

塔里木盆地和田1井中寒武统膏岩层段 发现原生白云石

王小林¹⁾, 胡文瑄¹⁾, 张军涛²⁾, 朱井泉³⁾, 万野¹⁾

1) 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210093; 2) 中国石化石油勘探开发研究院, 北京, 100083;
3) 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京, 100029

内容提要: 岩石学与地球化学研究表明, 塔里木盆地和田1井中寒武统膏岩层中白云石为原生白云石。岩石学特征上, 白云石晶体微小, 属隐晶—微晶 ($<5\mu\text{m}$), 呈他形—次圆形, 并且不含灰质前驱物。白云石与自生石膏有密切联系, 根据其与石膏的关系及岩石学特征, 可以将其分为两类: A类原生白云石, 包裹在石膏内, 晶体较大, 一般大于 $3\mu\text{m}$; B类原生白云石, 石膏分散在其中, 具有极好的长柱状晶形, 白云石晶体较小, 一般小于 $3\mu\text{m}$ 。地球化学特征上, 两类白云石差别也较明显。A类白云石具有高的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比, 平均为 0.96, 接近化学计量白云石。Na₂O, SrO, FeO, MnO 平均含量分别为 160 $\mu\text{g/g}$, 270 $\mu\text{g/g}$, 2250 $\mu\text{g/g}$, 120 $\mu\text{g/g}$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 与 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 平均值分别为 0.3‰, 24.6‰; 与 A类原生白云石相比, B类原生白云石 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比较低, 平均值为 0.90。具有较高的 Na₂O, FeO, MnO 含量与稍低的 SrO 含量, 平均值分别为 290 $\mu\text{g/g}$, 2540 $\mu\text{g/g}$, 200 $\mu\text{g/g}$, 200 $\mu\text{g/g}$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 与 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 变化不大, $\delta^{13}\text{C}$ 稍低, 平均值为 -0.3‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值较高, 平均值为 25.2‰。研究表明, 文中白云石为原生沉淀, 而非交代前驱物灰岩形成, Mg 的来源为强烈蒸发形成的高盐度咸水。微生物可能参与了白云石沉淀过程。

关键词: 原生白云石; 形成机理; 膏岩层; 中寒武统; 塔里木盆地

自然界中是否存在原生白云石(岩)是地球科学的重要科学问题。通常认为, 绝大部分白云石都是次生交代成因, 由富镁流体交代灰岩或灰质沉积物所形成 (Machel and Lonnee, 2002; 张学丰等, 2006)。相比而言, 在实验室条件下 ($20 \sim 30^\circ\text{C}$, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$), 通过无机合成很难获取有序度高的化学计量白云岩 (Land, 1998), 尽管不少学者认为这是动力学条件制约的结果 (Machel and Mountjoy, 1986; Sibley et al., 1987; Warren, 2000; Machel, 2004; 张学丰等, 2006), 但动力学条件如何制约白云石直接从海水中沉淀, 目前尚不很清楚 (Machel, 2004)。一般认为, 由于 Mg^{2+} 对水分子的静电引力比 Ca^{2+} 高约 20%, 而比 CO_3^{2-} 大更多, 因此 CO_3^{2-} 难以突破水合壳层而与 Mg^{2+} 结合; 同时, 由于 SO_4^{2-} 易与 Mg^{2+} 紧密结合, 所以会使得水体中的自由 Mg^{2+} 大为减少, 从而造成白云石难于直接沉淀 (Warren, 2000)。由此可见, 自然界原生白云石难于形成与保存。

然而, 根据一些研究报道, 在一些沉积环境中也发现了原生白云石, 这些环境可以是盐湖 (刘集银等, 1986; 于炳松等, 2007)、潟湖 (von der Borch and Lock, 1979; Rosen et al., 1988; Vasconcelos and McKenzie, 1997; Wright, 1999; Wacey et al., 2007)、半深海 (Kelts and McKenzie, 1982; Pisciotto and Mahoney, 1981) 以及萨布哈 (Patterson and Kinsman, 1982), 等。对于控制这些原生白云石形成的影响因素, Sibley 和 Gregg (1987) 与 Land (1998) 认为, 在正常温度条件或自然环境下, 没有细菌作用, 白云石难以直接沉淀。Vasconcelos 等 (1995) 认为, 微生物活动可以克服白云石沉淀过程中的动力学障碍, 从而使得白云石得以直接从溶液中沉淀。硫酸还原细菌 (SRB) 通过新陈代谢活动将硫酸根还原为 HS^- , HS^- 与 Fe^{2+} 结合形成黄铁矿从溶液中沉淀, 从而解放出了被硫酸根束缚的镁离子, 使得白云石得以沉淀。此后, 这一机制无论是在自然界条件下 (Wright, 1999) 还是实验室条件下

注: 本文是国家科技重大专项 (编号: 2011ZX05005-002-008HZ) 和国家自然科学基金青年基金资助项目 (编号: 41203045) 的成果。

收稿日期: 2015-03-11; 改回日期: 2015-12-09; 责任编辑: 黄敏。Doi: 10.16509/j.georeview.2016.02.015

作者简介: 王小林, 男, 1982年生, 副教授, 从事白云岩储层和地质流体高温高压实验研究。通讯地址: 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号南京大学地球科学与工程学院。Email: xlinwang@nju.edu.cn。

(Warthmann et al., 2000; Wright and Wacey, 2004; Vasconcelos et al., 2005)都得到了验证。然而,也有研究指出,在没有微生物作用的条件下,强烈蒸发的潟湖环境也可以沉淀出白云石(Wanas, 2002)。因此,对于原生白云石形成是否需要微生物作用尚存在不同认识。

此外,由于原生白云石一般形成于近地表条件下,所以在埋藏成岩过程中很容易发生重结晶(Baker and Burns, 1985; Malone et al., 1994; Mazzullo, 2000)。因此,对于形成时代较老的原生白云石,其原始结构与成分特征很难保存下来,这给古老地层中原生白云石的辨识带来了极大难度。故而,文献中报道的原生白云石形成年代一般较新,只有少数形成时代较老(下第三纪/上白垩统, Wanas, 2002; 中上寒武统, You Xuelian et al., 2013; 上震旦统, 黄志诚等, 1996)。

本文报道了作者在对塔里木盆地和田 1 井中寒武统岩芯进行考察过程中的初步成果,发现膏岩层中除硬石膏外,还发育了一类原生白云石,文中报道了其岩石学与地球化学特征,并据此讨论了其成因机理。研究成果有助于加深对原生白云石(特别是古老地层中)的分布、存在形式及其形成机理这一重要科学问题的认识。

1 地质背景

塔里木盆地位于中国西北部新疆维吾尔自治区境内,为一具有陆壳变质基底的大型叠合盆地(贾承造, 1999; 金之钧和王清晨, 2004; Tuo Jincai and Philp, 2003)。塔里木板块经历了复杂的构造演化,现今可以分为“三隆四拗”7 个构造单元(图 1a)。如图 1a, 本文所研究的和田 1 井位于中央隆起区的巴楚隆起。中央隆起区横亘于盆地中部,夹持在北部拗陷、西南拗陷和塔南隆起之间,总体呈近东西向展布,略呈向南凸出的弧形,延伸 1200 km 以上,宽 60 ~ 150 km,面积大于 $12 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。巴楚隆起位于中央隆起带西侧,为一整体向南东倾的复式隆起,面积约 $4.3 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。从震旦纪到三叠纪,元古代形成的构造格局没有发生大的变化,尽管由于变质基底倾斜和拉张,使上覆地层的分布和性质有一定变化,但是浅海广布和海陆交汇的格局并没有改变(贾承造等, 2007)。

和田 1 井钻遇中寒武统沙依里克组(未钻穿)。中寒武统阿瓦塔格组分为上部的含膏云岩段与下部的上膏岩段。含膏云岩段主要岩性为膏质云岩、白

云岩,底部为膏质泥岩;上膏岩段主要岩性为膏岩、膏盐岩与灰质泥岩、膏质泥岩互层,见少量膏质云岩(图 2a)。取芯段位于含膏云岩段的底部,主要岩性从上往下依次为去白云岩化含云灰岩、致密微晶白云岩、与膏岩有关的原生白云石以及他形细晶白云岩(图 2b)。从岩性特征以及盆地古地理格局上看,中寒武世时巴楚隆起区主要为一套蒸发台地相沉积,和田 1 井应属于蒸发台地相中的潟湖微相(图 1b)。

2 样品与方法

在对岩芯进行详细观测的基础上,系统取样 23 件。所有样品都制备了薄片,镜下观察后,选择 6 件含原生白云石的样品制备了电子探针(EPMA)片,对其背散射图像(BSE)进行了精细观测,测定其主量元素 CaO 和 MgO 的含量,以及微量元素 Na_2O 、 K_2O 、 SrO 、 BaO 、 FeO 、 MnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SO_3 等的含量。

为了进一步查明原生白云石的微观特征,选取 4 件含原生白云石的样品,制备成小于 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的片状碎样,对其进行扫描电镜(SEM)分析,并对部分样品成分进行了半定量(EDS)分析。此外,为讨论白云石的形成环境,选取了 12 件样品进行稳定碳氧同位素分析。

