

沈江远, 闫琢玉, 付和平, 等. 西永 2 井中新统铁白云岩空间变异特征及成因[J]. 海洋地质前沿, 2021, 37(6): 39-48.

西永 2 井中新统铁白云岩 空间变异特征及成因

沈江远^{1,2}, 闫琢玉³, 付和平^{4,5}, 马骁^{4,5}, 张海洋⁶, 赵强², 许红^{2,4*}

(1 长江大学, 武汉 430100; 2 自然资源部第一海洋研究所, 青岛 266061; 3 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 湛江 524057; 4 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 5 中国石油大学(华东), 青岛 266580; 6 河北省地震局保定中心台, 保定 071000)

摘要:西沙群岛新近纪以来广泛发育生物礁白云岩, 在西永 2 井白云岩层段发现大量的铁白云石, 关于该区的铁白云石研究较少。笔者主要通过 X 射线粉晶衍射数据, 结合前人研究资料, 对西永 2 井 407~570 m 白云岩-铁白云岩进行了分析。研究发现西沙群岛西永 2 井中新统铁白云岩主要集中在上中新统黄流组一段, 其黄流组二段主要发育含铁白云岩。白云岩孔隙度分布与其铁白云石分布有较好的对应关系, 孔隙度高的层位铁白云石分布更密集。从中新统白云石和铁白云石的晶胞参数可以得知, 该区铁白云石和白云石的晶胞参数都较大, 呈现出富钙铁的特征。西永 2 井白云岩-铁白云岩有序度受 Fe^{2+} 的影响较大, Fe^{2+} 的加入使其有序度降低, 因此有序度低的现象不能简单的认为是结晶速度快的准同生作用造成。西沙群岛晚中新世有大量火山活动的现象, 岩浆热液提供了铁白云石形成所需要的 Fe^{2+} 和热量来源。在成岩后期, 孔隙性较好的黄流组一段受火山活动影响大, 其热源及富 Fe^{2+} 离子促使白云石向铁白云石转变, 形成了大量的铁白云石; 而孔隙性较差的黄流二组仅仅形成大量的含铁白云岩。

关键词:西永 2 井; 铁白云岩; X 射线衍射; 有序度; 成因分析

中图分类号: P736.3; P588.24

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.051

0 引言

自 1791 年法国学者发现白云岩以来, 白云岩成因问题一直是地质学家研究的热点与难点^[1]。在地表温度下如果没有微生物细菌的媒介参与, 实验室难以人工合成白云石, 因此不能用简单的化学反应来解释白云石的形成^[2]。我国南海存在大量的生物礁, 蕴藏着丰富的油气资源, 其中很大一部分储层属于白云岩, 关于其白云石的形成也存在争议, 因此对南海白云岩的研究具有重要意义。

收稿日期: 2020-03-07

资助项目: 国家自然科学基金(41872114); 国家科技基础资源调查专项课题(2017FY201407)

作者简介: 沈江远(1993—), 男, 在读硕士, 主要从油气地质工程与生物礁研究工作. E-mail: 874606194@qq.com

* 通讯作者: 许红(1957—), 男, 博士, 研究员, 主要从事油气地质调查与资源勘探评价及海洋生物礁成因研究工作. E-mail: qdxhong@163.com

铁白云石是铁离子进入白云石晶格中部分取代镁的位置而形成。铁是地壳中的主要元素之一, 但在海水中溶解态的铁离子非常少, 一般 $<1 \text{ nmol/L}$ ^[3-4]。由雪莲等^[2]提出了铁白云石命名的标准, 认为白云石晶格中的铁原子数必须超过镁原子数时才能命名为铁白云石(ankerite), 不超过镁原子数时只能叫含铁白云石(ferroan dolomite)或铁质白云石(dolomite-Fe)。关于铁白云石成因的研究目前还较少, 前苏联学者^[5]在实验室条件下对铁白云石的形成做了物理-化学条件的分析, 研究表明在热液条件下, 铁白云石和白云石一样能在狭窄的温度范围(100~200 °C)内进行的, 含有 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 离子的酸性溶液(pH=5)能将方解石转化为铁白云石, 与铁白云石形成动力平衡的溶液, 其 pH 介于 7.5~5。铁白云石是沉积矿床^[6], 碳酸盐岩储层^[7]中常见的伴生矿物。一直以来被默认为次生的产物, 因而白云石中 Fe 含量往往被用来反映流体的性质及来源^[8]。牟雨亮等^[9]研究黔东南石英脉型金矿伴生的铁白云

石脉石矿物,其包裹体平均均一温度为 267.21 °C,成矿流体的平均盐度为 15.31%(NaCl),平均密度为 0.89 g/cm³,认为黔东南石英脉型金矿床属于低盐度、高密度的中温热液矿床。张军涛等^[8]认为鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组五段富铁白云石的成因模式为:2类白云岩分别形成于准同生和浅埋藏阶段,其后在奥陶纪末期,开始了漫长的风化剥蚀,在白云岩中形成了大量的硬石膏铸模孔、晶间孔和不规则溶孔,并在其上残积了一套富铁的本溪组地层。当马五段及上覆的铁质黏土岩再次进入埋藏期,铁质黏土岩中富铁的流体在重力的作用下,向下部的地层运移,由于环境的变化,氧化态 Fe³⁺转化为还原态的 Fe²⁺,当到一定温度时,Fe²⁺更容易进入白云石晶格,形成富铁白云岩。

目前,西沙群岛 5 口钻井中,在西琛 1 井、西科 1 井、西永 1 井以及西永 2 井均发现白云岩。前人研究西沙群岛白云岩,首先提出大气淡水影响的混合水成因模式^[10-11],后提出浓缩海水准同生成因模式^[12]、礁滩潟湖环境下的高盐卤水回流渗透模式^[13]及后期热流改造成因模式^[12],但对西沙群岛铁白云岩尚研究不多,其中许红等^[14]指出西沙群岛铁白云岩形成与周缘火山沉积物有着密切关系。本文通过 X 射线粉晶衍射,结合前人资料,对西永 2 井 407~570 m 白云岩-铁白云岩进行了分析,对比其晶胞参数、有序度及孔隙度的空间变化,并对铁白

