\text{‰} \pm 0.03)$ 。白云岩Na的含量 $56 \times 10^{-6} \sim 875 \times 10^{-6}$,全岩未检测到K元素。全岩Rb含量变化于 $1 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$ 之间, ΣREE 含量变化于 $1 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 之间(表2)。

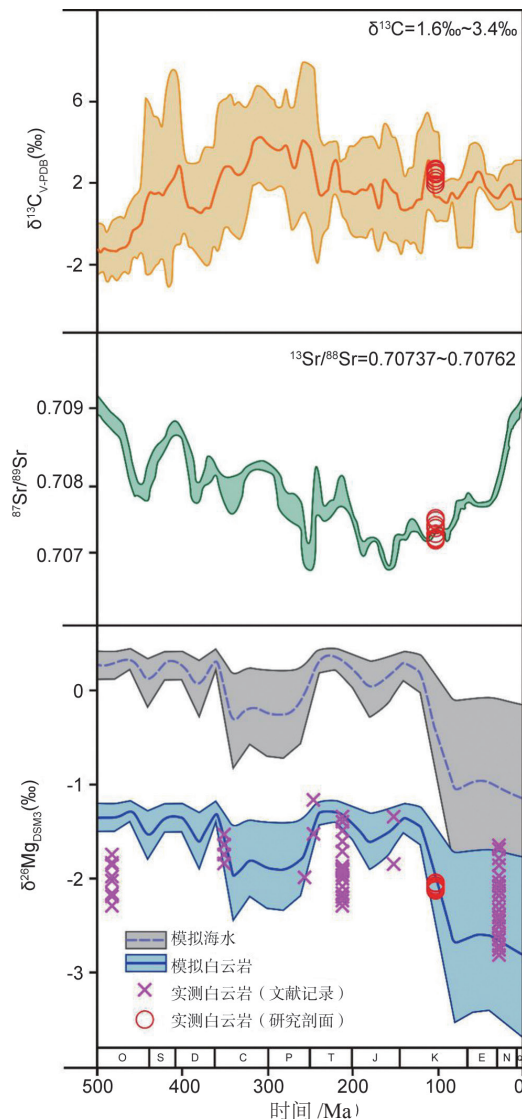
野外剖面上,Givat Ye'arim组和Soreq组主要由粉晶—细晶白云岩组成,垂向厚度大、横向连续性好,区域上未见明显的断裂构造和岩浆侵入体(图3a)。显微岩石薄片观察进一步表明,组成这些白云岩的白云石颗粒以半自形—自形为主,扫描电镜下可见清晰的三维菱面体结构,粒径在 $50 \sim 90 \mu\text{m}$ 之间;岩性整体相对致密,次生方解石脉、白云石次生加大和溶蚀孔隙等成岩改造现象在本区白云岩中均不发育(图3c, d)。因此,整体上看,本区白云岩没有受到明显的后期流体改造。

由于在碳酸盐岩沉积和成岩改造过程中没有明显的碳—锶同位素分馏(Hodell et al., 1989),碳酸盐岩碳—锶同位素被广泛用于地层划分对比和成岩流体来源分析(Elderfield, 1986; 黄思静等, 2006; 沈树忠等, 2010)。已有的菊石化石研究表明,Shoreh地区Givat Ye'arim组和Soreq组碳酸盐岩主要发育于白垩纪阿尔布期(Rosenfeld and Hirsch, 2005; Sass and Katz, 1982)。因此,沉积期海水是Givat Ye'arim组和Soreq组碳酸盐岩发生白云岩化作用的流体来源,在白云岩化过程结束之后,区域白云岩没有发生显著的成岩改造,继承并保存了同期海水的地球化学信号特征。

对比白云岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 值变化范围和前人报道

表1 Shoreh剖面白云岩碳—氧—锶—镁同位素组成特征
Table 1 Carbon—oxygen—strontium—magnesium isotope data for Shoreh section dolomite

样号	深度/m	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	1 SE	$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$	2SD	$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$	2SD
SU16B	11	—	—	—	—	-2.09	0.03	-1.08	0.04
SH-A	79.2	3.05	-1.79	0.707493	4	-2.02	0.01	-1.06	0.00
SH-B	79.27	2.97	-1.61	0.707527	3	-1.99	0.02	-1.03	0.01
SH-C	79.33	2.25	-1.65	0.707616	3	-2.21	0.06	-1.15	0.00
SH-D	79.4	2.09	-1.7	0.707568	4	-2.18	0.02	-1.13	0.00
SH-E	79.47	2.95	-1.61	0.70757	3	-2.12	0.00	-1.09	0.01
SH-F	79.53	3.13	-1.64	0.707534	4	-2.12	0.04	-1.09	0.01
SH-G	79.6	3.26	-1.66	0.707509	4	-1.98	0.03	-1.03	0.01
SH-H	79.67	3.44	-0.31	0.707466	4	-1.99	0.03	-1.05	0.03
SH-I	79.73	3.28	-0.08	0.707441	3	-2.00	0.09	-1.05	0.05
SH-J	79.8	1.56	-0.76	0.707374	3	-2.06	0.05	-1.06	0.02