EPMA(Electron Probe Micro-analysis)与碳、氧同位素分析是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的。EPMA 仪器型号为 JEOL JXA8100,工作电流 $2 \times 10^{-8} \text{ A}$,加速电压 15 kV。在碳氧同位素分析的制样过程中,为了避免杂质矿物影响,采用牙钻微区采样,牙钻钻头直径为 1 mm,将钻取的样品再研磨至小于 200 目,首先置温箱中烘干,然后在真空中与 100% 的正磷酸反应(其平衡温度,白云岩样品 50 °C,灰岩及其他岩石样品 25 °C;平衡时间,白云岩样品 24 h, CO_2 气体的碳、氧同位素测定在 MAT-252 质谱仪上完成,分析精度优于 $\pm 0.11\%$ 。SEM(Scanning Electron Microscope)分析在中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学和地层学国家重点实验室完成,仪器为 LEO1530VP 型可变压场发射扫描电子显微镜,工作电压 15 kV,样品在分析前经过喷 Pt 处理。

3 原生白云石的岩石学特征

手标本观测发现含原生白云石的膏岩通常呈灰白色,表面颜色不均一,含深灰色—灰黑色斑块与条

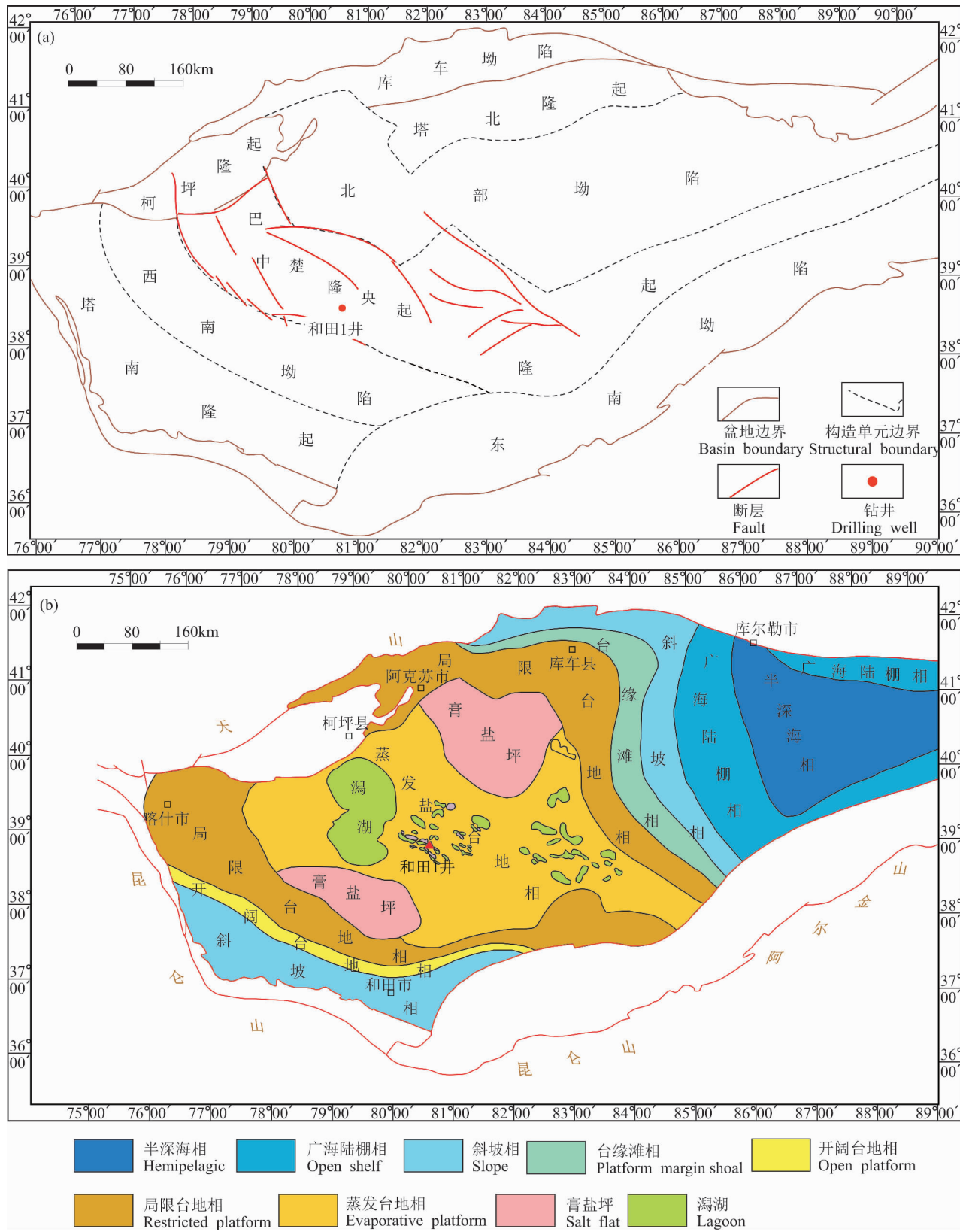


图 1 (a) 塔里木盆地构造区划以及钻井位置; (b)塔里木盆中寒武统沉积相分布图

Fig. 1 (a) Tectonic regions of Tarim Basin and location of study well;

(b) Sedimentary facies of Middle Cabrian of Tarim Basin

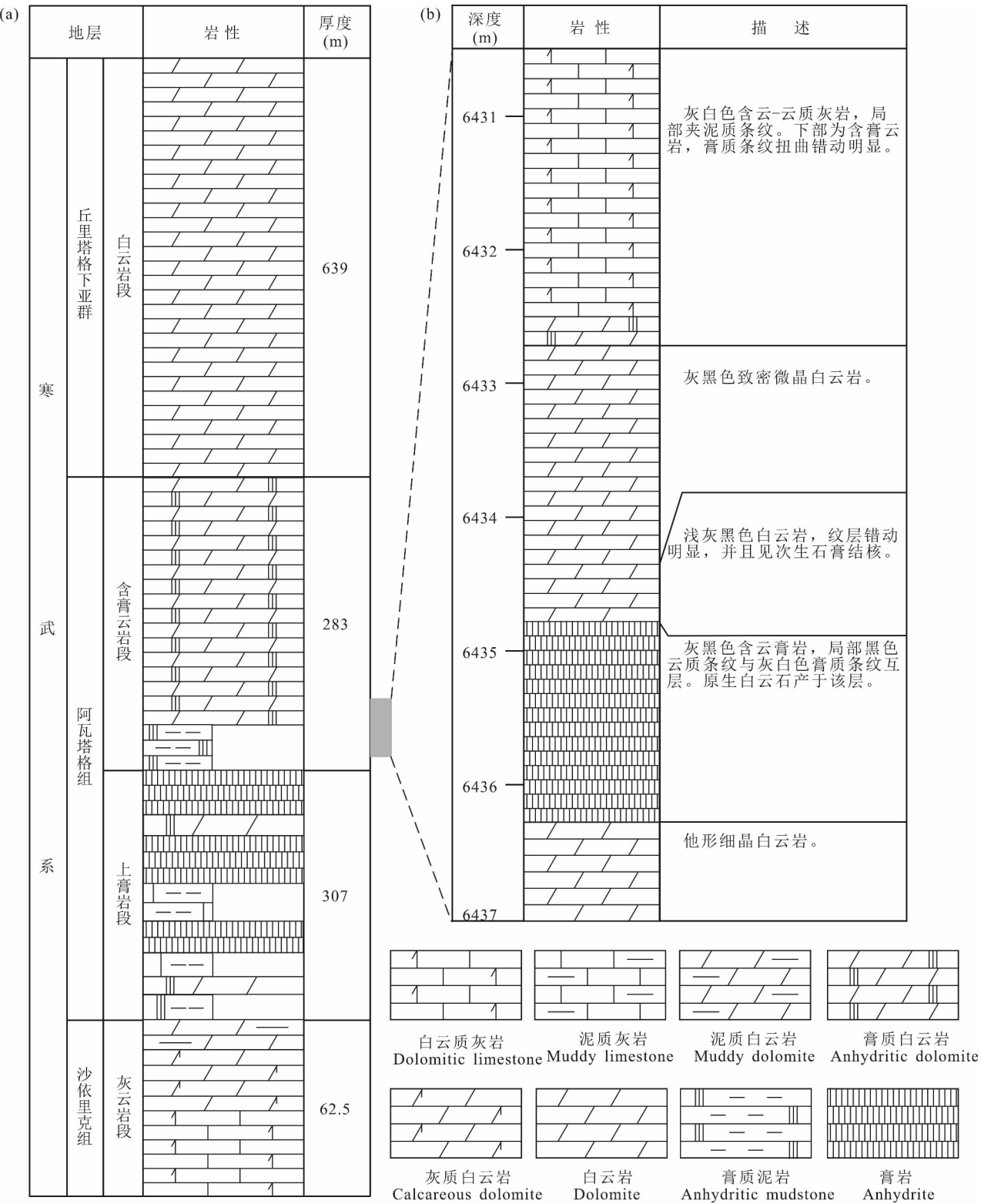


图 2 (a) 和田 1 井岩性寒武系岩性柱状图; (b) 和田 1 井含膏云岩段取芯段岩性柱状图
Fig. 2 (a) Schematic profile of Cambrian sequence of Well Hetian -1; (b) Profile of sampling sequence of Well Hetian -1

纹,而这些深色斑块与条纹正是原生白云石集合体 (图 3a)。这种膏岩与原生白云石层互层的特征,反映了局限、安静的沉积环境,创造了白云石保存原有特征的条件。根据薄片、SEM 和 EPMA-BSE 观测,

