

# 显生宙碳酸盐岩中燧石结核的几种成因模式

刘红光<sup>1,2,3</sup>, 刘波<sup>3</sup>

LIU Hongguang<sup>1,2,3</sup>, LIU Bo<sup>3</sup>

1. 中国石油化工集团公司经济技术研究院, 北京 100029;

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

3. 北京大学石油与天然气研究中心, 北京 100871

1. *Sinopec Economics & Development Research Institute, Beijing 100029, China;*

2. *School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;*

3. *Institute of Oil and Gas, Peking University, Beijing 100871, China*

**摘要:** 显生宙以来, 碳酸盐岩地层中有燧石结核产出的现象十分普遍。现有研究认为, 硅质生物壳体是燧石结核最主要的硅质来源, 随着地质历史上主要硅质生物类型的演变, 燧石结核的产出环境逐渐从浅水变为深水。不同地区不同层位的燧石结核往往具有一些共同特征, 包括呈孤立分散的结核状产出、硅质选择性交代方解石颗粒而保留晶形完好的白云石、硅质矿物具有隐晶硅质-微晶石英-粗晶石英的规律性变化等。基于上述主要特征及不同研究实例的特点, 前人总结出了有机质氧化模式、半透膜模式、混合水硅化模式、重结晶应力控制交代模式等燧石结核成因模式, 从不同角度对燧石结核的典型特征进行了解释。然而由于燧石结核成因的复杂性及其可形成于沉积-成岩的不同阶段, 各个成因模式均存在一定的局限性, 只可用于解释部分地质特征。鉴于燧石结核对研究区的沉积环境、成岩历史等具有很好的指示作用, 对其成因的研究具有重要意义, 尽管上述模式的提出时间较早, 但针对特定问题的研究非常深入, 在以后的研究中应加以借鉴。

**关键词:** 显生宙; 碳酸盐岩; 燧石结核; 成因模式

**中图分类号:** P534.4; P588.24<sup>5</sup>      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1671-2552(2017)09-1635-10

**Liu H G, Liu B. Several genetic models of nodular chert hosted in Phanerozoic carbonate. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(9):1635-1644**

**Abstract:** Carbonate-hosted nodular chert is very common in Phanerozoic strata. Siliceous organisms are the main source of silica for the chert. The sedimentary environment of chert evolved from shallow water to deep water with the evolution of main siliceous organism species during the geological history. Some typical characteristics exist among nodular cherts in different districts and different ages. The nodular chert usually exists in isolation and dispersion. The authors could observe from the thin section that the calcite grains are replaced selectively and the dolomite crystals are still euhedral. The siliceous minerals exhibit regular change from crypto-crystalline to microcrystalline and finally to macrocrystalline form. Based on the typical characteristics and specific phenomena of the research area, four main genetic models are proposed by different researchers, which are Organic Matter Oxidation Model, Semipermeable Membrane Model, Mixing Zone Model and Force of Crystallization Controlled Replacement Model. However, due to the complexity of the genesis and various possibilities of formation stage during the sedimentary and diagenetic history, those models all have some limitations and can only explain the characteristics partially. Since the nodular chert can indicate the sedimentary environ-

收稿日期: 2016-06-11; 修订日期: 2017-07-01

资助项目: 中国石油化工股份有限公司项目《塔里木盆地台盆区寒武系储层成因及规模储集体分布预测》(编号: P16112)、《玉北地区奥陶系储层发育模式与分布规律》(编号: P14128)

作者简介: 刘红光(1989-), 男, 博士, 研究员, 从事碳酸盐岩及硅质岩研究。E-mail: hgliu@pku.edu.cn

ment and diagenetic history well, the research on its origin is meaningful. Although these models have been proposed for decades, they still have reference value in the future because of the careful and profound thinking.

**Key words:** Phanerozoic; carbonate; nodular chert; genetic model

Si是一种重要的元素,在宇宙中的丰度排第八位,在地壳中的丰度排第二位,在自然界中很少以单质的形式产出,而是以复杂的硅酸盐或 $\text{SiO}_2$ 的形式产出。 $\text{SiO}_2$ 作为一种主要的产出形式,可出现于沉积岩、岩浆岩、变质岩等各种岩石类型中,而以燧石形式出现的硅质是自19世纪就被关注<sup>[1]</sup>并至今仍被广泛研究的一种类型。

燧石在自然界中主要以层状燧石和结核状燧石2种形式产出,层状燧石主要发育于前寒武纪地层中,早古生代也有一定程度的发育。Goldstein、Bissell等针对层状燧石进行了研究,大量证据均支持层状燧石为原始沉积成因或是早期成岩阶段形成的<sup>[2-3]</sup>,但是关于其是生物成因还是火成岩蚀变成因存在很大争议<sup>[4]</sup>。