云石的成因进行了探讨。

1 研究区状况

西沙群岛是我国四大群岛之一,地处南海西北部大陆坡上,岛屿总面积 8 km² 是我国南海四大群岛中陆地总面积最大的群岛^[15]。除高尖石为玄武岩质的火山岛外,西沙群岛其余的岛屿、沙洲、礁滩均为珊瑚岛。西沙群岛具有珊瑚岛屿的一般特征,海拔高程较低,一般都在 <5 m,其中石岛海拔最高,可达 15.8 m。西沙海域在新生代以前曾与华南古陆、海南古陆相连,中新世早期,由于南海中央海盆的扩展作用,西沙海域与相临古陆分离下沉,之后生物礁开始广泛发育^[16]。

到目前为止,在西沙群岛超过百米的科探井一共有 6 口:西永 1 井、西永 2 井、西石 1 井、西琛 1 井、西科 1 井和琛科 1 井。其中西永 1 井和西科 1 井钻穿新生代礁相碳酸盐岩,钻遇到达古生代或更老的变质岩基底。西永 2 井(图 1)位于宣德环礁永兴岛上,井深 600.33 m,钻遇地层包括全新统一更新统乐东组、新近系上新统莺歌海组、上中新统黄流组和中中新统梅山组。西永 2 井中新统白云岩位于 390.17~600.33 m,总厚度 210.16 m(图 2),主要为藻礁白云岩,铁白云岩^[14]。

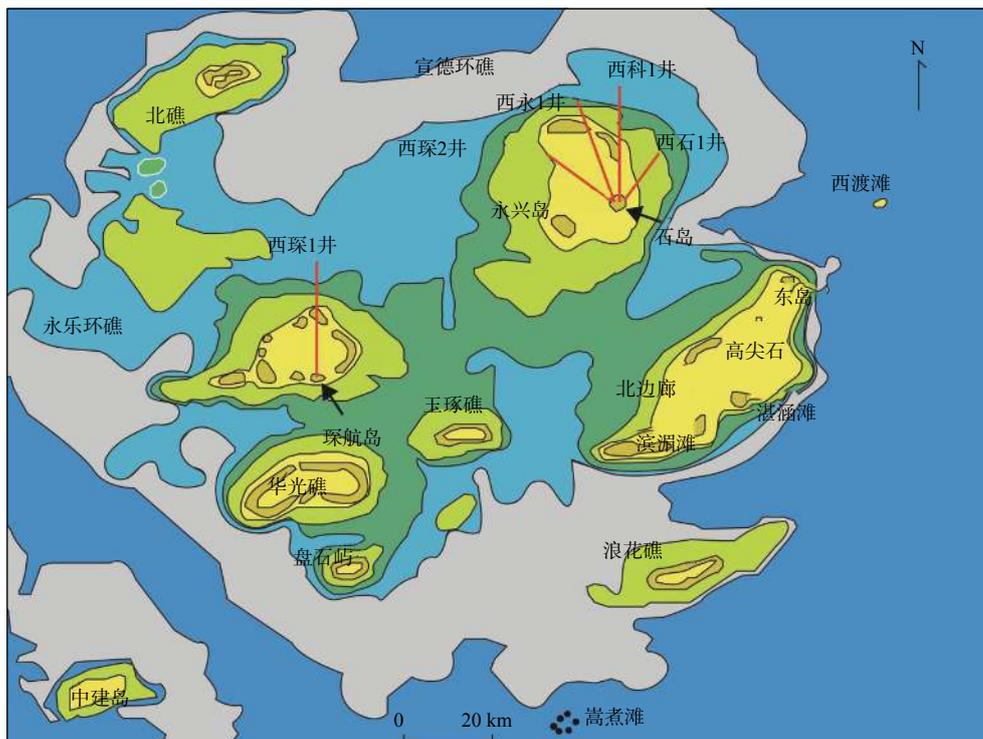


图 1 西沙海域岛礁分布及西永 2 井位置

Fig.1 Distribution of islands and reefs in the Xisha sea area and location of the well Xiyong 2

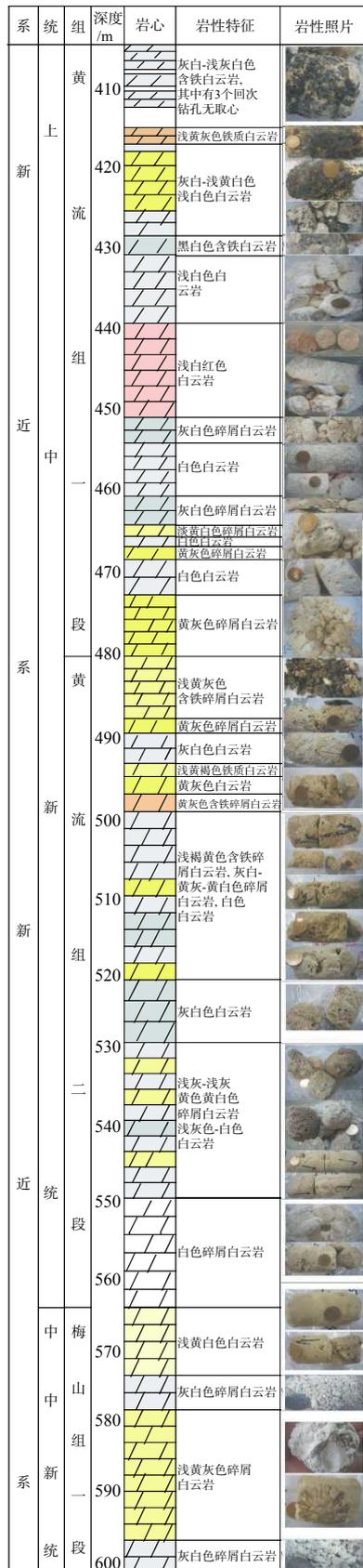


图 2 西永 2 井岩心地层结构剖面图
Fig.2 Stratigraphic column based on the core of well Xiyong 2

2 材料与方法

本次取样来自西永 2 井中新统 407~570 m 的白云岩段, 在实际允许的情况下, 尽量保证取样间距相等, 共取不同深度的样品 35 个。

样品处理流程如下: 先将样品进行盐洗后, 放入玛瑙研磨。为保证样品颗粒的均匀性, 所有样品都用玛瑙研钵研磨 40 min。先干磨 10 min, 然后加入酒精湿磨 20 min, 待酒精蒸发后, 将样品置于 50~60 °C 的真空干燥箱中 1 h 后再研磨 10 min, 全部完成后将研磨后的样品装入刻有浅槽的玻璃载片上, 用玻璃片稍稍压紧即可。