进一步确认了岩芯手标本中观测到的石膏与原生白云石的共生现象。并且根据原生白云石与石膏相对含量以及产状的不同,可以将原生白云石分为两类。A 类原生白云石,包裹在硬石膏内,晶体大小一般在 3~5 μm 之间,与硬石膏相比,白云石含量较少,并且硬石膏胶结致密,长柱状晶形少见(图 3b)。相比而言,B 类原生白云石的晶体较小,一般小于 3~5 μm。硬石膏呈长柱状散布于白云石之间,硬石膏含量较少,同时硬石膏具有较好的晶形(图 3c, d, e)。尽管两类白云石都含有一定量的石英,但 B 类原生白云石中的石英含量较多,在 BSE 图像下,表面光滑无微孔者一般为石英。此外,还发现了一定量的针状天青石(图 3f)。两类原生白云石互层,白云石形状不规则,呈他形一次圆状,晶体大小一般小于 5 μm,未发现任何灰质交代残余,指示了其原生沉淀成因(Von der Borch and Jones, 1976; Khalaf, 1990; Wright, 1999; Tucker, 2001; Bojanowski, 2014)。

白云石晶体小于 5 μm,并且呈他形,说明白云石经历的重结晶作用较弱,这也说明石膏层的存在,屏蔽了外来流体对原生白云石的影响,使得其原生结构特征得以保存。另外,无论是手标本观察还是薄片、EPMA、SEM 显微观察,都没有发现与硫还原细菌作用相关的黄铁矿的存在,说明原生白云石的形成可能与硫还原细菌作用关系不大(Nielsen et

al., 1997)。

4 原生白云石的地球化学特征

4.1 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比

理想白云石的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 为 1:1,但是自然界产出的白云石大多是非化学计量白云石,其 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比可以作为其有序度的重要指标(Searl, 1994),除此之外,还可以反映控制其形成的环境特征(Morrow, 1982; Machel and Mountjoy, 1986)。因此,对白云石 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比进行分析与讨论,可以获取其形成环境信息,进而讨论其后期变化过程。

由表 1 可以看出,A 类白云石具有较高的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比,其值位于 0.90~1.03 之间,平均值为 0.96,接近化学计量白云石;B 类白云石 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比稍低,从 0.84 到 0.97 不等,平均值为 0.90。因此,A 类白云石较 B 类白云石具有较高的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比,更为接近化学计量白云石。通常认为,在较低盐度环境下,白云石沉淀速率相对较慢,从而易于形成接近化学计量的白云石。所以,A 类白云石较 B 类白云石形成于相对低盐度的水体中。相比而言,B 类白云石 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比较低,说明其形成的水体具有相对高的盐度,硬石膏量很少,说明石膏沉淀阶段基本结束。石膏大量沉淀消

表 1 塔里木盆地和田 1 井中寒武统两类原生白云石元素组成的电子探针分析结果

Table 1 EMPA data of two types of primary dolomite Well Hetian-1, Middle Cambrian, Tarim Basin

	点号	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	FeO	MnO	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	总量	$\frac{n(\text{Mg})}{n(\text{Ca})}$
A 类原生白云石	1	140	1400	28.749	20.733	3070	—	70	—	5010	67470	2620	57.46	1.01
	2	70	700	30.514	19.721	260	—	240	—	2920	14970	1290	52.273	0.90
	3	140	2120	28.011	20.53	5360	20	190	—	16090	42440	1640	55.341	1.03
	4	100	830	31.169	21.007	610	120	460	—	780	2030	1120	52.781	0.94
	5	360	1930	31.58	21.009	2110	150	300	—	4010	16070	1440	55.226	0.93
	6	70	1490	31.211	20.815	2080	180	380	240	3720	16970	1620	54.701	0.93
B 类原生白云石	1	430	1570	33.475	20.098	2370	30	60	950	2750	13210	1190	55.829	0.84
	2	100	830	31.92	20.223	2530	200	160	—	1750	10030	950	53.798	0.89
	3	540	750	33.065	20.585	710	90	260	240	430	14660	30	55.395	0.87
	4	180	3800	28.921	19.438	500	200	310	230	9610	92180	1920	59.702	0.94
	5	150	620	32.39	19.391	1280	270	540	—	320	2240	640	52.387	0.84
	6	340	220	31.852	19.854	160	100	70	350	320	920	2510	52.205	0.87
	7	540	380	31.779	21.101	1820	150	70	940	740	1200	160	53.48	0.93
	8	320	850	32.908	20.185	2200	200	240	470	1710	910	690	53.852	0.86
	9	80	1580	30.584	19.734	1920	580	250	—	1820	10430	1220	52.048	0.90
	10	460	4200	30.049	20.383	3410	—	—	—	9280	32820	330	55.525	0.95
	11	370	1160	30.247	20.878	3430	—	—	—	1120	9140	520	52.699	0.97

注:“—”表示元素含量低于检测限;CaO,MgO,总量单位均为%;其他单位均为 μg/g。

耗了水体中的 Ca^{2+} , 提高了水体的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比, 在这种较高的水体盐度与 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比条件

下, 白云石快速沉淀, 形成晶体较小的、有序度差的白云石。

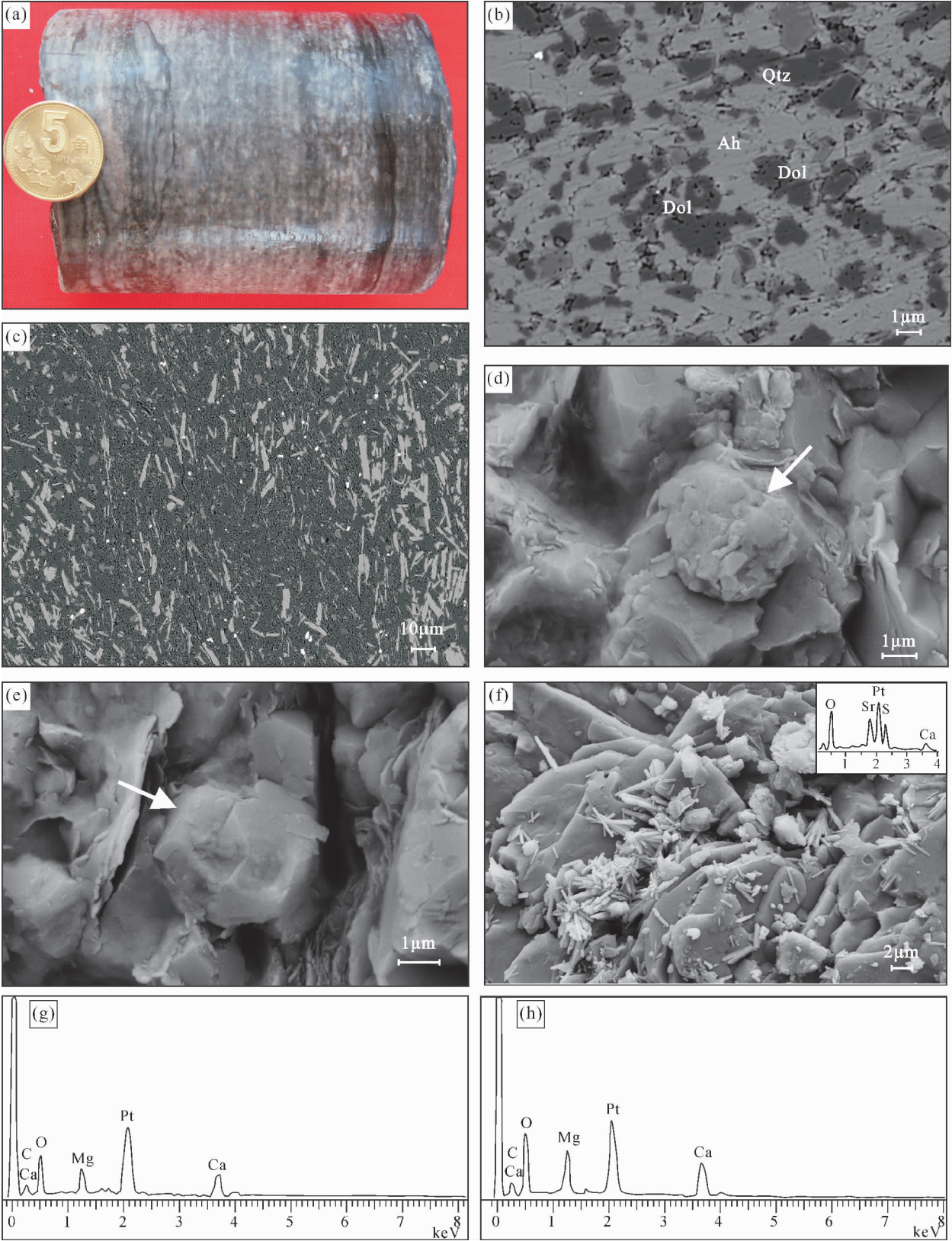


图 3 塔里木盆地和田 1 井中寒武统原生白云石的照片
Fig. 3 Photos of primary dolomite of Well Hetian - 1 , Tarim Basin

(a) 含原生白云石膏岩手标本照片,深色纹层内富含原生白云石;(b) A类原生白云石 BSE 照片,白云石表面表面有微孔,大小在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间。图中 Dol 表示白云石,Qtz 表示石英,Ah 表示硬石膏;(c) B类原生白云石 BSE 照片,硬石膏呈长柱状散布于白云石集合体之间,白云石晶体较小;(d)和(e)B类原生白云石 SEM 照片,白云石晶体呈他形(次圆形),晶体大小约 $1 \mu\text{m}$,白色箭头;(f)天青石,呈针状—柱状;(g),(h)分别为图(d),(e)中原生白云石的能谱分析结果。

(a) A hand specimen of anhydrite rock showing the occurrence of primary dolomite within the dark laminae; (b) Back scattered electron image showing the occurrence of type A primary dolomite. The dolomite crystal size ranges from 3 to $5 \mu\text{m}$ and has micro-pores on the surface. Dol = dolomite, Qtz = quartz, Ah = anhydrite; (c) Back scattered electron image of type B dolomite. The dolomite is microcrystalline. Columnar anhydrite was scattered within the dolomite matrix; (d) and (e) SEM photo of type B dolomite. The dolomite is anhedral (spheroidal) and $\sim 1 \mu\text{m}$ in size (white arrow); (e) Needle-like and columnar celestite; (g) and (h) are the energy dispersive spectroscopic analyses of the primary dolomites showing in (d) and (e), respectively.