结核状燧石作为另一种主要的燧石类型,主要产出于碳酸盐岩和蒸发岩中。碳酸盐岩中的燧石结核在古生代和中生代分布广泛。由于硅质岩形成后较少受后期成岩改造及风化作用的影响,其结构构造及地球化学特征记录了其可能的原始成因信息,因而硅质岩的研究对于环境条件、海洋演化等信息的恢复具有重要的意义,硅质岩不常见的成岩改造也能反映出明显的成岩环境的变化。此外,硅质岩对其所赋存的碳酸盐岩的沉积及成岩作用过程都有重要影响,碳酸盐岩作为一种重要的油气储集岩,研究硅质岩对其沉积成岩演化的影响也具有非常重要的储层及油气勘探意义。

最初由于认识的局限性,往往把沉积的硅质作为深水环境的标志,而碳酸盐岩通常作为浅水环境的产物,所以碳酸盐岩中赋存的燧石结核引起了广泛的关注,研究主要集中在硅的物质来源<sup>[5-8]</sup>、硅质矿物的成岩转化<sup>[6,9-11]</sup>、碳酸盐岩中燧石结核的形成机理<sup>[9,12-14]</sup>等方面。近些年针对硅质成因的地球化学研究也取得了较多进展,但对于燧石结核形成机理的认识仍以20世纪的研究为主,尤其是针对硅质交代颗粒灰岩且仍保留颗粒结构、而白云石不受影响等现象的解释,在近些年少有研究,这些现象对于沉积环境、成岩作用等问题的研究十分重要。前人提出的模式只是对于某一个或几个现象给出了解释,往往忽略了某些其他特征,因而对于燧石结核成因模

式的研究有其必要性。本文就前人对碳酸盐岩中燧石结核的形成机理和成因模式的研究进行总结并加以评述,以为后续研究提供借鉴。

## 1 碳酸盐岩中燧石结核特征

### 1.1 硅质的生物来源及演化特征

碳酸盐岩中的燧石结核主要从显生宙开始出现(图1),在灰岩和白云岩地层中均有产出<sup>[15]</sup>。形成燧石的最主要的物质来源是分泌硅质壳体的生物死亡后沉淀下来的硅质,硅质经历各种成岩转化作用,最终以隐晶或微晶石英集合体的形式组成燧石结核。此外硅质过饱和水体的直接沉淀、火山活动、热泉等也可形成硅质<sup>[5-6]</sup>。尽管生物是最主要的硅质来源,在古生代和中生代的燧石结核中虽然也有关于其生物特征报道<sup>[16-17]</sup>,但一般较少见到保存很好的生物结构,而新生代的燧石中则常见具有硅藻、放射虫等生物结构特征。

在最近10亿年的地质历史中,燧石的分布环境出现过2次主要的变化(表1),均与主要的硅质生物演化相关<sup>[18]</sup>。据此,可将燧石的沉积演化划分为3个阶段和2个转变期。第一阶段是晚元古代,该时期的燧石缺少生物成因的直接证据,硅质的沉淀过程可能是通过化学作用完成的,也可能有

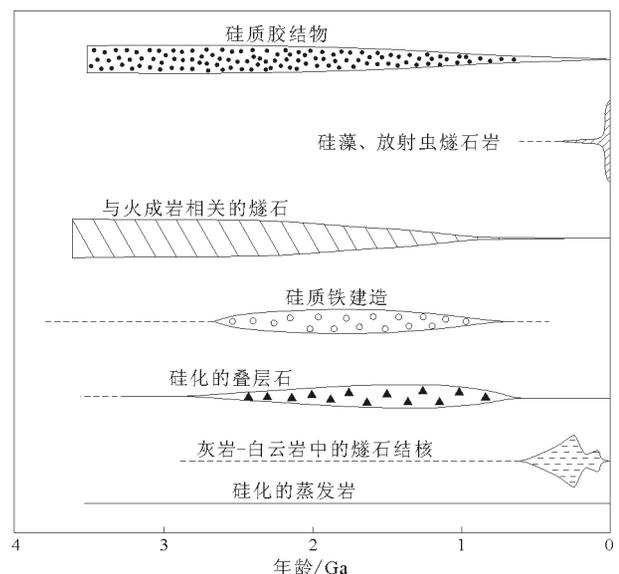


图1 不同地质历史时期硅质的产出类型<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Evolution of silica types in the geological history