本次实验采用的是型号为 D/MAX-2500 型的 X 射线衍射仪, Cu-Kα 辐射, 高压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 10°~70°, 步长 0.02°, 积分时间为 0.2 s。

本次对白云石-铁白云石含量的计算所采用的方法是自身稀释法。自身稀释法不需要校准曲线, 不需要在待测物中加入稀释剂, 避免了待测样品中待测强度的降低, 主要适用于二元相或少量三元相的定量相的分析^[17]。本次实验样品主要为含铁的白云石和方解石, 其他相少见, 因此可以简单的用自身稀释法对其含量进行定量计算。

用自身稀释法计算各矿物质量分数公式如下:

$$\omega_j = \frac{I_j}{K_i^j \sum_{j=1}^N \frac{I_j}{K_i^j}} \quad (1)$$

式中: ω_j 为第 j 相矿物的质量分数;

I_j 为第 j 相矿物的最强衍射强度; 选取第 i 相为参考物质;

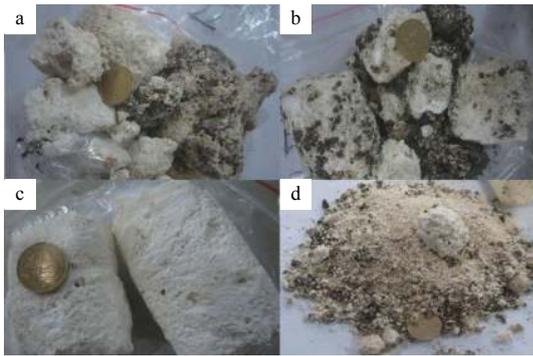
K_i^j 为第 j 相矿物与参照物 i 的最强衍射强度的比值。

通过查阅 PDF 标准比对卡片的各相矿物的 K 值即可算出 K_i^j 的值, 再根据各矿物的最强衍射强度 I 从而算出各矿物所占质量分数。

3 结果与讨论

3.1 矿物岩相特征

从岩心上看, 西永 2 井中新统白云岩被铁锈侵蚀现象普遍(图 3), 在上中新统黄流组上界 400 m 附近和上中新统黄流组一段与黄流组二段界面 480 m



(a)上中新统黄流组顶部(401.75~404.51 m)浅黄色白云岩周围被大量黑色似火山碎屑物质附着;(b)上中新统黄流组近顶部(417.11~419.77 m)白云岩周围存在大量黑色似火山碎屑物质并被褐色铁质矿物侵染;(c)上中新统黄流组一段(459.99~463.26 m)白云岩被铁质矿物侵染;(d)上中新统黄流组一段底部(474.75~483.52 m)浅黄褐色白云岩存在黑色似火山碎屑颗粒

图3 西永2井白云岩岩心特征

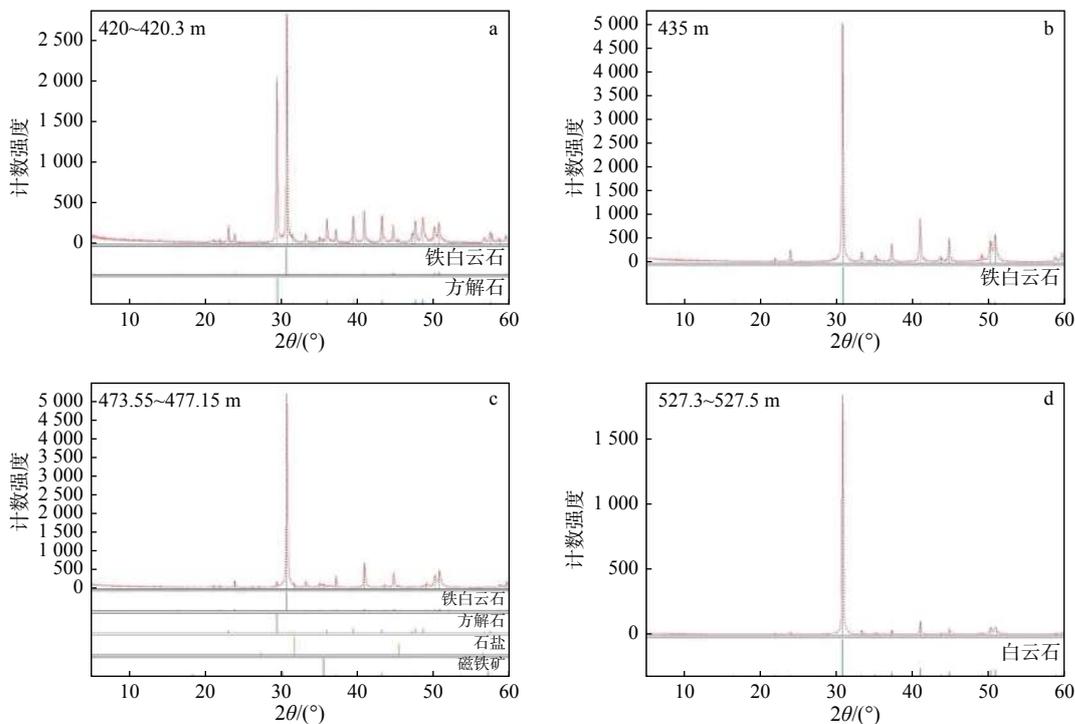
Fig.3 Characteristics of dolomite in well Xiyong 2

附近存在明显的黑色似火山碎屑物(图3),距离西永2井较近石岛西科1井也存在此类现象,王振峰等^[13]推断可能与古暴露面风化沉积事件有关。白云石(包括铁白云石)体积分数90%~100%,方解石体积分数0~10%。自形白云石晶体多见,主要为泥—微晶和细—粉晶结构,晶体大小随深度的增加