以上可见,两类白云石不同的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比说明其形成水体的盐度不同,进而说明沉淀白云石的环境是不断变化的,水体环境的变化导致了不同类型白云石的形成。尽管如此,鉴于两类白云石都为他形,并且表面都有微孔(图3),说明其沉淀速率较快,从而导致晶体缺陷的形成,所以,沉积水体的盐度与 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比总体较高。

4.2 微量元素

如表1和图4,两类白云石均具有比较高的 Na_2O 含量,其中A类白云石 Na_2O 含量在 $70 \sim 360 \mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 $160 \mu\text{g/g}$;B类白云石的 Na_2O 含量在 $100 \sim 540 \mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 $319 \mu\text{g/g}$ 。通常认为,正常海水环境中形成的白云石 Na_2O 含量在 $110 \sim 160 \mu\text{g/g}$ 之间(Veizer,1983; Qing Hairuo and Mountjoy, 1989),与形成于正常海水环境的白云石相比,A、B类白云石具有较高的 Na_2O 含量。高的 Na_2O 含量,说明白云石形成于高盐度环境,这与前述从岩石学特征所分析得出的认识,以及沉积环境背景是一致的。

A类白云石的 SrO 含量在 $30 \sim 460 \mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 $270 \mu\text{g/g}$;B类白云石的 SrO 含量有两个点低于检测限,其余在 $60 \sim 540 \mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 $218 \mu\text{g/g}$ (表1,图4)。据报道,蒸发环境中形成的同生白云石(penecontemporaneous dolomite) SrO 含量在 $500 \sim 700 \mu\text{g/g}$ 之间,而根据 Sr 在海水与白云石之间的分配关系(Baker and Burns, 1985; Land, 1991),可以计算出与正常海水平衡的白云石的 SrO 含量,应在 $470 \sim 550 \mu\text{g/g}$ 之间(Veizer, 1983; Kirmaci and Akdağ, 2005)。因此,与现代白云石相比,A类与B类白云石较低的 Sr 含量可能与白云石形成后的“净化”(purification)过程有关(Land, 1985; Malone et al., 1996),也可能是天青石沉淀,消耗了大量的 Sr (图3f)。

两类白云石均具有较高的 FeO 和 MnO 含量,各

有两个点的 MnO 含量低于检测限。A类白云石的 FeO 和 MnO 含量变化范围分别是 $260 \sim 5360 \mu\text{g/g}$, $20 \sim 180 \mu\text{g/g}$,平均值分别为 $2250 \mu\text{g/g}$ 和 $120 \mu\text{g/g}$ 。B类白云石 FeO 、 MnO 含量变化范围分别是 $160 \sim 5000 \mu\text{g/g}$, $30 \sim 580 \mu\text{g/g}$,平均值分别为 $2257 \mu\text{g/g}$ 和 $202 \mu\text{g/g}$ 。据报道,海水中沉淀出来的方解石 Fe 、 Mn 的平衡浓度分别为 $2 \sim 39 \mu\text{g/g}$ 和 $1 \mu\text{g/g}$ (Veizer, 1983; Qing Hairuo and Mountjoy, 1989)。白云石也具有类似的 Fe 、 Mn 含量,分别为 $3 \sim 50 \mu\text{g/g}$ 和 $1 \mu\text{g/g}$ (Veizer, 1983; Qing Hairuo and Mountjoy, 1989)。文中A类与B类白云石 Fe 、 Mn 含量远高于上述数值,说明其形成于还原环境下富集 Fe 、 Mn 的流体,或者后期成岩过程中 Fe 、 Mn 优先进入白云石晶格(Kirmaci and Akdağ, 2005)。但是本文所讨论白云石由于硬石膏的屏蔽作用,成岩流体很难对其进行改造,故而高的 Fe 、 Mn 含量说明沉积水体具有较高的 Fe 、 Mn 含量,反映了高盐度的浓缩水体环境。 Fe 的硫化物在BSR环境中常见(黄思静等,2007; Baldermann et al., 2015),白云石具有较高的 Fe 含量而未见黄铁矿,说明白云石的形成可能与硫还原细菌作用关系不大。

4.3 稳定碳、氧同位素

在碳氧同位素分析过程中,为了对比研究,除了对两类原生白云石做了系统分析外,还对剖面上部的致密微晶白云岩(图2b)做了分析。其中 $\delta^{13}\text{C}$ 单位 PDB 标准, $\delta^{18}\text{O}$ 单位 SMOW 标准(表2)。

如表2和图5,在这三种白云石中,致密微晶白云石具有最低的 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 值,6组数据均为 -1.8‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 值变化范围为 $24.7\text{‰} \sim 25.1\text{‰}$,平均值为 24.9‰ 。A类原生白云石 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 大于0,测得两组数据分别为 0.1‰ 和 0.4‰ ;其 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 值较低,分别为 24.5‰ 和 24.8‰ 。与A类原生白云石相比,B类原生白云石 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 较负,在 $-0.5\text{‰} \sim 0.2\text{‰}$ 之间,平均值为

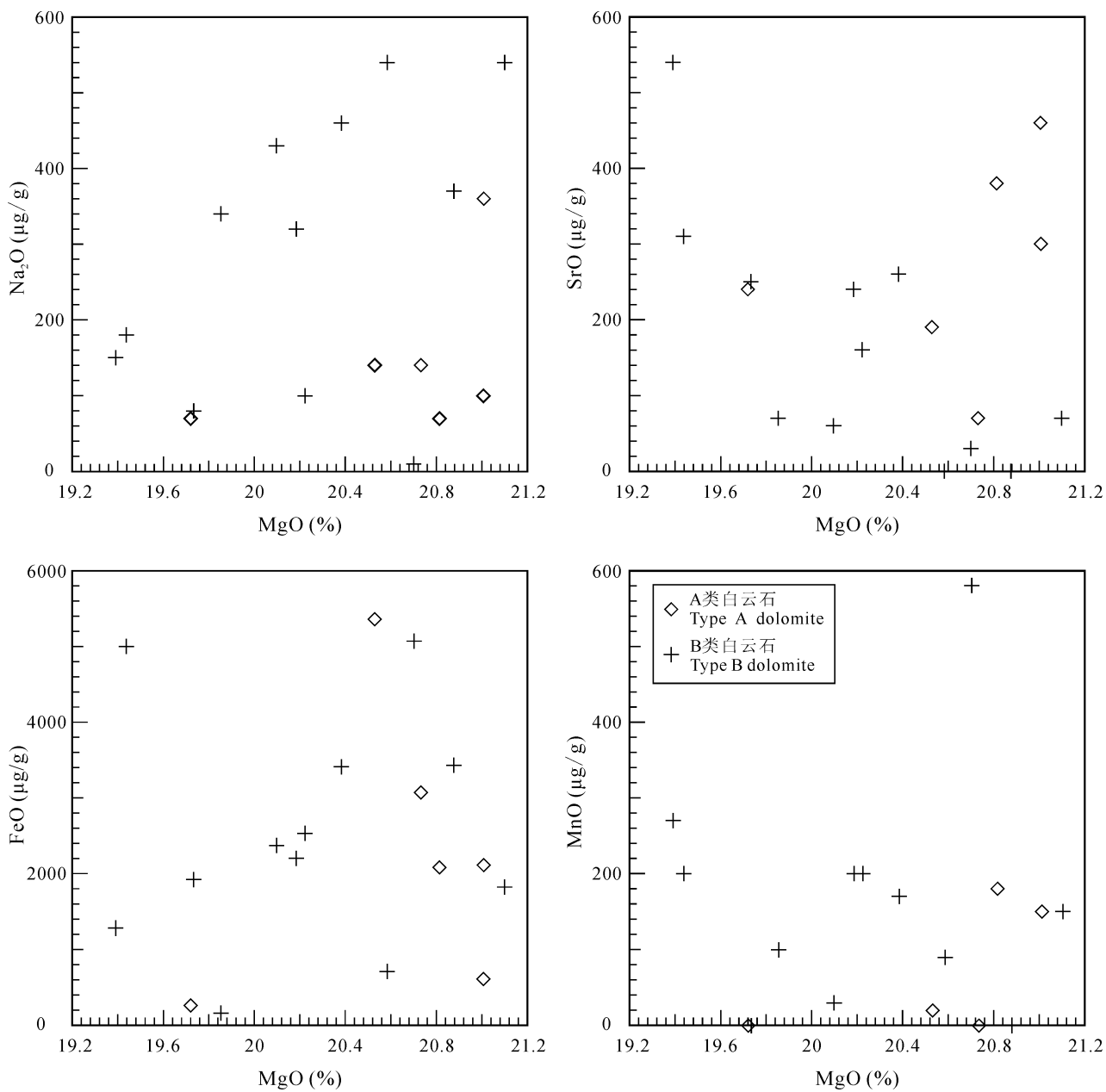


图 4 塔里木盆地和田 1 井中寒武统两类原生白云石的 Na₂O、FeO、MnO vs. MgO 含量投点图

Fig. 4 Na₂O, FeO, MnO vs. MgO contents of two types of primary dolomite of Well Hetian - 1, Tarim Basin