显生宙海水白云岩镁同位素变化曲线引自Li等(2015)。测量的白云岩镁同位素数据引自Galy等(2002); Jacobson等(2010); Geske等(2012); Azmy等(2013); Fantle和Higgins(2014); Blattler等(2015); Lavoie等(2014); Hu等(2017)

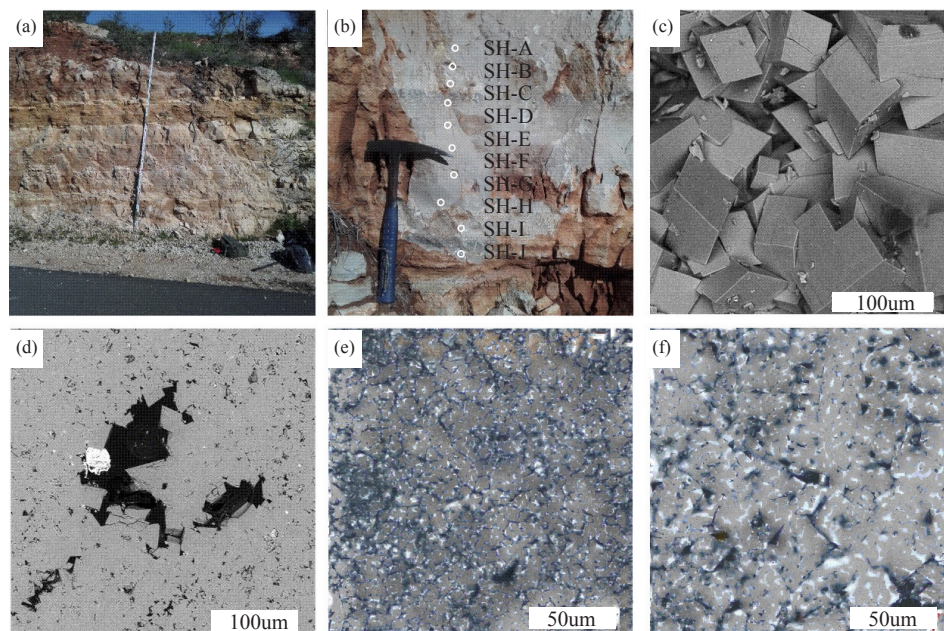
图2 白云岩C-Sr-Mg同位素与同期海水对比图
Fig. 2 Comparison of measured dolomite C-Sr-Mg isotope ratios versus coeval seawater

的准同生-同生期沉积的白云岩氧同位素成分($\delta^{18}\text{O}_{\text{白云岩}}$ 在 -8‰ 到 1‰ 之间, 据Kırmacı, 2008; Qing et al., 2001; Rameil, 2008; 陈琪等, 2012; 郑荣才等, 2017; 朱井泉等, 2003), 本区白云岩氧同位素相对较正, 表明在成岩阶段大气淡水参与较少(Land, 1973)。因此可以推断白云岩沉积期基本没有经历过长时间的地表暴露过程, 基本排除了混合水白云岩化作用的影响。白云岩氧同位素组成主要受海水氧同位素组成和沉积温度控制。由于全球海水质量巨大, 海水对氧同位素具有

表2 白云岩Mg/Ca比值和Na, Rb, Σ REE含量数据

Table 2 Dolomite Mg/Ca ratio (mol/mol), Na, Rb and Σ REE content ($\times 10^{-6}$)