而增加,这与西科1井的白云岩情况较相似^[13]。

3.2 矿物的定性与定量

不同的矿物相在X粉晶衍射图谱中具有不同的特征衍射峰值,根据其特征衍射峰值可以判断其主要矿物相的类型,方解石的(104)特征峰 d 介于2.995~3.035 Å,白云石的(104)特征峰 d 介于2.854~2.912 Å,文石的(111)特征峰 d 介于3.39~3.40 Å。作为白云石的类质同象体(铁离子取代镁离子的空间占位),在X射线衍射图谱中,铁白云石具有与白云石相似的衍射特征,只是在其相同晶面上的晶面间距略有差异,一般而言,铁白云石相同晶面上的晶面间距更大一些,因此可以根据晶面间距 d 的值来区分铁白云石和白云石。在国际粉晶衍射数据库ICDD中,标准铁白云石(卡片编号41-0586)的 $d(104)$ 值为2.906 0 Å,而纯的白云石(卡片编号36-4260)的 $d(104)$ 值为2.888 0 Å,二者相差0.018 0 Å,含铁白云石介于二者之间,>2.906 0 Å的白云石为高含铁的铁白云石。据此,将白云石与铁白云石区分开来。西永2井中新统白云岩段(390.17~600.33 m)X射线粉晶衍射图比较单一(图4),多为铁白云石单峰或白云石单峰或铁白云石-方解石双



(a)方解石和铁白云石双峰,420~420.3 m;(b)铁白云石单峰,435 m;
(c)铁白云石及少量方解石、石盐、磁铁矿,473.55~477.15 m;(d)白云石单峰,527.3~527.5 m

图4 西永2井铁白云石、白云石、方解石粉晶衍射图

Fig.4 X-ray powder diffraction spectrum of ankerite, dolomite and calcite in well Xiyong 2

峰,除了含有少量磁铁矿和石盐的特征峰外无其他矿物峰的特征。

分析出衍射图上的岩性之后,再根据其相应的 K 值及衍射强度 I ,利用公式(1)就能对各矿物相含量进行定量计算了,结果见表 1。

3.3 铁白云岩空间分布状况

从表 1 可以看出铁白云岩与白云岩呈交替出现,但铁白云岩主要集中在上中新统黄流组一段(400~480 m),其铁白云石含量多数超过 95%;而黄流组二段(480~564 m)主要为含铁白云石,除 492 m 附近为铁白云岩外,其它均为白云岩。样品 35 为云灰岩,其所处层位在中中新统顶部,因为样品过少,故不作过多讨论。从上中新统黄流组一段的铁白云岩对比,可以看到其岩性之间也有差异,420~430.5 m 层位的铁白云岩含有大量的方解石,其含量在 40% 左右并伴有少量的磁铁矿和石盐,而其他区域的铁白云岩中铁白云石超过 95%,方解石含量不足 5%,说明黄流组一段上部不如黄流组一段中下部(435~477.15 m)铁白云石化程度高,所处的古环境存在一定差异。

3.4 铁白云岩空间孔隙度分布关系

孔隙的发育程度与白云岩中的亚铁含量息息相关,张军涛等^[8]认为孔隙发育的白云岩具有更高的铁含量。西永 2 井中新统白云岩孔隙发育,主要发育晶间孔、晶间溶孔、生物格架孔、粒内溶孔、铸模孔、溶蚀孔洞等(图 5)。张海洋等^[18]讨论了西永 2 井中新统白云岩孔隙度随深度的关系(图 6),认为随着深度增加,孔隙度呈现一定的规律性。从图 6 中可以明显看出,高孔隙层位主要位于上中新统黄流组一段(400~480 m),此位置正好是铁白云石密集的层位,说明铁白云石含量与白云岩孔隙度存在密切关系,孔隙度高的白云岩更有机会与孔隙中含 Fe^{2+} 的溶液接触,促使白云石更易被铁白云石化。

3.5 铁白云石的晶胞参数分析

晶体的晶胞参数是用 X 射线衍射数据中的晶面间距和晶面指数计算出来的,结果如表 1,详细的计算方法可参考文献^[19]。西永 2 井中新统铁白云石的晶胞参数 a 、 c 值较白云石的 a 、 c 都偏大,铁白云石的 a 值为 4.832 1~4.836 8 Å,平均为 4.835 2 Å;而白云石的 a 值为 4.812 4~4.835 1 Å,平均为 4.829 7 Å。

铁白云石的 c 值为 16.163 7~16.309 3 Å,平均为 16.201 6 Å;白云石的 c 值为 15.896 6~16.214 2 Å,平均为 16.132 3 Å。可见铁离子的加入改变了白云石原来的晶格结构,使其 a 、 c 值均增大。当然不只是铁离子会改变白云石晶格结构,钙离子的含量也会影响白云石的晶格结构,一般来说钙含量的增加会使白云石晶面间距增大。因此在白云石不含铁的情况下,有学者^[20]用白云石晶面间距 $d_{(104)}$ 计算其钙含量,它们之间表现出一定的正相关性,钙含量越高的白云石,晶面间距 $d_{(104)}$ 的值越大。因此,晶胞参数大的白云石或铁白云石往往含有高钙铁的特征。

国际标准白云石的晶胞参数 a 值为 4.809 7 Å, c 值为 16.020 0 Å,而西永 2 井中新统白云石的 a 、 c 平均值(4.829 7 Å, 16.132 3 Å)均大于此数据很多,白云石表现出高钙铁的特点。同样西永 2 井铁白云石也反应出高钙铁的特点,无论是与国际标准衍射值($a=4.828 7$ Å, $c=16.152 0$ Å)还是 Reeder and Dollase^[21]认为的铁白云石晶胞参数的值($a=4.831 2$ Å, $c=16.166 0$ Å)相比较,西永 2 井铁白云石晶胞参数 a 、 c 值(平均值 $a=4.835 2$ Å, $c=16.201 6$ Å)都要大很多。

3.6 铁白云石的有序度特征

有序度是用来描述白云石中钙镁离子排列情况的度量。有序度为 1 的白云石被认为是完全有序的白云石,其 $CaCO_3$ 分子层与 $MgCO_3$ 分子层在 c 轴方向上呈交替排列现象,在 X 射线衍射图上会出现超结构反射峰;完全无序的白云石,有序度为 0,在 X 射线衍射图上不会出现超结构反射峰,因此通常将它们归纳为镁方解石;自然界中的白云石一般介于 0~1^[22]。有序度高的白云石,其(015)和(110)晶面的衍射峰相对较强,当超结构反射消失时,(015)衍射峰的强度为 0。因此,可以用(015)衍射强度比上(110)衍射强度来表示白云石有序度大小,其计算公式为:

$$\delta = \frac{I(015)}{I(110)} \quad (2)$$

式中: $I(015)$ 和 $I(110)$ 分别为(015)衍射强度和(110)衍射强度;