细菌参与到沉淀过程中。该时期海洋中由于缺少摄取硅质的生物,导致海水中硅质浓度总体较高,在台地或潮坪等浅海环境中硅质可直接以化学沉淀的方式产出,从而出现燧石与碳酸盐岩共同产出的现象。第一个转变期为寒武纪—奥陶纪,寒武纪时期,海绵开始出现,其可在浅水—深水广泛的环境中形成生物成因的燧石,奥陶纪时期,放射虫开始逐渐在硅质沉淀过程中占据主导作用,此时硅质的沉积环境也较广泛。但整体看,寒武纪—奥陶纪早期,硅质生物的丰度并不足以使得海水中硅质浓度降低太多,因而除了生物成因的硅质外,仍存在直接化学沉淀的硅质,到了奥陶纪中后期,放射虫爆发并演化到一定程度,使得海水中硅质浓度明显降低,潮坪环境中非生物成因的硅质沉淀才逐渐减少<sup>[18]</sup>。第二阶段为志留纪—早白垩世,该时期硅质海绵和放射虫处于最繁盛的时期,在低能潮下环境和远洋环境中产生大量硅质沉积物,环潮坪环境中的硅质沉积物相对较少。第二个转变期为晚白垩世—古近纪,晚白垩世硅藻爆发,并开始逐渐取代海绵和放射虫而成为硅质生物沉淀的主导因素。第三阶段为始新世—现今,硅藻十分繁盛,由于硅藻主要生存于远洋环境中,而海绵可生活在浅水陆架—深水盆地环境中,浮游的硅藻不断摄取表层海水中的硅质,使得表层海水中硅质浓度迅速降低,所以浅水的台地环境中硅质海绵减少,深水环境仍有海绵存在,因而台地及浅水陆棚环境中燧石的产出减少<sup>[16, 19]</sup>。

### 1.2 燧石结核的构造及结构特征

碳酸盐岩中的燧石结核往往呈椭球状或条带状,可分散状孤立产出,也可沿某一层面断续状出现(图版 I-a)。燧石结核与碳酸盐岩围岩之间的

界线清晰。有时可见燧石结核对碳酸盐岩围岩的层理产生影响,碳酸盐岩层理表现出从燧石结核的两侧向顶部弯曲的特征。部分燧石结核可见具有圈层结构或水平纹层(图版 I-b)。

从薄片尺度看,其具有如下主要特征。

(1)硅质通常以微晶形式出现,也有隐晶硅质(主要是A型蛋白石和CT型蛋白石)(图版 I-c)及晶粒粗大的石英,且往往表现出隐晶硅质—微晶石英—粗晶石英过渡的特征(图版 I-d)。

(2)硅质往往以交代方解石的形式产出,且常见原始灰岩颗粒结构的幻影(图版 I-e)。

(3)硅质的产出具有一定的结构选择性,往往交代原始灰岩颗粒的为隐晶硅质或微晶石英,而交代胶结物的为微晶石英甚至是粗晶石英(图版 I-e),此外,可见灰岩颗粒内部被硅质胶结/交代而粒间胶结物仍为碳酸盐岩的现象(图版 I-f)。

(4)硅质的产出具有一定的成分选择性,交代原始颗粒结构灰岩的硅质中有保存完好的自形白云石晶粒的现象十分普遍(图版 I-c~f,h)。

(5)部分燧石结核薄片下可见与缝合线互相切割、具有生物活动痕迹的特征等,可以用来辅助判断硅质形成的相对时间(图版 I-g,h)。

从上述特征可以看出,燧石结核顺层产出、碳酸盐岩围岩的层理受燧石结核的影响、硅质结构选择性充填于颗粒内部等特征表明,硅质的形成时间相对较早,可能为同生或准同生阶段形成,而硅质交代碳酸盐颗粒、硅质与缝合线近乎同期发育等特征又表明,硅质可能形成于埋藏环境中中和硅化过程中,且硅质矿物从隐晶质到显晶质的转化是一个持续的过程。上述分析表明,燧石结核可能并非仅有一种成因,可能在整个沉积—成岩过程中均有发生。因此,针对碳酸盐岩中燧石结核形成机理及成因模式的研究很有必要,同时也是一个复杂的问题。本文总结了前人文献中提出的几种硅化模式,并以上述燧石结核中硅质产出的宏观、微观形态及地球化学特征为约束条件,对不同的模式进行探讨。