-0.3‰; $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 与 A 类白云石相比稍高, 在 24.9‰ ~ 25.7‰ 之间, 平均值为 25.2‰。

中寒武统碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)、 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 变化范围分别为 -2.0‰ ~ 1.0‰, 20.6‰ ~ 23.2‰ (Veizer et al., 1999)。从表 2 可以看出, 所有样品 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)、 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 值均落在海相碳酸盐岩范围内, 并且明显富集 ^{18}O 。B 类原生白云石具有最高的 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 值, 说明其形成水体具有最高的盐度, 这与微量元素讨论的结果相吻合。从碳同位素

组成上看, 两类原生白云石 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 值接近, 而致密微晶白云石 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 值最低, 可达 -1.8‰, 但是 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 值与其他两类白云石相差不大, 排除了大气淡水参与下的混合水白云岩化成因。较低的 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 值可能由于生物呼吸作用释放大量贫 ^{13}C 的 CO_2 , 从而导致沉淀白云石的水体富含贫 ^{13}C 的 CO_3^{2-} , 形成的白云石也就具有低的 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 值 (Patterson and Walter, 1994)。

关于白云石氧同位素地质温度计的研究已有很

表 2 塔里木盆地和田 1 井中寒武统致密微晶白云石与原生白云石碳氧同位素组成

Table 2 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of micrite dolomite and primary dolomite of Well Hetian -1, Tarim Basin

描述	MD	MD	MD	MD	MD	MD	A	A	B	B	B	B
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})$	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	0.1	0.4	-0.5	-0.5	-0.5	0.2
$\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}}(\text{‰}, \text{SMOW})$	24.8	25.0	24.7	24.7	25.1	25.0	24.5	24.8	25.0	25.2	25.7	24.9
$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}(\text{‰}, \text{SMOW})$	-5.1	-4.8	-5.2	-5.2	-4.7	-4.8	-5.4	-5.1	-4.8	-4.6	-4.2	-4.9

注:MD 表示致密微晶白云石,A,B 分别表示 A 类,B 类原生白云石。

多报道 (Northrop and Clayton, 1966; Fritz and Smith, 1970; Friedman and O'neil, 1977; Mathews and Katz, 1977; Land, 1985)。在已知白云石以及沉淀流体的氧同位素组成的情况下,可能推算出白云石的形成温度。理论上来说,只要确定白云石氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}}$)、流体氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) 以及形成温度 (T) 三个变量中的任何两个,就能得到第三个变量的值。但是,由于古代沉淀白云石流体的氧同位素组成难以获得,因此一般通过流体包裹体等手段获取其形成温度后,推算流体的氧同位素组成。然而,由于在实验室条件下难以沉淀出白云石,使得人们对低温条件下白云石与流体的氧同位素分馏关系不甚明了。最近,在微生物参与的情况下,Vasconcelos 等(2005)在实验室温压条件下沉淀出白云石,并且计算出了新的白云石氧同位素地质温度计:

$$1000 \ln \alpha_{\text{dolomite} \text{---} \text{water}} = 2.73 \times 10^6 T^{-2} + 0.26$$

(1)

他们认为,微生物在白云石沉淀过程中仅起诱发作用,并没有影响白云石与水体之间的氧同位素分馏,并且将该计算公式应用到现代白云石沉积,效果较好。

由于原生白云石晶体很小,仅为数 μm ,因此,难以对其包裹体进行观察,其形成温度难以得到。尽管 Vasconcelos 等(2005)的实验证明,白云石有序度与其形成温度有关,但是影响白云石有序度的因素较多,并且白云石形成后很可能经历“成熟”过程 (aging process),其有序度也会发生改变。因此,难以将白云石有序度与形成温度联系在一起。

尽管寒武纪全球海平面的突然变化可能暗示着冰川作用的存在,但是整个寒武纪时期以温暖的“温室”气候为主(Babcock et al., 2015)。根据现代热带地区海水温度的测量结果,海水表层温度一般不超过 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Meckler et al., 2015)。由于碳酸盐岩剩磁强度较弱以及重磁化影响,早古生代塔里木板块的古纬度难以精确定位(方大钧等,2001),但中寒武世时应在低纬度地区(方大钧等,2006)。假设沉淀白云石的水体温度为 $30 \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$,那么与白云石达到平衡状态的水体氧同位素组成应为 $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW}) = -3\text{‰} \sim -6\text{‰}$ (图 6)。现代海水 $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ 为 0。

5 原生白云石形成机理

前人对原生白云石的研究表明,其形成与生物作用密切相关(Moore et al., 2004; et al., 2004; Perri and Tucker, 2007),尤其与硫还原细菌作用关系密切(van Lith et al., 2002; Nielsen et al., 1997; Vasconcelos et al., 1995, 2005; Wright, 1999 Warthmann et al., 2000; Wright and Wacey, 2004; Baldermann et al., 2015)。然而,岩石学与地球化学研究表明,对于塔里木盆地和田 1 井中寒武统的

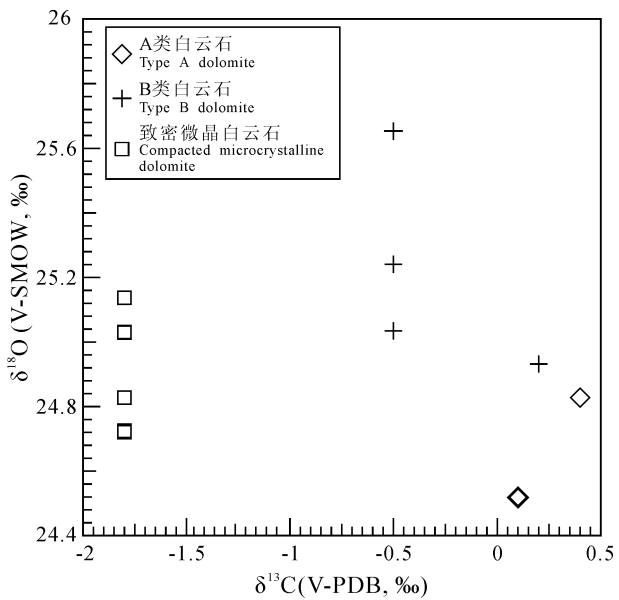


图 5 塔里木盆地和田 1 井中寒武统白云石
碳氧同位素组成

Fig. 5 Carbon and Oxygen isotope values cross plot of dolomite of Well Hetian -1, Middle Cambrian, Tarim Basin

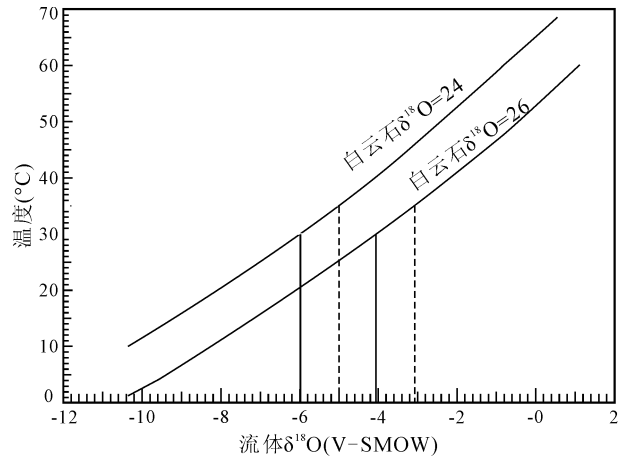


图 6 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 与 $T(^{\circ}\text{C})$ 的氧同位素平衡曲线,
白云石 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 为 24‰ ~ 26‰
Fig. 6 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ versus $T(^{\circ}\text{C})$ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}}$ (SMOW) = 24‰ and 26‰ respectively derived from the fractionation equation proposed by Vasconcelos et al. (2005)

原生白云石,其形成可能与硫还原细菌作用关系不明显。此外,未见正常海相沉积的特征化石和/或萨布哈环境的典型沉积特征,如鸟眼构造、多边形泥裂等,这些特征说明白云石并非形成于海相与萨布哈沉积环境。

两类原生白云石的典型特征包括:① 晶体微小,仅为数 μm ,并且不含任何灰质前驱物,说明其为原生沉淀的产物(见岩石学特征);② 分布与石膏有关,说明其形成于蒸发环境(Friedman and Sanders, 1967; Tucker, 2001; Wanas, 2002);③ 未见化石,说明其形成于高盐度的局限沉积环境(Spotl and Burns, 1991)。但是,在研究中发现一些片状白云石,虽然数量很少,但具有重要意义。单纯无机沉淀作用难以解释如此殊的白云石形态(图7虚线箭头)。并且在片状白云石上,见少量微小球形白云石(图7实线箭头),小于 $1\ \mu\text{m}$,与微生物体形状类似(Wright and Wacey, 2004)。Perri 和 Tucker (2007)将片状白云石解释为有机成因,是微生物分泌的胞外聚合物(EPS, Extracellular polymeric substance)矿化的结果。此外,在委内瑞拉 Archipiélago Los Roques 国家公园的 Francisqui del Medio 潟湖沉积中也发现了原生白云石,其分布与胞外聚合物密切相关(Petrash et al., 2015)。因为这类白云石没有一定的晶形,穿插于硬石膏晶体间,并且表面发育一些小于 $1\ \mu\text{m}$ 的球形白云石(图7),这与微生物培养实验中沉淀在胞外聚合物上的纳米