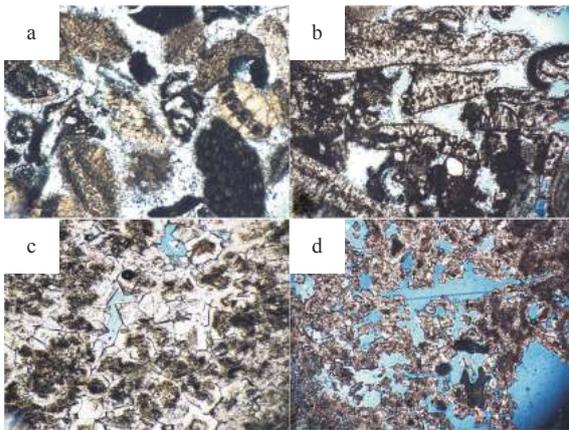
δ 为有序度的值。

如表 1 所示,西沙群岛西永 2 井中新统铁白云石有序度 δ 为 0.399 5~0.515 0,平均为 0.443 2,其中上中新统黄流组二段只有一个铁白云石层段,

表1 西永2井X射线粉晶衍射分析结果

Table 1 X-ray powder diffraction analysis results of dolomite in well Xiyong 2

样品编号	序号	深度/m	岩性	各矿物及质量分数	最强衍射峰 d 值/Å	晶胞参数		$I(015)$	$I(110)$	有序度
						a/Å	c/Å			
xy-19	1	407~408	白云岩	白云石100%	2.904 3	4.832 6	16.167 1	1 375	2 681	0.512 9
xy-1	2	410~410.3	白云岩	白云石100%	2.900 6	4.829 4	16.110 3	1 133	2 573	0.440 3
xy-20	3	411.4~412	白云岩	白云石100%	2.902 4	4.829 4	16.147 3	1 361	2 388	0.569 9
xy-21	4	414~415	铁白云岩	铁白云石98.3% 方解石1.7%	2.907 9 3.035 6	4.836 8	16.195 7	1 217	2 363	0.515 0
xy-2	5	420~420.3	铁白云岩	铁白云石56.6% 方解石43.4%	2.906 1 3.027 6	4.833 8	16.187 6	332	810	0.409 9
xy-3	6	422.5~422.9	铁白云岩	铁白云石60.0% 方解石36.5%	2.908 0 3.033 4	4.837 6	16.163 7	472	1 146	0.411 9
xy-4	7	425.2~425.7	铁白云岩	方解石3.5% 铁白云石49.6% 方解石42.0%	2.530 8 2.907 9 3.031 6	4.838 7	16.233 6	208	489	0.425 4
xy-22	8	430~430.5	铁白云岩	方解石5.0%、石盐3.4% 铁白云石54.5% 方解石44.7%	2.520 6、2.822 4 2.908 0 3.031 3	4.836 5	16.200 8	278	643	0.432 3
xy-5	9	432.75	白云岩	方解石0.8% 白云石99.2% 石盐0.8%	2.530 7 2.900 6 2.820 4	4.830 5	16.150 6	1 515	3 092	0.490 0
xy-6	10	435	铁白云岩	铁白云石100%	2.906 0	4.832 7	16.207 8	1 419	3 240	0.438 0
xy-7	11	446.5~447.2	铁白云岩	铁白云石97.9% 方解石2.1%	2.906 0 3.031 4	4.832 1	16.177 5	1 133	2 532	0.447 5
xy-8	12	451.2~451.7	铁白云岩	铁白云石98.6% 方解石1.4%	2.907 9 3.033 2	4.836 2	16.191 0	1 383	2 776	0.498 2
xy-9	13	452.96~456.93	铁白云岩	铁白云石98.1% 方解石1.3%、纤铁矿0.6%	2.906 1 3.033 5、3.296 9	4.834 5	16.309 3	886	2 073	0.427 4
xy-10	14	457.5~458	铁白云岩	铁白云石97.7% 方解石1.7%、石盐0.6%	2.906 1 3.027 5、2.818 8	4.835 5	16.201 2	1 192	2 642	0.451 2
xy-11	15	460.5~461	铁白云岩	铁白云石98.8% 方解石1.2%	2.906 1 3.029 6	4.834 4	16.184 6	1 386	2 930	0.473 0
xy-23	16	462.8~463.1	白云岩	白云石99.1% 方解石0.9%	2.904 3 3.029 3	4.832 3	16.170 5	1 360	2 598	0.523 5
xy-24	17	464.6~464.8	白云岩	白云石100%	2.900 7	4.830 6	16.114 3	1 305	2 533	0.515 2
xy-12	18	466.3~466.6	白云岩	白云石99.0% 方解石1.0%	2.902 4 3.029 3	4.833 7	16.145 5	1 286	2 413	0.532 9
xy-13	19	469.87~470.91	铁白云岩	铁白云石97.0% 方解石3.0%	2.906 1 3.031 2	4.834 1	16.163 7	1 179	2 951	0.399 5
xy-14	20	473.55~477.15	铁白云岩	铁白云石95.5% 方解石3.0%、石盐0.9% 磁铁矿0.6%	2.908 0 3.031 7、2.823 9 2.522 5	4.835 9	16.236 6	735	1 822	0.403 4
xy-25	21	487.9~488.05	白云岩	白云石100%	2.900 6	4.829 9	16.167 5	1 566	2 591	0.604 4
xy-26	22	492.2~492.5	铁白云岩	铁白云石100%	2.906 1	4.834 1	16.168 7	1 159	2 453	0.472 5
xy-27	23	495~495.3	白云岩	白云石100%	2.895 2	4.829 1	16.104 9	1 384	2 291	0.604 1
xy-28	24	497.5~498.3	白云岩	白云石100%	2.904 2	4.832 1	16.127 5	1 290	2 312	0.558 0
xy-29	25	500.7~501.2	白云岩	白云石100%	2.897 0	4.827 6	16.131 2	1 282	2 329	0.550 5
xy-30	26	502.1~502.3	白云岩	白云石100%	2.902 5	4.835 1	16.190 4	1 350	1 755	0.769 2
xy-31	27	502.9~503.2	白云岩	白云石100%	2.886 0	4.812 4	15.896 6	1 022	2 173	0.470 3
xy-32	28	504.1~504.3	白云岩	白云石100%	2.900 6	4.831 0	16.144 5	1 445	2 581	0.559 9
xy-33	29	507.7~507.8	白云岩	白云石100%	2.904 4	4.835 1	16.214 2	1 460	2 237	0.652 7
xy-34	30	517.5~518	白云岩	白云石100%	2.902 4	4.832 2	16.169 1	1 109	2 192	0.505 9
xy-15	31	517.5~518	白云岩	白云石100%	2.902 5	4.829 9	16.164 9	1 196	2 377	0.503 2
xy-16	33	527.3~527.5	白云岩	白云石100%	2.895 2	4.823 9	16.079 7	1 340	2 160	0.620 4
xy-17	34	555.2~555.4	白云岩	白云石100%	2.898 9	4.827 1	16.117 7	1 328	1 810	0.733 7
xy-18	35	570.07~573.94	灰岩	白云石37.3% 方解石62.7%	2.904 2 3.027 5					