## 2 碳酸盐岩中燧石结核的成因模式

### 2.1 有机质氧化模式

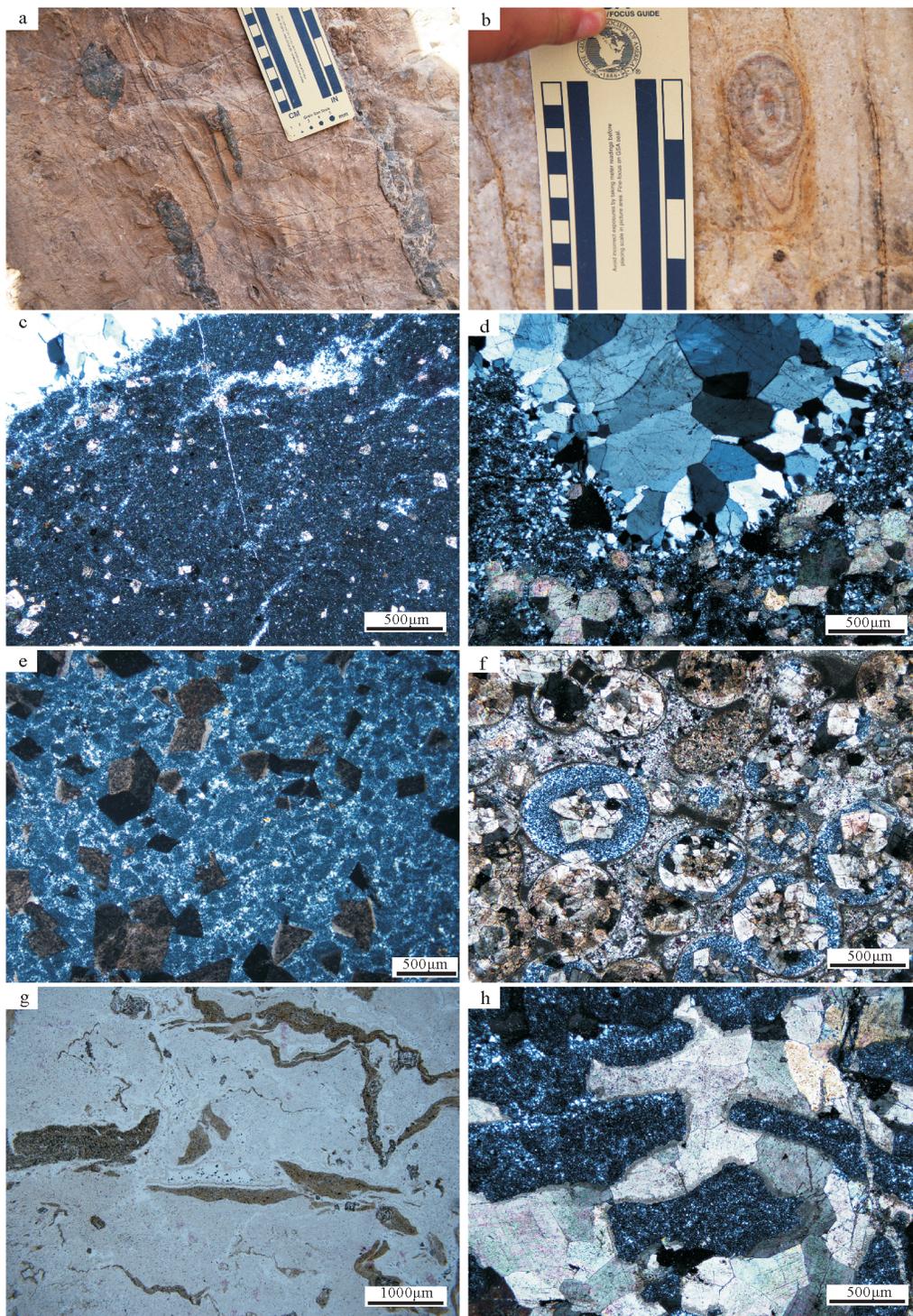
pH是控制碳酸盐和硅质溶解度的一

表 1 近 10 亿年不同时代早成岩阶段燧石分布环境的变化特征<sup>[18]</sup>

Table 1 Summary of the broad facies distribution of early diagenetic chert through the past 1000Ma

演化阶段	沉积环境			
	盆地及深海	潮下陆棚和台地	环潮坪环境	
第一阶段	新元古代	?	有产出	大量产出
第一转变期	寒武纪—奥陶纪过渡期			
第二阶段	志留纪—早白垩世	大量产出	大量产出	不常见
第二转变期	晚白垩世—古近纪过渡期			
第三阶段	始新世至今	大量产出	不常见	不常见

图版 I Plate I



a.塔西北蓬莱坝组,条带状、结核状燧石;b.塔西北蓬莱坝组,燧石结核内部具圈层结构,燧石结核周围的白云岩层理出现弯曲;c.塔西北蓬莱坝组,隐晶硅质及亮晶石英;d.塔西北蓬莱坝组,具有隐晶硅质-微晶石英-粗晶石英渐变的特征;e.玉北地区鹰山组,微晶硅质交代颗粒灰岩,残余晶形完好的白云石;f.塔西北蓬莱坝组,硅质选择性充填/交代鲕粒内部;g.塔西北蓬莱坝组,较脏的隐晶硅质被缝合线切割,而缝合线被明亮的微晶-细晶石英切割,反映硅质形成早于缝合线,在缝合线发育之后硅质相态发生转化;h.塔西北蓬莱坝组,硅质与白云石呈指状镶嵌,白云石边缘为泥质含量高的深色圈层,可能是生物活动的痕迹

个重要因素,在碳酸盐岩地层或沉积碳酸盐的流体中,影响 pH 的主要因素是体系中 CO<sub>2</sub> 的分压。基于此, Siever 提出了碳酸盐岩中燧石结核形成的有机质氧化模式<sup>[4]</sup>(图 2)。