样号	深度/m	地层	Mg/Ca	Na	Rb	Σ REE
SU24	1.0	Soreq	1.11	213	6	4.5
SU23	2.4	Soreq	1.15	92	3	1.8
SU22	3.6	Soreq	1.14	56	1	1.2
SU21	4.6	Soreq	1.16	114	1	2.1
SU20	5.0	Soreq	1.16	224	9	5.9
SU19	6.7	Soreq	1.16	137	6	4.6
SU18	8.3	Soreq	1.14	272	7	7.8
SU17	10.7	Soreq	1.15	177	15	7.7
SU16	11.5	Soreq	1.11	212	17	10.8
SU15	12.7	Soreq	1.13	115	8	9.5
SU14	16.2	Soreq	1.15	283	7	3.1
SU13	18.2	Soreq	1.13	73	20	8.7
SU12	20.3	Soreq	1.12	234	18	12
SU11	20.5	Soreq	1.04	535	16	10.6
SU09	22.5	Soreq	1.06	484	11	6.9
SU08	24.0	Soreq	1.07	200	5	3.8
SU07	25.4	Soreq	1.06	175	10	5.2
SU06	26.2	Soreq	1.12	263	12	9.9
SU05	29.4	Soreq	1.10	413	10	7.6
SU04	30.5	Soreq	1.01	436	24	15.5
SU03	31.5	Soreq	1.06	190	2	3.4
SU02	33.3	Soreq	1.13	185	5	2.8
SU01	33.6	Soreq	1.12	875	5	2.9
SH01	35.0	Givat Yearim	1.12	208	2	1.7
SH02	36.3	Givat Yearim	1.09	292	3	2.4
SH03	38.3	Givat Yearim	1.05	154	2	1.7
SH04	40.0	Givat Yearim	1.15	156	1	1.2
SH05	41.4	Givat Yearim	1.13	174	4	4.5
SH06	42.9	Givat Yearim	1.14	177	13	9.9
SH07	44.8	Givat Yearim	1.12	216	4	3.3
SH08	45.5	Givat Yearim	1.11	250	27	15.9
SH09	46.7	Givat Yearim	1.11	445	12	7
SH10	48.7	Givat Yearim	1.14	209	13	10.1
SH11	49.8	Givat Yearim	1.11	290	21	14.4
SH12	52.2	Givat Yearim	1.06	305	2	1.8
SH13	53.2	Givat Yearim	1.01	443	2	1.3
SH14	54.4	Givat Yearim	0.99	278	6	3.7
SH15	55.7	Givat Yearim	1.08	297	1	1.4
SH16	56.5	Givat Yearim	1.01	382	3	3.3
SH17	57.3	Givat Yearim	1.12	216	3	2.3
SH18	58.8	Givat Yearim	1.06	471	5	5
SH19	60.0	Givat Yearim	1.01	317	4	3.7
SH20	61.8	Givat Yearim	1.12	331	3	1.9
SH21	64.6	Givat Yearim	0.83	392	8	7.9
SH22	66.6	Givat Yearim	1.02	228	11	6.7
SH23	69.7	Givat Yearim	1.00	289	11	6.5
SH26	73.8	Givat Yearim	0.99	118	19	16.9
SH27	76.8	Givat Yearim	0.96	328	2	2
SH28	78.3	Givat Yearim	1.00	108	13	12.6
SH29	79.1	Givat Yearim	1.12	136	5	8.4
SH30	79.9	Givat Yearim	1.02	109	3	3.6
SH31	82.9	Givat Yearim	1.00	126	2	3.7



(a) 野外照片 (Soreq组顶部); (b) Givat Ye'arim组白云岩SH-A ~ SH-J采样位置; (c) SEM观察到自形的白云石晶体 (SU-03, Givat Ye'arim组); (d) SEM观察到白云岩中分布有氧化铁 (BSE图像, SH-12, Soreq组); (e) 显微镜下自形白云石, 晶粒5~10 μm (SU-19, Soreq组); (f): 自形白云石, 晶粒~50 μm (SH-12, Givat Ye'arim组)

图3 野外照片及显微镜观察结果

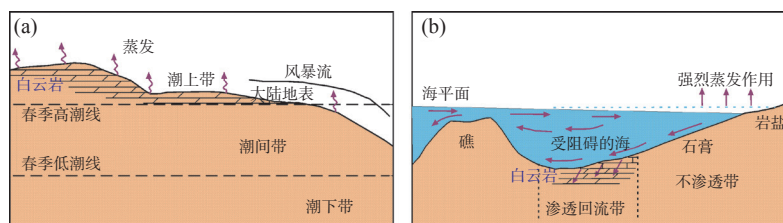
Fig. 3 Field photos and photomicrographs of the dolomite samples

巨大的缓冲能力, 显生宙以来海水平均氧同位素组成在 -1‰ ~ 1‰ (VSMOW)之间波动, 平均在 0‰ (VSMOW)左右(Jaffrés et al., 2007), 现代海水的平均 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值大约为 $-0.28 \pm 0.5\text{‰}$ (Shackleton, 1976)。依据最近发表的平衡分馏条件下白云石沉淀过程中白云石与水溶液之间的氧同位素分馏系数方程 (Horita, 2014), 按照阿尔布期海水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} \approx 0\text{‰}$ 计算, Givat Ye'arim组和Soreq组白云岩沉积期温度大约在 $25\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该沉积温度符合同生-准同生白云岩化温度特征, 与现代巴哈马泻湖年均温度基本一致 (Carballo et al., 1987)。

3.2 白云岩化过程

通过岩石学以及碳-锶同位素地球化学研究, 黎凡特盆地阿尔布期白云岩发育于同生-准同生阶段。按照经典的白云岩成因模式分析, 这类白云岩形成过程可以分为混合水白云岩化作用、渗透回流白云岩化作用和蒸发泵白云岩化作用 (Machel and Mountjoy, 1986)。由于研究区白云岩普遍具有较正的氧同位素组成, 表明大气淡水基本不参与白云岩化过程, 因此排除了混合水白云岩化模式。渗透回流白云岩化作用和蒸发