(a)粒内孔, 部分有孔虫体腔可见原生孔隙, 铸体薄片, 405.5~405.7 m; (b)生物格架孔, 未被方解石充填, 铸体薄片, 546 m; (c)粉晶白云岩晶间孔, 具有明显的雾心亮边, 457.5~458 m; (d)粉晶白云岩晶间溶孔, 边界不规则, 492.2~492.5 m

图 5 西永 2 井白云岩孔隙类型

Fig.5 Pore types of dolomite in well Xiyong 2

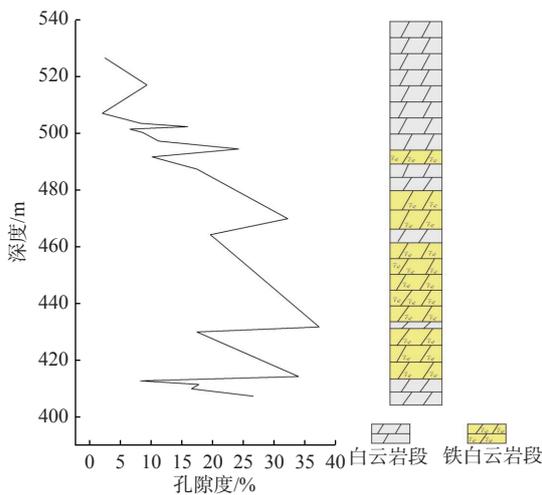


图 6 西永 2 井白云岩-铁白云岩随深度的变化关系^[18]

Fig.6 Variation of dolomite and ankerite with depth in well Xiyong 2^[18]

有序度为 0.472 5, 而黄流组一段铁白云石平均值为 0.441 0, 略小于黄流组二段的值。中新统白云石有序度 δ 为 0.440 3~0.769 2, 平均值 0.564 0, 其中黄流组一段白云石有序度介于 0.440 3~0.569 9, 平均为 0.512 1; 黄流组二段白云石有序度为 0.470 3~0.769 2, 平均值 0.594 3, 大于黄流组一段的有序度平均值。西永 1 井上中新统黄流组一段总的铁白云石-白云石有序度变化为 0.399 5~0.569 9, 平均为 0.465 9; 黄流组二段总的铁白云石-白云石有序度变化为 0.470 3~0.769 2, 平均为 0.585 0, 有序度高于黄流组一段。各有序度平均值如表 2 所示。

朱井泉等^[23]研究藏北羌塘盆地侏罗系白云岩特征, 发现形成于蒸发环境高盐度的白云石相对富

表 2 西永 2 井中新统白云岩有序度平均值

Table 2 Average order degree of Miocene dolomite in well Xiyong 2

	铁白云石	白云石	铁白云石-白云石
黄流组一段	0.441 0	0.512 1	0.465 9
黄流组二段	0.472 5	0.594 3	0.585 0
上中新统	0.443 2	0.564 0	0.512 8

钙, 晶粒细小, 有序度在 0.33~0.81, 平均为 0.60; 有大气淡水加入的混合水成因的白云石, 晶体较大, 不富钙, 有序度介于 0.84~1.00, 平均为 0.94。王少飞等^[24]对陕甘宁盆地奥陶系巨厚白云岩进行了分析, 发现准同生作用形成的泥-微晶白云石其有序度低, 介于 0.54~0.75; 具有雾心亮边的粉-细晶回流渗透作用形成的白云石有序度一般为 0.75~0.87。史基安^[25]报告的塔里木盆地西北缘震旦系和奥陶系的泥-微晶白云石有序度为 0.665~0.827, 平均为 0.737, 认为其有序度低, 为准同生成因。

西沙群岛西永 2 井上中新统铁白云石和白云石的有序度平均值分别为 0.443 2 和 0.564 0, 单从有序度大小来看上中新统白云岩似乎都是快速结晶下的准同生白云化成因, 但西永 2 井上中新统白云石均受到一定 Fe^{2+} 的影响, Fe^{2+} 的加入改变了原有的有序结构, 从而使白云石有序度降低, 因此不能简单的认为西沙西永 2 井的白云岩都是准同生作用形成的。西永 2 井上中新统铁白云石有序度比白云石小得多, 即使是在同一时期, 铁白云石有序度仍然小于白云石, 如黄流组一段之间的铁白云石与白云石的比较。也说明了 Fe^{2+} 的加入改变了白云石 $CaCO_3$ 分子层与 $MgCO_3$ 分子层的有序排列, 导致白云石的有序度有所降低。同时我们看到黄流组一段与黄流组二段的白云石之间或者铁白云石之间的有序度又有区别, 黄流组二段白云石或铁白云石有序度均大于黄流组一段的白云石或铁白云石有序度, 说明黄流组一段与二段白云石成岩环境有差异。黄流组一段白云石晶粒小, 多为泥-微晶结构, 有序度低, 为准同生成因白云石; 黄流组二段白云石晶粒相对较大, 细-粉晶居多, 有序度相对较高, 为回流渗透作用成因, 后期由于 Fe^{2+} 的加入使它的有序度小于一般回流渗透成因的白云石有序度。