有机质氧化模式提出,局部环境中 CO<sub>2</sub> 的富集可由非均匀分布的有机质引发,有机质的腐烂可以产生 CO<sub>2</sub>,导致局部环境 pH 值降低,随着 pH 值降低,碳酸盐的溶解度增大从而产生溶蚀,溶蚀产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 在局部环境聚集浓度升高,与周围 pH 值未发生变化的环境产生了浓度梯度,从而促使 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等溶蚀产物向周围环境扩散,以使该环境中的流体相对于碳酸盐始终处于不饱和的状态,溶蚀过程得以持续进行。

Emery 等提出硅质可吸附有机质,吸附在硅质表面的有机质会抑制硅质的溶蚀作用<sup>[20]</sup>。因而局部有机质含量高的环境中硅质溶解缓慢,导致硅质浓度较低,周围有机质含量低的环境中硅质可

以充分溶蚀,而使硅质浓度偏高,浓度差导致周围环境的溶解态硅向有机质含量高的环境中扩散富集。当有机质含量高的环境中足够多的硅质被有机质吸附时,产生的有机质-硅质复合胶凝体会发生沉淀<sup>[6,21]</sup>,进一步导致有机质含量高的局部环境中硅质浓度降低,从而促使硅质扩散作用持续进行,以及持续产生胶凝体而沉淀成硅质沉积物。

上述碳酸盐溶蚀和硅质沉淀 2 个过程在有机质的丰度足够高时会持续进行,直到有机质完全被细菌氧化分解,不能再继续产生更多的 CO<sub>2</sub> 和吸附硅质的有机质时,碳酸盐的溶蚀和硅质的沉淀过程才会停止。

该模式给出了碳酸盐发生溶蚀和硅质发生沉淀的化学过程的解释,也能证明 2 个过程恰好在同样的局部空间中进行。此外,沉积物中有机质的分布往往是不均匀的,这就可以解释为何在野外实际观察中发现燧石结核不是呈连续的层状分布,而是呈分散分布的现象。

### 2.2 半透膜模式

在考虑燧石是否是埋藏过程中成岩作用形成时,由于孔隙水这一主要的流体形态承担着进行物质交换的主要任务,所以在埋藏作用不断进行的过程中,需要评估孔隙水随埋深的变化是否满足碳酸盐溶蚀和硅质沉淀的条件。Siever 进行了各种假设及计算,提出燧石结核形成的半透膜模式<sup>[4]</sup>。

随着埋深的增加,孔隙水的盐度增大,在该过程中尽管孔隙水的组分会发生变化,但总体孔隙水的组成仍为浓缩的 NaCl 溶液,与原始海水相似,而孔隙水发生的主要变化是盐度(亦即摩尔浓度)的增大,进而促使离子强度增大,离子强度会影响碳酸盐和硅质的溶解度。

对于碳酸盐而言,增大的离子强度会降低 Ca<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的活度系数<sup>[22-23]</sup>,从而使碳酸盐的溶解度增大。另一方面,Greenberg 等的数据显示,在具有高离子强度的 NaCl 溶液中,硅质的溶解度会降低<sup>[24]</sup>。上述论述表明,在埋藏过程中孔隙水组分的变化可以导致碳酸盐溶蚀和硅质沉淀过程同时发生。但孔隙水是否可以产生实际地质规模的硅质沉淀量需要验证。

假设 1cm<sup>3</sup> 的灰岩,具有 25% 的初始孔隙度,孔隙中完全充填硅质饱和的流体。当埋藏到 3000m 的深度时,硅质的溶解度会下降 15%(从 500×10<sup>-6</sup> 下