泵白云岩化作用在泻湖-潮坪沉积体系中往往是并存的且都以咸化海水为白云岩化流体 (Machel and Mountjoy, 1986; 张学丰等, 2006; 郝云兰等, 2010)。但由于空间分布位置差异, 白云岩化流体在地层中的水文地质条件不同 (图4)。在局限泻湖环境中, 干旱炎热的气候会导致海水蒸发浓缩, Mg/Ca比值上升且密度变大, 咸化海水会以渗流的方式向下进入早先沉积的灰质沉积物中发生白云岩化作用。因此渗流是泻湖环境中白云岩化流体在沉积物孔隙中流动的主要方式 (Adams and Rhodes, 1960)。潮坪环境中, 尤其是潮间带和潮上带, 持续蒸发作用使得潜水面之下的海水因毛细管力而不断上升, 并逐渐浓缩, 形成高盐度卤水从而交代早先方解石和文石 (Hsü and Schneider, 1973)。其水文地质演化特征可以分为三个阶段: 海水充注→毛细管浓缩→蒸发泵吸 (Mckenzie, 1981), 该过程中流体在孔隙中流动方式较为多变。早先由于流体量充足, 可能以渗流为主, 后期在向上运移过程中, 由于不断蒸发浓缩, 流体量减少且流体补给不畅, 扩散运移方式会逐渐占据主导。



(a) 蒸发模式(萨巴哈模式), 据Bush, 1973; (b) 渗透回流白云岩化模式, 据Adams and Rhodes, 1960

图4 潮坪-泻湖体系不同白云岩化模式特征

Fig. 4 Different dolomitization processes in a tidal flat-lagoon system

在地质历史时期, 局限泻湖环境和潮坪环境往往在空间上紧密相连, 且都可以形成垂向厚度大、横向展布广的大套白云岩体系。通过地球化学元素指标难以对其加以详细区分, 尤其是无法分析沉积期的水文地质条件。当前的白云岩镁同位素研究表明, 如果白云岩化流体以扩散方式在沉积物孔隙中运移, 那么早先形成的白云石 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值较低而晚期形成的白云石 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值较高, 沿流体扩散路径上会产生显著的镁同位素分馏(Huang et al., 2015; Peng et al., 2016)。同时该模式下, 沉积速率、白云石沉淀速率以及海水镁离子浓度变化等都会在不同程度上影响白云石镁同位素组成, 使得白云石与海水之间难以达到镁同位素热力学平衡分馏。而当咸化海水供应充足时, 流体主要以渗流的方式进入灰质沉积物中, 其交代形成的白云石往往较易获得与海水之间的镁同位素平衡(Higgins et al., 2018)。Geske等(2015)研究了海湾地区萨巴哈潮坪上现代白云石镁同位素组成, 结果显示白云石平均 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值为 -0.79‰ , 与现代海水的镁同位素成分接近($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{海水}} = -0.82\text{‰}$, 据Ling et al., 2011)。而巴哈马泻湖体系中的白云石镁同位素组成却与现代海水之间存在 -1.7‰ ~ -1.9‰ 的显著差异(Higgins et al., 2018), 两者之间的镁同位素分馏完全符合同生—准同生条件下(大约 $25\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$)白云石与海水之间的镁同位素平衡分馏特征(Li et al., 2015)。

本次研究中为了进一步剖析白云岩沉积期水文地质特征及白云岩化过程, 我们在镁同位素分析取样过程中, 不仅在大尺度长间距上选取了关键点, 还进行了高密度采样(图3b)。测试结果显示, Givat Ye'arim组中底部的白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$ 值变化范围为 $-2.21\text{‰}\pm 0.06$ ~ $-1.98\text{‰}\pm 0.03$ (表

1)。Soreq组中部的白云岩(样品SU16B) $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$ 值为 $-2.09\text{‰}\pm 0.03$ (表1)。考虑到本实验室的镁同位素分析的外部重现性为 $\pm 0.10\text{‰}$, Shores剖面中Givat Ye'arim组与Soreq组白云岩Mg同位素在60 m深度间距上几乎没有明显的垂向变化, 白云岩镁同位素组成基本均一。Sass and Katz(1982)在本剖面附近的同时期地层中发现石盐晶骸, 证实了本区白云岩化过程中出现海水盐度升高现象。因此, 对比来看, 本区白云岩主要发育在泻湖环境中, 咸化海水供应充足, 渗流是白云岩化流体在孔隙中主要运移方式。同时可以进一步推断, 本区白云岩镁同位素组成与同期海水达到了分馏平衡。