3.7 铁白云石的成因讨论

由实验室模拟的铁白云石交代实验可知: 在 Fe^{2+} 离子充足的溶液中形成铁白云石的温度在 100~200 °C, 随着溶液 pH 的降低 Fe^{2+} 离子交代 Mg^{2+} 的

速度就越快,当 pH=5 时反应最迅速,反应所需平衡溶液的 pH 值介于 7.5~5.0^[5]。由此可知自然界中的铁白云石的形成需要相对高温,微酸性的条件下进行。目前已发表的铁白云石文献几乎都与热液流体或是有较高的地温温度有关。戴朝成等^[26]认为辽东湾盆地古近系沙河街组泥-微晶铁白云岩为湖相热水成因;柳益群等^[27]认为三塘湖盆地二叠统芦苇湾组纹层状铁白云岩是一种“白烟型”湖相喷流热水沉积白云岩,该白云岩与岩浆作用和地幔热流作用密切相关;鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组五段富铁白云石虽然被认为不是来源热水成因,但其地层较高的地温及上层铁质黏土岩为其铁白云石创造了良好条件^[8]。

由于铁白云石需要在高温,微酸的环境下形成,推测西沙群岛铁白云岩的形成可能与热水活动有关。西沙群岛生物礁地层温度不高,达不到形成铁白云石所需的地层温度。据相关研究表面,南海西北部海域晚中新世以来火山活动强烈^[28]。西沙群岛受南海多期扩张的影响,陆壳减薄,周缘广泛存在深大断裂,易发生火山活动^[29]。魏喜等^[12]测得西琛 1 井白云岩中的原生包裹体的埋藏温度为 58.4~89.4 °C,平均为 72.8 °C,与实际地温相符合;次生流体包裹体均一温度范围为 103.3~296 °C,平均为 155.6 °C,并推测白云岩可能受到岩浆热液的影响。在西沙群岛的岛屿中,高尖石岛为出露海面的火山岩岛,岩性为玻基辉橄岩,孙嘉思^[30]用 K-Ar 法测得其地表火山岩的绝对年龄为 2.7 Ma,为早上新世时期。由此推测西沙群岛铁白云岩的形成可以与岩浆活动存在着密切联系,岩浆活动可以作为铁白云石热量来源。

西永 2 井黄流组顶部及黄流组一段与二段的暴露面存在明显的似火山碎屑物质是由于风化剥蚀造成,但风化剥蚀并非铁元素的唯一来源,西沙群岛生物礁碳酸盐岩形成年龄较轻,中新世才开始沉积成岩,短期的风化作用不可能为西永 2 井 210.16 m 的白云岩提供充足的铁元素来源,形成大量的铁白云石或含铁白云石。因此笔者认为铁白云石的铁元素的原始来源依然来自于岩浆。

Fe²⁺离子只有在较高温度、还原条件下才能交代白云石晶格中的 Mg²⁺离子,富铁白云石无法在同生和准同生时期海水环境中形成^[8]。而西沙群岛白云岩成岩环境为氧化环境^[31],因此铁白云岩应该是成岩后期形成。黄流组一段孔隙性较好,受火山流体活动影响大,其热源及富 Fe²⁺离子促进了白云石

的铁白云化,形成了大量的铁白云石;而黄流二组孔隙性较差,热液在孔隙间得不到很好的流通,因此铁白云石化不彻底,仅仅形成大量的含铁白云岩。

4 结论

(1)西永 2 井铁白云石主要集中在上中新统黄流组一段,而黄流组二段铁白云石较少,主要为含铁白云石。其中黄流组一段上部方解石含量多,铁白云化程度相对一段中下部弱一些。

(2)西永 2 井上中新统白云岩孔隙度分布与铁白云石分布有较好的关系,孔隙度高的层位铁白云石分布更密集。

(3)通过对中新统白云石和铁白云石的晶胞参数研究发现,该区铁白云石和白云石的晶胞参数都较大,呈现出富钙、富铁的特征。

(4)西永 2 井上中新统白云石均受到一定 Fe²⁺的影响,Fe²⁺的加入改变了原有的白云石有序结构,从而使有序度降低,因此不能简单的认为西永 2 井的白云岩都是准同生成因白云岩。黄流组一段白云石晶粒小,多为泥-微晶结构,有序度低,为准同生白云石;黄流组二段白云石晶粒相对较大,细-粉晶居多,有序度相对较高,为回流渗透作用成因,后期由于 Fe²⁺的加入,使它们的有序度小于一般回流渗透成因的白云石有序度。

(5)西沙群岛晚中新世有大量火山活动的现象,岩浆作用可能提供了铁白云石形成所需要的 Fe²⁺和热量来源。在成岩后期,岩浆活动导致孔隙性较好的黄流组一段受火山活动影响大,其热源及富 Fe²⁺离子促使白云石向铁白云石转变,形成了大量的铁白云石。

致谢: 感谢青岛海洋地质研究所宁泽工程师协助完成扫描电镜测试!

参考文献:

- [1] PETTJOHN F J. 沉积岩[M]. 李汉瑜,徐怀大,胡伯良,等,译. 北京:石油工业出版社,1981,340-421.
- [2] 由雪莲,贾文强,徐帆,等. 铁白云石矿物学特征及原生次生成因机制[J]. 地球科学,2018,43(11):4046-4055.
- [3] BOYD P W. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization[J]. *Nature*, 2000, 407(6805):695-702.
- [4] TAKATA H, KUMA K, IWADA S, et al. Spatial variability of iron in the surface water of the northwestern North Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 86(3/4):139-157.
- [5] СЫРОМЯТНИКОВ Ф В, ВОРОБЬЕВ И М. 铁白云石交代方解