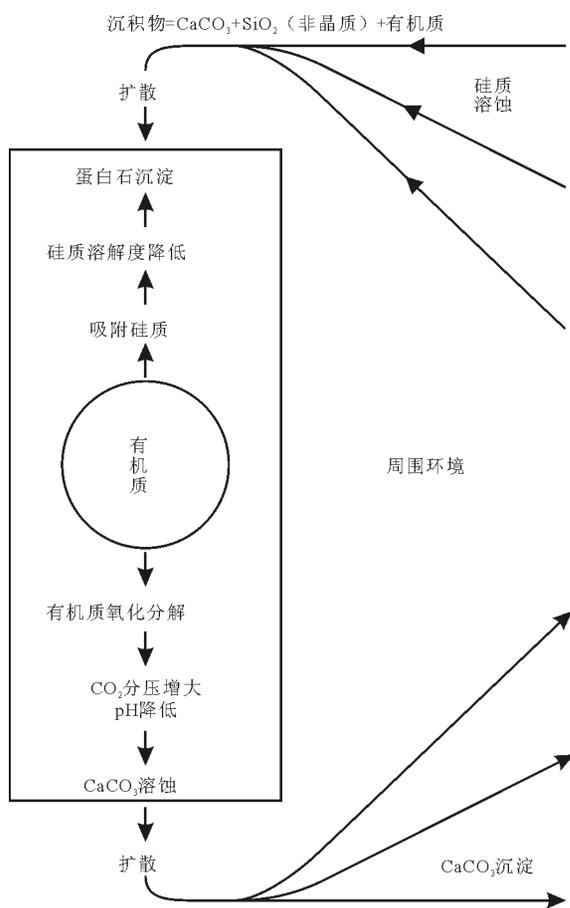


图 2 碳酸盐岩中燧石结核形成的有机质氧化模式<sup>[4]</sup>

Fig. 2 Organic Matter Oxidation Model of nodular chert hosted in carbonate

降到 $425 \times 10^{-6}$ ),孔隙水的过饱和程度为 $75 \times 10^{-6}$ ,约为 $0.075 \text{mg/cm}^3$ 。进一步假设此种条件下开始沉淀石英(密度为 $2.65 \text{g/cm}^3$ ),应沉淀出的石英为 $0.000075/2.65=0.0000283 \text{cm}^3$ 。考虑到孔隙度为25%,每立方厘米的岩石沉淀出的石英应为 $0.000071 \text{cm}^3$ ,相当于在 $1 \text{m}^3$ 的岩石中有 $7 \text{cm}^3$ 的燧石结核。但实际上观察到的情况是,大部分含燧石的碳酸盐岩地层中燧石的含量远大于此,可能是该数据的数千倍。

然而,上述计算是基于孔隙水封闭、不发生流动和物质交换的情况下进行的,假如孔隙流体发生流动,从而形成碳酸盐持续的溶蚀及硅质持续的沉淀过程,则可以大大提高硅质的沉淀量。这也符合实际的地质条件,因为即使地层埋藏到数千米的深度,孔隙流体也可以发生流动。

De Sitter提出由于页岩不断被压实,当压实到一定程度之后,会起到一种半透膜的作用,只允许水分子通过而其他离子不能通过<sup>[25]</sup>。这一效应在实验中也得到证实<sup>[26]</sup>,并且在现代沉积物孔隙水盐度影响因素的研究中得到证实<sup>[27]</sup>。可以用简单的模型来描述这一现象(图3),当一高盐度流体由下而上通过半透膜时,水可以通过半透膜而离子不能通过。所以半透膜的下部离子浓度增大,上部离子浓度减小。前已述及,离子强度的增大会促进碳酸盐的溶蚀和硅质的沉淀。半透膜下部碳酸盐的溶蚀过程及硅质的沉淀过程持续进行,直到碳酸盐的溶蚀量足够大,使得孔隙水中碳酸钙也达到饱和时,碳酸钙开始与硅质同时沉淀。

上述过程可以显著提高硅质的沉淀量,如果温

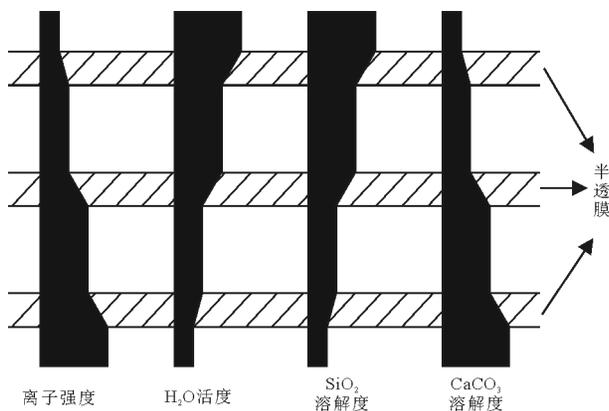


图3 碳酸盐岩中燧石结核形成的半透膜模式<sup>[4]</sup>

Fig. 3 Semipermeable Membrane Model of nodular chert hosted in carbonate

度和压力促使溶解度发生变化,进而使得离子强度进一步增强,也可以沉淀出更多的硅质。

该模式可以解释燧石结核形成过程中碳酸盐溶蚀和硅质沉淀同时发生,且该过程是在同一空间环境中进行的。此外,由于沉积物中渗透率的分布也不均匀,具有一定随机性,该模式也可以解释为何燧石结核分散分布而非呈层状连续分布。