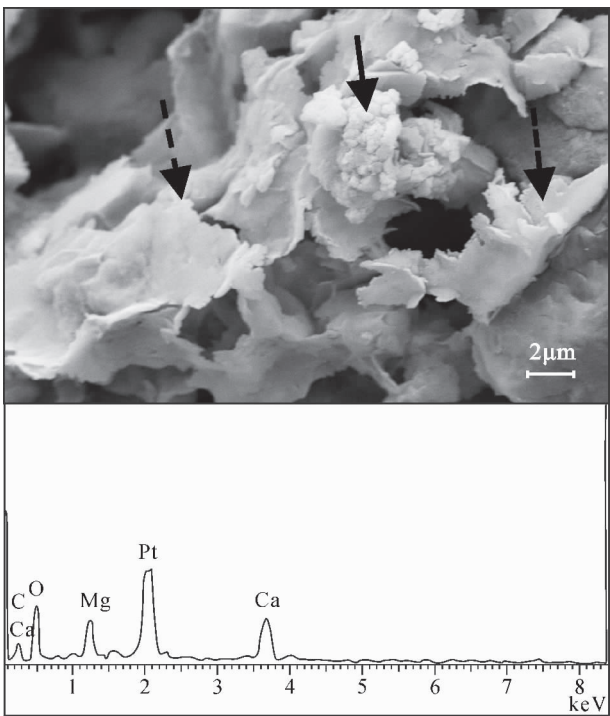


图 7 片状白云石(虚线箭头)SEM 照片
Fig. 7 The SEM image of sheet-like dolomite (dashed arrow)

白云石无固定形态,与无机成因以及硫还原细菌作用下形成的次圆形白云石也差别明显,并且片状白云石上见球形白云石(实线箭头)。上为 SEM 照片,下为 EDS 谱图

The upper part is a SEM photo for dolomites of special shape, which is distinguishable from those formed a biotically or under the mediation of sulfate reducing bacteria. In addition, aggregates of very fine spheroidal dolomites (solid arrow) were also observed on the surface of sheet-like dolomite (dashed arrow). The lower part is the energy dispersive spectroscopic analysis of the sheet-like dolomite

级—微米级球形白云石类似(Bontognali et al., 2008)。这说明,微生物调制作用可能是这些白云石形成的重要方式。

因此,文中原生白云石的形成,可能的模式为:在炎热干燥的气候条件下,强烈的蒸发导致潟湖水体体积变小,同时使得水体盐度增大,当达到蒸发盐的饱和度时,持续蒸发使得蒸发盐(石膏)大量沉淀。白云石与石膏共生,说明沉积白云石的流体中 SO_4^{2-} 的浓度较高。一般认为,水体中 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+} 会形成紧密的离子对(Baker and Kastner, 1981; Warren, 2000),正是由于 SO_4^{2-} 对 Mg^{2+} 的束缚抑制了 Mg^{2+} 进入白云石晶格, SO_4^{2-} 是阻碍白云石形成的动力学障碍。 SO_4^{2-} 抑制白云石形成的观点起源于 Baker 和 Kastner 的高温合成实验($200\ ^{\circ}\text{C}$)

(Baker and Kastner, 1981)。Baker 和 Kastner 发现, SO_4^{2-} 的存在会抑制白云石形成, 认为移除溶液中的 SO_4^{2-} 可以促进白云石形成。硫还原细菌的新陈代谢作用可以消耗水体中的 SO_4^{2-} , 前人的微生物培养实验表明硫还原细菌的新陈代谢作用能够促进白云石沉淀, 并形成了微生物调制白云石成因模式 (Vasconcelos et al., 1995; Vasconcelos and McKenzie, 1997)。然而, 后续实验研究和地质观察表明, 一些需氧的嗜盐细菌的新陈代谢作用同样可以促进白云石沉淀。例如, 学者从青海湖底沉积物中分离出了硫还原细菌 *Desulfotomaculum ruminis* 和需氧的嗜盐细菌 *Halomonas marina*, 并开展了相应的微生物培养实验, 发现这两种细菌都可以促进白云石沉淀 (Deng Shicai et al., 2010)。此外, 我们的实验研究发现, SO_4^{2-} 对 Mg^{2+} 的束缚作用在高温条件下较强, 而在室温条件下相对较弱 (Wang Xiaolin et al., 2013)。因此, SO_4^{2-} 在高温条件下抑制白云石沉淀的机制可能不能外推到室温条件, 也就是说 SO_4^{2-} 抑制白云石形成的作用被夸大了。本文所研究的蒸发盐层系中缺少硫还原细菌作用的直接证据, 也说明表生条件下 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+} 结合形成离子对从而阻碍 Mg^{2+} 进入白云石晶格这一作用可能不是抑制白云石形成的主要动力学障碍。事实上, Mg^{2+} 的水合作用可能是抑制白云石形成的主要动力学障碍 (Warren, 2000)。在水溶液中, Mg^{2+} 周围被水合壳包围, 其中内层水合壳由六个水分子构成, 很稳定 (Pye and Rudolph, 1998)。水合壳的存在, 阻碍了 Mg^{2+} 进入白云石晶格。最近研究发现, 包括微生物胞外聚合物在内的低介电常数组分的存在可以弱化 Mg^{2+} 的水合作用, 从而有利于“裸露”的 Mg^{2+} 进入白云石晶格 (Zhang Fangfu et al., 2012, 2013)。本项研究在寒武系蒸发盐层系中发现了球形白云石和类似于胞外聚合物矿化形成的片状白云石, 这都表明微生物确实参与了白云石的形成过程, 嗜盐细菌可能是主要的微生物类型。据此, 我们推测白云石的形成模式为: 石膏大量沉淀消耗了大量的 Ca^{2+} , 提高了水体的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比, 同时, 适应高盐度条件的微生物在新陈代谢过程中分泌的胞外聚合物弱化了其周围的微环境中 Mg^{2+} 的水合作用, 并提高了水体的 pH 值和 CO_3^{2-} (HCO_3^-) 的浓度, 减弱了白云石形成过程中的动力学壁垒, 无机作用与有机作用结合, 促进了白云石从高盐度卤水中沉淀出来。

6 结论

(1) 和田1井中寒武统膏岩层中白云石为原生白云石。白云石晶体一般小于 $5\text{ }\mu\text{m}$, 不含任何灰质前驱物, 并且其分布与石膏有密切联系。根据其不同产状, 可以将其分为两类: A类原生白云石, 这类白云石包裹于石膏中, 含量较少; B类原生白云石, 晶体比A类白云石小, 石膏含量较少, 是原生白云石的主要组成部分。两类原生白云石频繁互层。

(2) A类原生白云石 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 较高, 接近化学计量白云石, 而B类原生白云石 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比较低。微量元素与氧同位素数据表明, 两类原生白云石形成于强烈蒸发的潟湖环境, A类白云石形成于石膏沉淀活跃期, 而B类原生白云石形成于石膏沉淀晚期, 水体具有更高的盐度。假定白云石形成温度为 $30\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$, 沉淀白云石水体的氧同位素组成为 $-3\text{‰}\sim -6\text{‰}$ (SMOW)。

(3) 强烈并且持续的蒸发使得水体盐度升高, 并且石膏开始沉淀。石膏的大量沉淀消耗了水体中的 Ca^{2+} , 提高了水体中的 $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 比。嗜盐微生物的新陈代谢活动, 尤其是分泌的胞外聚合物, 弱化了 Mg^{2+} 的水合作用, 降低了白云石形成的动力学壁垒。有机—无机作用相结合, 促进白云石从高盐度水体中沉淀出来。

致谢: 中国地质大学(北京)于炳松教授提供塔里木盆地中寒武统沉积相的相关资料; 样品测试过程中, 蒙南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室的张文兰教授细心指导; 成文过程中, 与南京大学地球科学与工程学院卢华复教授进行了有益讨论, 作者深受启发; 南京大学地球科学与工程学院的曹剑教授对本文初稿进行了仔细修改; 审稿人提出了建设性意见。一并诚挚致谢!