对比Li等(2015)模拟的显生宙不同时期海相白云岩镁同位素值变化曲线, 研究区白垩纪阿尔布期白云岩的镁同位素值与模拟曲线吻合(图2)。依据白云石与溶液之间镁同位素平衡分馏系数方程计算(Li et al., 2015), 早白垩世阿尔布期($\sim 100\text{ Ma}$)全球海水的镁同位素组成大约在 -0.2‰ ~ -0.3‰ ($\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{白云石-溶液}} \approx -1.8\text{‰}$ ~ -1.7‰ , $25\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$)之间, 这个值与现代海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值具有显著差异, 表明在百万年尺度上, 全球海水的镁同位素组成可以存在较大变化。

3.3 泻湖环境对周期性气候变化的响应特征

与广海相比, 泻湖环境由于相对封闭、水量有限、体系的整体缓冲能力较弱, 泻湖海水的化学组成往往对区域气候和环境变化较为敏感(Maynard, 1976)。Shores地区阿尔布阶白云岩Na, Rb和 ΣREE 含量在垂向上表现了多期次旋回性变化(图5, 表2)。剖面上碳酸盐岩Mg/Ca比值接近1(图5, 表2), 且地层岩性均一, 均为纯白云岩, 排除了垂向岩性变化对元素含量变化的影

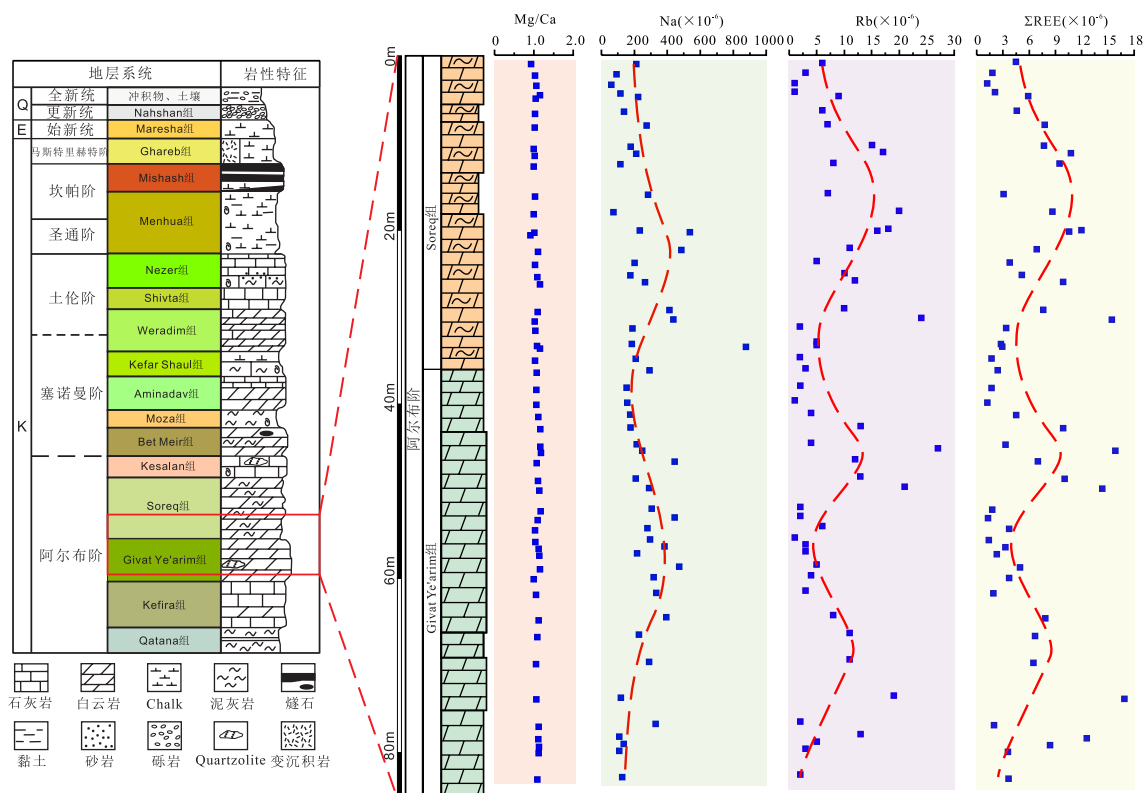


图5 Shoresesh剖面地层对比及白云岩元素含量图

Fig. 5 Stratigraphic variations of elemental compositions of the dolomite

响。同时区域构造研究表明阿尔布期整个黎凡特盆地构造相对稳定,没有显著的岩浆活动和造山运动 (Rosenfeld and Hirsch, 2005; Walley, 1998),因此这些微量元素含量变化主要反应了多期区域气候变化。碳酸盐岩Na元素含量一般与海水盐度成正比例相关,是分析古海水盐度变化的指标元素之一 (Kirmaci, 2008; Reinhold, 1998); Rb和 Σ REE含量则主要用来示踪大陆风化强度变化 (刘春莲等, 2012; 马英军等, 2007)。海水盐度与区域蒸发强度有关,主要受温度控制 (Machel and Mountjoy, 1986),但影响大陆风化强度的因素则较多,包括降雨量、温度、微生物活动等 (刘春莲等, 2012; 马英军等, 2007)。因此垂向上Na与Rb以及Na与 Σ REE含量变化的协调性并不完全一样。整体上看,在Givat Ye'arim组与Soreq组白云岩沉积期,海水盐度经历过2次咸—淡变化。而区域大陆风化强度则具有3次周期性变化 (图5)。