- 石的实验研究[J]. 陈国玺, 译. 地质地球化学, 1976, 10(1): 22-25.
- [6] 宋辉, 焦养泉, 吴立群, 等. 松辽盆地南部钱家店铀矿床后生蚀变作用及其对铀矿床的约束[J]. 地球科学, 2016, 41(1): 153-166.
- [7] 于志超, 刘可禹, 赵孟军, 等. 库车凹陷克拉2油气储层成岩作用和油气充注特征[J]. 地球科学, 2016, 41(3): 533-545.
- [8] 张军涛, 何治亮, 岳小娟, 等. 鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组五段富铁白云石成因[J]. 石油与天然气地质, 2017, 38(4): 776-783.
- [9] 牟雨亮, 王甘露, 付勇, 等. 黔东南石英脉型金矿床中铁白云石流体包裹体研究[J]. 中国地质调查, 2017, 4(5): 24-30.
- [10] 何起祥, 张明书. 西沙群岛新第三纪白云岩的成因与意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1990, 10(2): 45-55.
- [11] 许红, 张金川, 蔡峰. 西沙群岛中新世生物礁矿物相研究及其意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1994, 14(4): 15-23.
- [12] 魏喜, 祝永军, 许红, 等. 西沙群岛新近纪白云岩形成条件的探讨: C、O同位素和流体包裹体证据[J]. 岩石学报, 2006, 22(9): 2394-2404.
- [13] 王振峰, 时志强, 张道军, 等. 西沙群岛西科1井中新统一上新统白云岩微观特征及成因[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2015, 40(4): 633-644.
- [14] XU H, ZHANG W, WEI K, et al. Ferrous dolomites in Miocene sediments of the Xisha Islands and their genetic model[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2018, 36(1): 165-180.
- [15] 朱伟林, 王振峰, 米立军, 等. 南海西沙西科1井层序地层格架与礁生长单元特征[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2015, 40(4): 677-687.
- [16] 吕炳全, 徐国强, 王红罡, 等. 南海新生代碳酸盐台地淹没事件记录的海底扩张[J]. 地质科学, 2002(4): 23-32.
- [17] 谭迪光. X射线衍射定量分析: 自身稀释法[J]. 钢铁钒钛, 1985(3): 61-65.
- [18] 张海洋, 许红, 赵新伟, 等. 西永2井中新世白云岩储层特征与成岩作用[J]. 海洋地质前沿, 2016, 32(3): 41-47.
- [19] 章福平, 胡祝庆, 纪佩珍. 用粉末X射线衍射数据计算晶胞参数的方法[J]. 纺织高校基础科学学报, 1996, 9(2): 170-173.
- [20] 黄思静. 碳酸盐岩实验室研究方法(一)[J]. 矿物岩石, 1990, 10(1): 114-117.
- [21] REEDER R J, DOLLASE W A. Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: an X-ray, Mossbauer, and TEM study[J]. American Mineralogist, 1989, 74(9): 1159-1167.
- [22] 曾理, 万茂霞, 彭英. 白云石有序度及其在石油地质中的运用[J]. 天然气勘探与开发, 2004, 27(4): 64-66, 72.
- [23] 朱井泉, 李永铁. 藏北羌塘盆地侏罗系白云岩类型、成因及油气储集特征[J]. 古地理学报, 2000, 2(4): 30-41.
- [24] 王少飞, 杨奕华, 徐雁前, 等. 陕甘宁盆地定边地区奥陶系巨厚白云岩的成因分析[J]. 天然气地球科学, 1996, 7(3): 14-21.
- [25] 史基安. 塔里木盆地西北缘震旦系和古生代白云岩成因及储集[J]. 沉积学报, 1993, 11(2): 43-50.
- [26] 戴朝成, 郑荣才, 刘华国, 等. 辽东湾盆地沙河街组湖相白云岩成因研究[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2008, 35(2): 187-193.
- [27] 柳益群, 李红, 朱玉双, 等. 白云岩成因探讨: 新疆三塘湖盆地发现湖相喷流型热水白云岩[J]. 沉积学报, 2010, 28(5): 861-867.
- [28] 吴世敏, 周蒂, 丘学林. 南海北部陆缘的构造属性问题[J]. 高校地质学报, 2001, 7(4): 419-426.
- [29] 冯英辞, 彦文欢, 姚衍桃, 等. 西沙群岛礁区的地质构造及其活动性分析[J]. 热带海洋学报, 2015, 34(3): 48-53.
- [30] 孙嘉诗. 南海北部及广东沿海新生代火山活动[J]. 海洋地质与第四纪, 1991, 11(3): 45-67.
- [31] 曹佳琪, 张道军, 翟世奎, 等. 西沙岛礁白云岩化特征与成因模式分析[J]. 海洋学报, 2016, 38(11): 125-139.

SPATIAL VARIATION AND GENESIS OF MIOCENE ANKERITE IN WELL XIYONG 2

SHENG Jiangyuan^{1,2}, YAN Zhuoyu³, FU Heping^{4,5}, MA Xiao^{4,5}, ZHANG Haiyang⁶, ZHAO Qiang², XU Hong^{2,4*}

(1 Yangtze University, Wuhan 430100, China; 2 First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China;

3 CNOOC EnerTech-Drilling and Production Co., Zhanjiang 524057, China; 4 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey,

Qingdao 266071, China; 5 China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

6 Baoding Center Seismic Station, Hebei Earthquake Agency, Baoding 071000, China)

Abstract: Post-Neogene reef dolostone occurs widely in the Xisha Islands and a great amount of ankerite has been found in the well of Xiyong 2. However, the research on ankerite is rare in literatures. In this paper, the ankerite-dolomites in the interval of 407~570 m of the well Xiyong 2 are analyzed with X-ray powder diffraction upon the basis of previous research data. It is found that the Miocene ankerite mainly occurs in the first Member of the Upper Miocene Huangliu Formation of the well Xiyong 2, while the ferroan dolomite dominates the second member. The porosity of dolomite shows a positive relationship with the amount of ankerite. The higher the porosity of dolomite rock, the higher the ankerite content. The crystal cell parameters of the Mesozoic dolomite and ankerite in this region are large, suggesting that they are rich in calcium and iron. The order degree of the dolomite-ankerite in well Xiyong 2 is greatly affected by Fe^{2+} content and the increase in Fe^{2+} will reduce its order degree. Therefore, it is not appropriate to suppose that the dolomite in the well Xiyong 2 of Xisha is simply formed by penecontemporaneous dolomitization. There was a great deal of volcanic activity in the Xisha Islands during Late Miocene, and the magmatic hydrothermal fluid may provide enough Fe^{2+} and heat for the formation of ankerite. In the late diagenetic period, the first member of Huangliu Formation with good porosity was greatly affected by volcanic activities. The heat and rich Fe^{2+} input promoted the transformation of dolomite to ankerite, and a large number of ankerite was then formed. However, in the second Member of Huangliu Formation with poor porosity there formed only ferroan dolomites.

Key words: well Xiyong 2; ankerite; X-ray diffraction; degree of order; genesis analysis