参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 方大钧, 沈忠悦, 谈晓冬, 陈汉林. 2006. 塔里木盆地显生宙古地磁与板块运动学. 杭州: 浙江大学出版社, 247.
- 方大钧, 沈忠悦. 2001. 塔里木地块各时代视磁极及板块漂移. 浙江大学学报(理学版), 28(1): 101~106.
- 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 邹明亮, 冯文立, 王春梅, 郜小勇, 王庆东. 2007. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响. 沉积学报, 25: 815~824.
- 黄志诚, 陈智娜, 杨守业. 1996. 原生白云石与交代白云石的矿物学对比研究. 中国科学(D辑), 26(6): 544~550.
- 贾承造, 李本亮, 张兴阳, 李传新. 2007. 中国海相盆地的形成与演

- 化. 科学通报, 52: 1 ~ 8.
- 贾承造. 1999. 塔里木盆地构造特征与油气聚集规律. 新疆石油地质, 20: 177 ~ 183.
- 金之钧, 王清晨. 2004. 中国典型叠合盆地与油气成藏研究新进展——以塔里木盆地为例. 中国科学(D辑), 34: 1 ~ 12.
- 刘集银, 林锡锦, 李秀华, 王自友. 1986. 青海小柴旦原白云石(protodolomite)的X-射线衍射特征. 矿物岩石, 6(2): 128 ~ 131.
- 于炳松, 董海良, 蒋宏忱, 李善营, 刘英超. 2007. 青海湖底沉积物中球状白云石集合体的发现及其地质意义. 现代地质, 21(1): 66 ~ 70.
- 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. 地质科技情报, 25(5): 32 ~ 40.
- Babcock L B, Peng S-C, Brett C E, Zhu M-Y, Anlberg P, Bevis M, Robison R A. 2015. Global climate, sea level cycles, and biotic events in the Cambrian Period. *Palaeoworld*, 24: 5 ~ 15.
- Baker P A and Burns S J. 1985. Occurrence and formation of dolomite in organic-rich continental margin sediments. *AAPG Bulletin*, 69: 1917 ~ 1930.
- Baker P A and Kastner M. 1981. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213: 214 ~ 216.
- Baldermann A, Deditius A P, Dietzel M, Fichtner V, Fischer C, Hippler D, Leis A, Baldermann C, Mavromatis V, Stickler C P, Strauss H. 2015. The role of bacterial sulfate reduction during dolomite precipitation: Implications from Upper Jurassic platform carbonates. *Chemical Geology*, 412: 1 ~ 14.
- Bojanowski M J. 2014. Authigenic dolomites in the Eocene—Oligocene organic carbon-rich shales from the Polish Outer Carpathians: Evidence of past gas production and possible gas hydrate formation in the Silesian basin. *Marine and Petroleum Geology*, 51: 117 ~ 135.
- Bontognali T R R, Vasconcelos C, Warthmann R J, Dupraz C, Bernasconi S M, McKenzie J A. 2008. Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment. *Geology*, 36(8): 663 ~ 666.
- Deng Shicai, Dong Hailiang, Lü Guo, Jiang Hongchen, Yu Bingsong, and Bishop M E. 2010. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China. *Chemical Geology*, 278: 151 ~ 159.
- Fang Dajun, Shen Zhongyue, Tan Xiaodong, Chen Hanlin. 2006&. Paleomagnetism of Tarim Basin and the plate motion. Hangzhou: Zhejiang University Press, 247.
- Fang Dajun, Shen Zhongyue. 2001&. Phanerozoic apparent polar-wander paths of Tarim and plate motion. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 28(1): 100 ~ 106.
- Friedman G M and Sanders J E. 1967. Origin and occurrence of dolostones. *Developments in Sedimentology*, 9A: 267 ~ 348.
- Friedman I, and O'neil J R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: Fleischer, M., ed., *Data of geochemistry*. U. S. Geological Survey professional Paper, 440 – KK, 12.
- Fritz P and Smith D G W. 1970. The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(11): 1161 ~ 1173.
- Huang Sijing, Qing Hairuo, Hu Zuwei, Zou Mingliang, Feng Wenli, Wang Chunmei, Gao Xiaoyong, Wang Qingdong. 2007&. Influence of sulfate reduction on diagenesis of Feixianguan carbonate in Triassic, NE Sichuan Basin of China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 25: 815 ~ 824.
- Huang Zhicheng, Yang Shouye, and Chen Zhina. 1997. Mineralogical correlation between primary and replacement dolomites. *Science in China (Series D)*, 40(1): 91 ~ 98.
- Jia ChengZao, Li BenLiang, Zhang XingYang and Li ChuanXin. 2007. Formation and evolution of the Chinese marine basins. *Chinese Science Bulletin*, 52: 1 ~ 11.
- Jia Chengzao. 1999#. The structural characteristics and petroleum accumulation in Tarim Basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 20: 177 ~ 183.
- Jin Zhijun and Wang Qingchen. 2004. Recent developments in study of the typical superimposed basins and petroleum accumulations in China; Exemplified by the Tarim Basin. *Science in China (Series D)*, 47: 1 ~ 15.
- Kelts K R and McKenzie J A. 1982. Diagenetic dolomite formation in Quaternary anoxic diatomaceous muds of Deep Sea Drilling Project Leg 64, Gulf of California (in Initial reports of the Deep Sea Drilling Project covering Leg 64 of the cruises of the drilling vessel Glomar Challenger, Mazatlan, Mexico to Long Beach, California, December, 1978 – January, 1979; Part 2). *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 64(2): 553 ~ 569.
- Khalaf F I. 1990. Occurrence of phreatic dolomite within Tertiary clastic deposits of Kuwait, Arabian Gulf. *Sedimentary Geology*, 68(3): 223 ~ 239.
- Kirmaci M Z and Akdağ K. 2005. Origin of dolomite in the Late Cretaceous—Paleocene limestone turbidites, eastern Pontides, Turkey. *Sedimentary Geology*, 181(1 ~ 2): 39 ~ 57.
- Land L S. 1985. The origin of massive dolomite. *Journal of Geological Education*, 33(2): 112 ~ 125.
- Land L S. 1991. Dolomitization of the Hope Gate Formation (north Jamaica) by seawater: reassessment of mixing zone dolomite. In: Taylor H P, O'Neil J R, Kaplan I R. Eds. *Isotopic Signatures and Sedimentary Records; Lecture Notes in Earth Sciences*. Berlin: Springer-Verlag, 43: 49 ~ 68.
- Land L S. 1998. Failure to precipitate dolomite at 25 degrees C from dilute solution despite 1000—fold oversaturation after 32 years. *Aquatic Geochemistry*, 4(3 ~ 4): 361 ~ 368.
- Liu Jiying, Lin Xijin, Li Xiuhua and Wang Ziyou. 1986&. X-ray diffractive characterization of protodolomite in Xiaochaidan, Qinghai. *Minerals and Rocks*, 6(2): 128 ~ 131.
- Machel H G and Lonnee J. 2002. Hydrothermal dolomite—a product of poor definition and imagination. *Sedimentary Geology*, 152: 163 ~ 171.
- Machel H G and Mountjoy E W. 1986. Chemistry and environments of dolomitization; a reappraisal. *Earth-Science Reviews*, 23(3): 175 ~ 222.
- Machel H G. 2004. Concepts and models of dolomitization; a critical reappraisal. In: *The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs*. Geological Society Special Publications, 235: 7 ~ 63.
- Malone M J, Baker P A, and Burns S J. 1994. Recrystallization of dolomite; evidence from the Monterey Formation (Miocene), California. *Sedimentology*, 41(6): 1223 ~ 1239.
- Malone M J, Baker P A, and Burns S J. 1996. Hydrothermal dolomitization and recrystallization of dolomite breccias from the Miocene Monterey Formation, Tepuquet area, California. *J. Sediment. Res.*, 66: 976 ~ 990.
- Matthews A and Katz A. 1977. Oxygen isotope fractionation during the