白云岩镁同位素组成均一,并没有呈现出垂向韵律性变化。在海洋镁同位素循环过程中,河

流输入是海水中最主要的镁离子来源,且与海水相比,河流的平均镁同位素组成相对较负,理论上讲短期河流输入量的急剧增加可以影响局限泻湖体系中的镁同位素组成 (Tipper et al., 2006)。但是从沉积学角度看,在泻湖体系中,快速增加的河流输入会使得水体浑浊、淡化,白云岩化过程会终止,因此这个时期泻湖体系中带有明显陆源特征的镁同位素组成不会被白云岩记录。另一方面,由于镁是海水中的主量元素,其同位素组成具有较强的缓冲能力,因此不会像海水中微量元素Rb以及稀土元素含量那样会对小幅度的气候变化作出快速响应。在地质历史时期,由于不同板块分布的纬度差异导致发育在不同位置的泻湖环境蒸发强度存在差异,所以在同一时期的不同的泻湖盐度差异难以避免。本研究中白云岩镁同位素组成与Na含量之间没有明显的关联性,表明盐度效应不会显著地影响泻湖体系中白云岩镁同位素组成。结合上述分析,区域气候变化产生的环境变化不会对泻湖体系中白云岩镁同位素组成造成显著影响。地质历史时期,发育于泻湖体系

中的白云岩, 其镁同位素组成应具有全球可对比性, 可以用来反演古海水的镁同位素组成并示踪重大地质过程。

4 结论

研究区Shoresh剖面由纯白云岩组成, 白云岩经过准同生白云岩化过程形成, 且其成岩后未经受过明显的流体改造作用。白云岩的C-Sr同位素特征表明其白云岩化流体主要为同时期海水, 而Na含量在垂向上的变化则表明白云岩化过程中海水盐度曾经周期性变化。陆源风化指示元素Rb和 Σ REE的含量变化显示了白云岩中记录的大陆风化产物输入强度的周期性变化。白云岩镁同位素在垂向上表现出良好的均一性, 说明区域气候和环境的变化没有对泻湖体系中白云岩镁同位素组成造成显著的影响。研究表明, 对于地质历史时期在半局限海洋环境中沉积的厚层白云岩, 其Mg同位素组成是研究显生宙海水Mg同位素特征的重要载体, 并具有全球可对比性。

致谢: 本研究由国家自然科学基金(41473002; 41622301)联合资助, 以色列海法大学 Bialik Or M博士在野外采样和数据解释上给予了支持和指导。

参考文献 (References)