### 2.3 混合水硅化模式

Knauth<sup>[12]</sup>受混合水白云岩化模式的启发,提出了混合水硅化模式。Badiozamani<sup>[28]</sup>通过实验证实,海水比例为5%~35%的海水和大气淡水混合溶液可以达到白云石相对饱和,同时方解石相对不饱和的状态。同样在滨海流体系统中,淡水向下运移的过程会流经含有石英的碎屑岩、火山岩地层及含A型蛋白石、CT型蛋白石等硅质矿物的地层。由于A型蛋白石的溶解度(约 $120 \times 10^{-6}$ )远大于CT型蛋白石( $40 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$ )和石英(约 $6 \times 10^{-6}$ )的溶解度,所以当淡水流经含有生物成因的A型蛋白石的地层时,会溶解大量的硅并达到接近A型蛋白石的饱和状态,且对于CT型蛋白石和石英是过饱和的。而表层海水由于大量硅藻等生物对于溶解硅的摄取作用,导致表层海水中硅质浓度较低(约为 $4 \times 10^{-6}$ ),其相对于各种硅质矿物均不饱和,所以当硅质饱和的淡水和不饱和的海水混合时,随着海水比例增大,混合水体中硅质的饱和程度会逐渐降低,但会存在一个混合比例区间,使得混合水体同时相对于

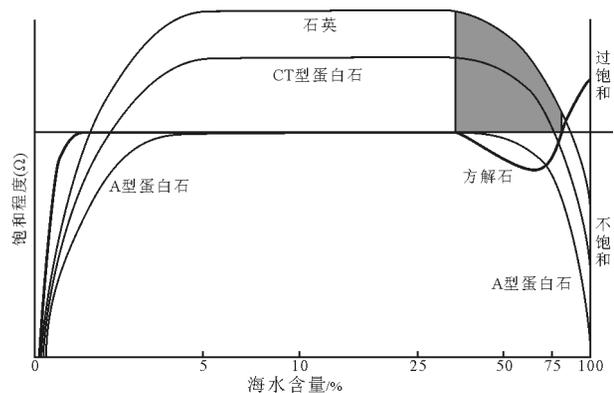


图4 混合水硅化模式中方解石、硅质饱和程度的关系曲线<sup>[12]</sup>  
(阴影区为热力学可行的硅质交代碳酸盐岩的条件。

横坐标的赋值并不具有严密论证,可能会与实际情况不同,该图只反映一种趋势)

Fig. 4 Solubility relationship between calcite and silica in mixed meteoric-marine groundwater

硅质过饱和而对于方解石不饱和,从而达到方解石溶蚀而硅质沉淀的效果(图4)。在此种情况下,形成的燧石结核中的硅质矿物以溶解度较低的CT型蛋白石和石英为主。另外,在海水比例仅有5%时,白云石就已经可以达到过饱和的状态,所以在上述区间内会存在一个略小的区间,同时满足方解石溶蚀、硅质沉淀、白云石沉淀3种状态。

#### 2.4 重结晶应力控制交代模式

Maliva等<sup>[14]</sup>在分析了影响方解石溶蚀-沉淀平衡的因素之后认为,除了温度、压力通过影响流体中各种离子的溶解度,进而影响溶蚀-沉淀平衡这种间接方式外,也可以直接作用于固态方解石,通过改变其温度、压力条件来影响其溶蚀-沉淀平衡。与缝合线发育的原理相同,当方解石晶体表面受到的压应力增大时,方解石的溶解度会增大,从而发生溶蚀,而孔隙水的温压条件未发生改变,则孔隙水与其他未受压力影响的方解石仍保持平衡状态,不发生溶蚀或沉淀。基于此原理,笔者提出了燧石结核形成的重结晶应力控制交代模式。

在原始的、混合有硅质的碳酸盐沉积物中,随着埋深的加大及成岩演化过程的进行,A型蛋白石会向CT型蛋白石和石英转化,并发生重结晶和生长作用,在此过程中,硅质的生长会对与其相接触的方解石产生压应力,从而导致方解石溶解度的增大而产生溶蚀。由于此过程只发生在硅质与方解石接触的部位,所以即使在相邻但不发育硅质的部位,方解石也不会出现溶蚀现象。此外,方解石的持续溶蚀过程必须通过硅质的持续生长才能始终保持与方解石接触并施加压应力的状态,所以方解石溶蚀的体积速率和硅质沉淀的体积速率相同,因而该过程是一个硅质等体积交代方解石的过程。

上述过程解释了单一硅质结核逐渐生长增大的过程,新生燧石结核的生长点的形成可以用Kastner的实验来加以解释,其实验证明, $Mg^{2+}$ 和 $OH^-$ 可作为硅质生长的成核点<sup>[9]</sup>,这2种离子在碳酸盐沉积物中比较充足,可以满足实际碳酸盐岩地层中发育的燧石结核成核所需的量。