- dolomitization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(10): 1431 ~ 1438.
- Mazzullo S J. 2000. Organogenic Dolomitization in Peritidal to Deep-Sea Sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 70: 10 ~ 23.
- Meckler A N, Affolter S, Dublyansky Y V, Krüger Y, Vogel N, Bernasconi S M, Frenz M, Kipfer R, Leuenberger M, Spötl C, Carolin S, Cobb K M, Moerman J, Adkins J F, Fleitmann D. 2015. Glacial—interglacial temperature change in the tropical West Pacific: A comparison of stalagmite-based paleo-thermometers. *Quaternary Science Reviews*, 127, 90 ~ 116.
- Moore T S, Murray R W, Kurtz A C, Schrag D P. 2004. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*, 229: 141 ~ 154.
- Moreira N F, Walter L M, Vasconcelos C, McKenzie J A, McCall P J. 2004. Role of sulfide oxidation in dolomitization: Sediment and pore-water geochemistry of a modern hypersaline lagoon system. *Geology*, 32: 701 ~ 704.
- Morrow D W. 1982. Diagenesis 2. Dolomite——Part 2: Dolomitization models and ancient dolostones. *Geoscience Canada*, 9: 95 ~ 106.
- Nielsen P, Swennen R, Dickson J A D, Fallick A E, Keppens E. 1997. Spheroidal dolomites in a Visean karst system——bacterial induced origin. *Sedimentology*, 44(1): 177 ~ 195.
- Northrop D A and Clayton R N. 1966. Oxygen-isotope fractionations in systems containing dolomite. *Journal of Geology*, 74(2): 174 ~ 196.
- Patterson R J and Kinsman J J. 1982. Formation of diagenetic dolomite in coastal sabkha along Arabian (Persian) Gulf. *AAPG Bulletin*, 66: 28 ~ 43.
- Patterson W P and Walter L M. 1994. Depletion of ^{13}C in seawater CO_2 on modern carbonate platforms; significance for the carbon isotopic record of carbonates. *Geology*, 22: 885 ~ 888.
- Perri E and Tucker M. 2007. Bacterial fossils and microbial dolomite in Triassic stromatolites. *Geology*, 35: 207 ~ 210.
- Petrash D A, Lalonde S V, González-Arismendi G, Gordon R A, Méndez J A, Gingras M K, Konhauser K O. 2015. Can Mn—S redox cycling drive sedimentary dolomite formation? A hypothesis. *Chemical Geology*, 404: 27 ~ 40.
- Pisciotta K A and Mahoney J J. 1981. Authigenic dolomite in Monterey Formation, California, and related rocks from offshore California and Baja California. *AAPG Bulletin*, 65(5): 972 ~ 973.
- Pye C C and Rudolph W W. 1998. An ab initio and Raman investigation of magnesium(II) hydration. *J. Phys. Chem. A*, 102: 9933 ~ 9943.
- Qing Hairuo and Mountjoy E W. 1989. Multistage dolomitization in Rainbow Buildups, Middle Devonian Keg River Formation, Alberta, Canada. *Journal of Sedimentary Petrology*, 59: 114 ~ 126.
- Rosen M R, Miser D E, and Warren J K. 1988. Compositional variations of dolomite from a chain of ephemeral lakes in Coorong region, South Australia. *AAPG Bulletin*, 72(2): 241.
- Searl A. 1994. Discontinuous solid solution in Ca-rich dolomites; the evidence and implications for the interpretation of dolomite petrographic and geochemical data. In: *Dolomites; a volume in honour of Dolomieu*. Special Publication of the International Association of Sedimentologists, 21: 361 ~ 376.
- Sibley D F, Dedoes R E and Bartlett T R. 1987. Kinetics of dolomitization. *Geology*, 15: 1112 ~ 1114.
- Spötl C and Burns S J. 1991. Formation of ^{18}O -depleted dolomite within a marine evaporitic sequence, Triassic Reichenhall Formation, Austria. *Sedimentology*, 38(6): 1041 ~ 1057.
- Tucker M E. 2001. *Sedimentary Petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 260.
- Tuo Jincai and Philp R P. 2003. Occurrence and distribution of high molecular weight hydrocarbons in selected non-marine source rocks from the Liaohe, Qaidam and Tarim Basins, China. *Organic Geochemistry*, 34: 1543 ~ 1558.
- van Lith Y, Vasconcelos C, Warthmann R, Martins J C F and McKenzie J A. 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia*, 485: 35 ~ 49.
- Vasconcelos C and McKenzie J A. 1997. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, 67: 378 ~ 390.
- Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, Grujic D, Tiens A J. 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, 377(6546): 220 ~ 222.
- Vasconcelos C, McKenzie J A, Warthmann R, Bernasconi M. 2005. Calibration of the ^{18}O paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments. *Geology*, 33: 317 ~ 320.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P, Buhl D, Bruhn F, Garden G A F, Diener A, Ebneth S, Godderis Y, Jasper T, Korte C, Pawellek F, Podlaha O G, Strauss H. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161(1 ~ 3): 59 ~ 88.
- Veizer J. 1983. Chemical diagenesis of carbonate: theory and application of trace element technique, in *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*; Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists Short Course No. 10, p. 3 ~ 1 ~ 3 ~ 100.
- von der Borch C C and Jones J B. 1976. Spherular modern dolomite from the Coorong area, South Australia. *Sedimentology*, 23(4): 587 ~ 591.
- von der Borch C C and Lock D. 1979. Geological significance of Coorong Dolomites. *Sedimentology*, 26(6): 813 ~ 824.
- Wacey D, Wright D T, and Boyce A J. 2007. A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong region, South Australia. *Chemical Geology*, 244(1 ~ 2): 155 ~ 174.
- Wanas H A. 2002. Petrography, geochemistry and primary origin of spheroidal dolomite from the Upper Cretaceous/lower Tertiary Maghra El-Bahari Formation at Gabal Ataqa, Northwest Gulf of Suez, Egypt. *Sedimentary Geology*, 151(3 ~ 4): 211 ~ 224.
- Wang Xiaolin, Chou I-Ming, Hu Wenxuan, Burruss R C. 2013. In situ observations of liquid—liquid phase separation in aqueous MgSO_4 solutions; Geological and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 1 ~ 10.
- Warren J. 2000. Dolomite; occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52(1 ~ 3): 1 ~ 81.
- Warthmann R, van Lith Y, Vasconcelos C, McKenzie J A, Karpoff A M. 2000. Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology*, 28: 1091 ~ 1094.
- Wright D T and Wacey D. 2004. Sedimentary dolomite; a reality check. In: *The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs*. Geological Society Special Publications, 235: 65 ~ 74.
- Wright D T. 1999. The role of sulphate-reducing bacteria and

cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia. *Sedimentary Geology*, 126 (1 ~ 4): 147 ~ 157.

You Xuelian, Sun Shu, Zhu Jingquan, Li Qing, Hu Wenxuan, Dong Hailiang. 2013. Microbially mediated dolomite in Cambrian stromatolites from the Tarim basin, northwest China: implications for the role of organic substrate on dolomite precipitation. *Terra Nova*, 25: 387 ~ 395.

Yu Bingsong, Dong Hailiang, Jiang Hongchen, Li Shanying and Liu Yingchao. 2007. Discovery of spheric dolomite aggregations in sediments from the bottom of Qinghai Lake and its significance for dolomite problem. *Geoscience*, 21(1): 66 ~ 70.

Zhang Fangfu, Xu Huifang, Konishi H, Shelobolina E S, and Roden E E. 2012. Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite. *American Mineralogist*, 97: 556 ~ 567.

Zhang Fangfu, Yan Chao, Teng H Henry, Roden E E, and Xu Huifang. 2013. In situ AFM observations of Ca—Mg carbonate crystallization catalyzed by dissolved sulfide: Implications for sedimentary dolomite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105: 44 ~ 55.

Zhang Xuefeng, Hu Wenxuan, Zhang Juntao. 2006. Critical problems for dolomite formation and dolomitization models. *Geological Science and Technology Information*, 25(5): 32 ~ 40.

Discovery of Primary Dolomite in Evaporite Sequences of Hetian-1 Well, Middle Cambrian, Tarim Basin

WANG Xiaolin¹⁾, HU Wenxuan¹⁾, ZHANG Juntao²⁾, ZHU Jingquan³⁾, WAN Ye¹⁾

1) School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023;

2) Sinopec Research Institute of Petroleum Exploration and Production, Beijing, 100083;

3) Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, Beijing, 100029

Objectives: Dolomite, as an important type of sedimentary rock, has attracted significant research attention due to its significance in either science or industry. Despite research over than 200 years, the origin of dolomite still remains one of the most debated subject in sedimentary geology, as commonly termed as Dolomite Problem. Recent culture experiments have demonstrated that microbial mediation helps to overcome the kinetic barriers limiting the formation of dolomite; dolomite can precipitate from aqueous solutions under Earth surface conditions. However, the occurrences of primary dolomite in ancient rocks, especially in paleozoic rock records, have rarely been reported. In this study, we reported the observations of primary dolomite in the Middle Cambrian evaporate sequences (Awatage Formation) from Well Hetian-1 in Tarim Basin, NW China. The results will improve our knowledge on the origin of dolomite in geological past.

Methods: We observed the well cores to investigate the lithology and distribution of dolomite. The properties of dolomite crystals were investigated by back scattered electron imaging and field emission scanning electron microscopy (LEO1530VP). The elemental compositions of dolomite were analyzed by a JEOL JXA8100 electron microprobe analyzer. The stable carbon and oxygen isotopic compositions of dolomite were analyzed by a MAT 252 mass spectrometer.

Results: Petrographically, the dolomite is crypto-microcrystalline ($< 5 \mu\text{m}$ in diameter) and lacks any direct or indirect evidence of a precursor mineral. Based on the association between dolomite and gypsum and the petrography of dolomite, the dolomite occurs in two modes: (A) dolomite enwrapped in gypsum with relative larger crystal of $> 3 \mu\text{m}$ in size; and (B) gypsum bearing dolomite, the dolomite minerals are relative small, generally less than $3 \mu\text{m}$. In addition, some sheet-like dolomites were observed, which can be interpreted as the mineralization of extracellular polymeric substance (EPS). Geochemically, type A dolomite shows relative higher Mg/Ca ratios with an average value of 0.96. The average Na_2O , SrO , FeO and MnO contents are 160×10^{-6} , 270×10^{-6} , 2250×10^{-6} , and 120×10^{-6} , respectively. The average carbon and oxygen isotope values are 0.3‰ (PDB) and 24.6‰ (SMOW) respectively. Type B, compared with type A, is slightly rich in Ca, with average Mg/Ca ratio of 0.90. The Na_2O (290×10^{-6}), FeO (2540×10^{-6}) and MnO (200×10^{-6}) contents are higher, whereas the SrO (200×10^{-6}) content is relatively lower than those of type A dolomite. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values show little variation with respect to that of type A dolomite. The average $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (-0.3‰) is slightly

lower and the average $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (25.2‰) is relatively higher than those of type A dolomite.

Conclusions: It is interpreted that the dolomite directly precipitated from a solution that was supersaturated with respect to dolomite components and was not developed by dolomitization of precursor carbonates. It is suggested that the dolomite precipitated from hypersaline water derived from the intense evaporation of seawater and microbial activity might be involved in the precipitation of dolomite.

Keywords: primary dolomite; formation mechanism; evaporite sequences; Middle Cambrian; Tarim Basin.

Acknowledgements: This work was financially supported by the *National Science and Technology Major Project* of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011ZX05005-002-008HZ) and *National Natural Science Foundation of China* (Grant No. 41203045). Dr. CAO Jian of Nanjing University and two anonymous reviewers were acknowledged for their constructive comments.

First author: WANG Xiaolin, born in 1982, obtained his doctor's degree in Jun. 2011 from Nanjing University. His scientific researches were mainly focused on the characterization of dolomite reservoirs and experimental investigation of the properties of geofluids at elevated temperatures and pressures. He is now working as an associate professor in the Department of Earth Sciences at Nanjing University.

Manuscript received on: 2015-03-11; Accepted on:2015-12-09; Edited by: HUANG Min.

Doi: 10.16509/j.georeview.2016.02.015