- 陈琪, 胡文瑄, 李庆, 等. 2012. 川东北盘龙洞长兴组-飞仙关组白云岩化特征及成因[J]. 石油与天然气地质, 33(1): 84-93.
- 冯明友, 强子同, 沈平, 等. 2016. 四川盆地高石梯-磨溪地区震旦系灯影组热液白云岩证据[J]. 石油学报, 37(5): 587-598.
- 黄思静, Hairuo QING, 裴昌蓉, 等. 2006. 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, 22(8): 2123-2132.
- 赫云兰, 刘波, 秦善. 2010. 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), 46(6): 1010-1020.
- 潘楠. 2016. 东地中海地区天然气开发现状与前景[J]. 国际石油经济, 24(11): 81-96.
- 刘小兵, 张光亚, 温志新, 等. 2017. 东地中海黎凡特盆地构造特征与油气勘探[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(4): 540-548.
- 漆立新. 2014. 塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩大油气田勘探实践与展望[J]. 石油与天然气地质, 35(6): 771-779.
- 沈树忠, 朱茂炎, 王向东, 等. 2010. 新元古代-寒武纪与二叠-三叠纪转折时期生物和地质事件及其环境背景之比较[J]. 中国科学(D辑), 40(9): 1228-1240.
- 刘春莲, 杨婷婷, 吴洁, 等. 2012. 珠江三角洲晚第四纪风化层稀土元素地球化学特征[J]. 古地理学报, 14(1): 125-132.
- 马英军, 霍润科, 徐志方, 等. 2004. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素[J]. 地球科学进展, 1: 87-94.
- 赵文智, 沈安江, 郑剑锋, 等. 2014. 塔里木、四川及鄂尔多斯盆地白云岩储层孔隙成因探讨及对储层预测的指导意义[J]. 中国科学: 地球科学, 44: 1925-1939.
- 张学丰, 胡文瑄, 张军涛. 2006. 白云岩成因相关问题及主要形成模式[J]. 地质科技情报, 5: 32-40.
- 郑荣才, 刘萍, 文华国. 2017. 川东北地区飞仙关组和长兴组白云岩成因与成岩-成藏系统[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 44(1): 1-13.
- 朱井泉, 李永铁, 江茂生, 等. 2003. 藏北措勤盆地早白垩世 Aptian-Albian 浅水碳酸盐岩碳同位素组成及其意义[J]. 中国科学(D辑), 3: 216-222.
- Adams J E and Rhodes M L. 1960. Dolomitization by seepage reflux [J]. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 44: 1912-1920.
- Azmy K, Lavoie D, Wang Z, et al. 2013. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: Implications for the origin of dolomites and limestones [J]. Chemical Geology, 356: 64-75.
- Blättler C L, Miller N R and Higgins J A. 2015. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments [J]. Earth and Planetary Science Letters, 419: 32-42.
- Braun M and Hirsch F. 1994. Mid Cretaceous (Albian-Cenomanian) carbonate platforms in Israel [J]. Cuadernos de Geologia Iberica, 18: 58-81.
- Bush P. 1973. Some Aspects of the Diagenetic History of the Sabkha in Abu Dhabi, Persian Gulf [M] // Purser B H (eds.) The Persian Gulf Berlin, Springer: Heidelberg.
- Carballo J D, Land L S and Miser D E. 1987. Holocene dolomitization of supratidal sediments by active tidal pumping, Sugarloaf Key, Florida [J]. Journal of Sedimentary Research, 57(1): 153-165.
- Elderfield H. 1986. Strontium isotope stratigraphy [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 57(1): 71-90.
- Eppelbaum L and Katz Y. 2011. Tectonic-geophysical mapping of Israel and the eastern Mediterranean: Implications for hydrocarbon prospecting [J]. Positioning, 2(1): 36-54.
- Fantle M S and Higgins J. 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 142: 458-481.
- Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, et al. 2002. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 201: 105-115.
- Gao T, Ke S, Teng F Z, et al. 2016. Magnesium isotope fractionation during dolostone weathering [J]. Chemical Geology, 445: 14-23.
- Geske A, Lokier S, Dietzel M, et al. 2015. Magnesium isotope composition of sabkha porewater and related (Sub-) recent stoichiometric dolomites, Abu Dhabi (UAE) [J]. Chemical Geology, 393-394: 112-124.
- Geske A, Zorlu J, Richter D K, et al. 2012. Impact of diagenesis and low

- grade metamorphism on isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and elemental (Ca, Mg, Mn, Fe and Sr) signatures of Triassic sabkha dolomites [J]. *Chemical Geology*, 332–333: 45–64.
- Higgins J A, Blättler C L, Lundstrom E A, et al. 2018. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 512–534.
- Hodell D A, Mueller P A, McKenzie J A, et al. 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(2): 165–178.
- Horita J. 2014. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water– CO_2 to elevated temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 129: 111–124.
- Hu Z, Hu W, Wang X, et al. 2017. Resetting of Mg isotopes between calcite and dolomite during burial metamorphism: Outlook of Mg isotopes as geothermometer and seawater proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 24–40.
- Huang K J, Shen B, Lang X G, et al. 2015. Magnesium isotopic compositions of the Mesoproterozoic dolostones: Implications for Mg isotopic systematics of marine carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 333–351.
- Hsü K J and Schneider J. 1973. Progress Report on Dolomitization–Hydrology of Abu Dhabi Sabkhas, Arabian Gulf and the Persian Gulf [M]. New York: Springer: 409–422.
- Immenhauser A and Scott R W. 2002. An estimate of Albian sea-level amplitudes and its implication for the duration of stratigraphic hiatuses [J]. *Sedimentary Geology*, 152: 19–28.
- Jacobson A D, Zhang Z, Lundstrom C, et al. 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(3–4): 446–452.
- Jaffrés J B D, Shields G A and Wallmann K. 2007. The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years [J]. *Earth-Science Reviews*, 83(1–2): 83–122.
- Kırmacı M Z. 2008. Dolomitization of the late Cretaceous–Paleocene platform carbonates, Gököy (Ordu), eastern Pontides, NE Turkey [J]. *Sedimentary Geology*, 203(3–4): 289–306.
- Land L S. 1973. Holocene meteoric dolomitization of pleistocene limestones, North Jamaica [J]. *Sedimentology*, 20: 411–424.
- Lavoie D, Jackson S and Girard I. 2014. Magnesium isotopes in high-temperature saddle dolomite cements in the lower Paleozoic of Canada [J]. *Sedimentary Geology*, 305: 58–68.
- Li F B, Teng F Z, Chen J T, et al. 2016. Constraining ribbon rock dolomitization by Mg isotopes: Implications for the ‘dolomite problem’ [J]. *Chemical Geology*, 445: 208–220.
- Li W, Beard B L, Li C, et al. 2014. Magnesium isotope fractionation between brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] and Mg aqueous species: Implications for silicate weathering and biogeochemical processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 394: 82–93.
- Li W, Beard B L, Li C, et al. 2015. Experimental calibration of Mg isotope fractionation between dolomite and aqueous solution and its geological implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157: 164–181.
- Li W, Chakraborty S, Beard B L, et al. 2012. Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 333–334: 304–316.
- Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, et al. 2011. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: an excellent geostandard for Mg isotope analysis [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 25(19): 2828–2836.
- Machel H G and Mountjoy E W. 1986. Chemistry and environments of dolomitization: A Reappraisal [J]. *Earth Science Reviews*, 23(3): 175–222.
- Mansurbeg H, Morad D, Othman R, et al. 2016. Hydrothermal dolomitization of the Bekhme formation (Upper Cretaceous), Zagros Basin, Kurdistan Region of Iraq: Record of oil migration and degradation [J]. *Sedimentary Geology*, 341: 147–162.
- Mavromatis V, Meister P and Oelkers E H. 2014. Using stable Mg isotopes to distinguish dolomite formation mechanisms: A case study from the Peru Margin [J]. *Chemical Geology*, 385: 84–91.
- Maynard J B. 1976. The long-term buffering of the oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(12): 1523–1532.
- McArthur J M, Howarth R J and Shields G A. 2012. Strontium Isotope Stratigraphy [M]. 127–144.
- McHargue T R and Price R C. 1982. Dolomite from clay in argillaceous or shale-associated marine carbonates [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 52(3): 873–886.
- Mckenzie J A. 1981. Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi, U. A. E.: A stable isotope study [J]. *Journal of Geology*, 89(2): 185–198.
- Peng Y, Shen B, Lang X G, et al. 2016. Constraining dolomitization by Mg isotopes: A case study from partially dolomitized limestones of the middle Cambrian Xuzhuang Formation, North China [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(3): 1109–1129.
- Qing H, Bosence D W J and Rose E P E. 2001. Dolomitization by penesaline sea water in Early Jurassic peritidal platform carbonates, Gibraltar, western Mediterranean [J]. *Sedimentology*, 48(1): 153–163.
- Rameil N. 2008. Early diagenetic dolomitization and dedolomitization of Late Jurassic and earliest Cretaceous platform carbonates: A case study from the Jura Mountains (NW Switzerland, E France) [J]. *Sedimentary Geology*, 212(1–4): 70–85.
- Reinhold C. 1998. Multiple episodes of dolomitization and dolomite recrystallization during shallow burial in Upper Jurassic shelf carbonates: eastern Swabian Alb, southern Germany [J]. *Sedimentary Geology*, 121(1): 71–95.
- Rosenfeld A and Hirsch F. 2005. The Cretaceous of Israel [M] // Hall J K, Krashennnikov V A, Hirsch F, et al., Geological Framework of the Levant-Volume II: The Levantine Basin and Israel, Jerusalem, Historical Productions–Hall: 394–436.
- Saltzman M R and Thomas E. 2012. Chapter 11–Carbon Isotope Stratigraphy [M]. *The Geologic Time Scale*: Boston: Elsevier: 207–232.

- Sass E and Bein A. 1982. The cretaceous carbonate platform in Israel [J]. *Cretaceous Research*, 3: 135–144.
- Sass E and Katz A. 1982. The origin of platform dolomites: New evidence [J]. *American Journal of Science*, 282: 1184–1213.
- Scotese C R, Gahagan L M and Larson R L. 1988. Plate tectonic reconstructions of the Cretaceous and Cenozoic ocean basins [J]. *Tectonophysics*, 155(1): 27–48.
- Shackleton N J. 1976. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: Oxygen and Carbon isotope analyses in dsdp sites 277, 279, and 281 [J]. *Ligament Balancing*: 743–755.
- Teng F Z, Li W Y, Ke S, et al. 2015. Magnesium isotopic compositions of international geological reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(3): 329–339.
- Tipper E, Galy A, Gaillardet J, et al. 2006. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1–2): 241–253.
- Walley C D. 1998. Some outstanding issues in the geology of Lebanon and their importance in the tectonic evolution of the Levantine region [J]. *Tectonophysics*, 298: 37–62.
- Walter B F, Immenhauser A, Geske A, et al. 2015. Exploration of hydrothermal carbonate magnesium isotope signatures as tracers for continental fluid aquifers, Schwarzwald mining district, SW Germany [J]. *Chemical Geology*, 400: 87–105.