### 3 讨论

#### 3.1 建立燧石结核成因模式应解释的主要问题

通过前述对于碳酸盐岩地层中燧石结核的宏观和微观特征的描述,可以对建立一个合理的燧石

结核成因模式提出如下约束条件。

(1)模式应可以解释溶液中硅质如何达到过饱和的状态,从而沉淀非晶质硅或者微晶石英。

(2)对于观察到的碳酸盐颗粒被硅质交代的现象,合理的模式应该可以阐明交代作用发生的物理化学条件,即能够解释为何碳酸盐的溶蚀和硅质的沉淀能够同时发生。

(3)在许多有燧石产出的碳酸盐岩中发现,尽管存在碳酸盐被硅质交代的现象,但是在薄片尺度上相邻很近的未发生硅化的部位,很少发现有溶蚀孔洞的存在,所以,在建立存在此种现象的燧石的成因模式时,该模式还需要解释为何方解石的溶蚀即孔隙水对方解石的不饱和只局限于硅质交代发生的区域。

(4)在相对致密孔隙不发育的碳酸盐岩中发育的燧石结核,其所占的体积空间不能通过对于周围碳酸盐的压实来获取,此外,部分燧石结核中可见原始灰岩的颗粒结构幻影,也表明硅质对于碳酸盐的交代是一个等体积进行的过程,故而推测硅质沉淀的体积速率与方解石溶蚀的体积速率几乎相同,所以建立的模式应可以解释此现象。

(5)在许多薄片下可以看到方解石被硅化而白云石完全不受影响,且白云石菱形晶体形态保存完好,故建立的模式应该能够解释此种选择性硅化现象的发生条件。

(6)宏观上看,合理的模式还应该能够解释为何燧石呈不连续的结核状分布而不是呈均一的层状。

通过对上述4种模式的分析可以发现,各个模式均解释了碳酸盐的溶蚀和硅质的沉淀同时发生这一核心问题,并且除重结晶应力交代控制交代模式外,也均解释了流体中是哪些因素控制了硅质的溶解度从而达到沉淀的状态。虽然重结晶应力控制交代模式并未给出硅质沉淀产生的条件,但是该模式是把研究的核心放在硅质沉淀的体积速率与方解石溶蚀的体积速率相等这一问题上,其研究尺度最微观,可以作为另外3种模式的补充存在。但同时需要指出的是,正是由于不同的成因模式是基于不同的关注点建立的,如有机质氧化模式和半透膜模式考虑的是碳酸盐的溶蚀和硅质的沉淀是如何在相同的时间和空间内进行的,且半透膜模式还关注了孔隙水的量是否可以提供足够的硅质以与

实际地质现象相匹配;混合水模式更多考虑的是宏观尺度上方解石、白云石及硅质溶解度的变化特征形成的耦合现象,上述3种模式均是主要从化学约束条件进行的分析,而重结晶应力控制交代模式考虑的是如何满足现今硅质产出的微观形式,重点考虑了碳酸盐的溶蚀体积速率和硅质沉淀的体积速率这一物理约束条件,故而这些模型往往在其主要关注点之外的问题上存在不足,下面就各个模式存在的问题进行讨论。

### 3.2 不同成因模式的探讨

(1)有机质氧化模式提供了一个在燧石结核形成部位硅质沉淀与碳酸盐矿物溶蚀作用同时进行的模式。但该模式只在沉积期或较早的埋藏阶段适用,因为当埋藏到一定深度时,细菌活动已经不活跃,有机质的氧化分解作用已经停止,此外,强烈的压实作用也导致碳酸盐溶蚀的产物不能及时向扩散而导致碳酸盐的溶蚀作用不能持续进行,所以当埋藏到一定深度后,该模式不能再用来合理地解释燧石结核的形成过程。

#### (2)半透膜模式存在3个问题

其一,半透膜的原理是其具有特定大小的孔,直径小于该孔径大小的物质可以通过,而直径较大的则不能通过,但据《兰氏化学手册》查询的数据,沉积岩中主要离子的直径一般均小于水分子的直径(0.4nm)<sup>[29]</sup>,包括 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 等,所以不太可能发生水可以通过页岩压实形成的半透膜而上述主要离子不能通过的情况,即使其中部分离子是以颗粒直径很大的胶体等形式存在导致其不能通过半透膜,但是以胶体形式存在时,其不会导致溶液的离子强度增强,因而不会对硅质溶解度的增大有明显贡献。此外,虽然存在一类特殊的半透膜,通常称为选择性透过膜,此类特殊的半透膜不允许直径较大的物质通过,也不允许部分直径较小的物质通过,但其多为生物膜,此种选择性的实现是通过通道蛋白完成的,而页岩压实形成的半透膜是否具有此种选择性,值得怀疑。

其二,Siever所讲的半透膜是页岩压实到一定程度形成的,并且有McKelvey等的实验证实<sup>[26]</sup>,并未提到碳酸盐

有类似的实验证实也可以形成半透膜,所以该种模式对于解释碳酸盐岩中燧石结核的成因是否成立有待商榷。

其三,随着埋深增大,孔隙水的温度和压力均升高,硅质的溶解度表现出增大而非减小的趋势<sup>[6]</sup>,Siever在计算单位体积的岩石中孔隙水是否可以沉淀出足够量的硅质时认为,随着埋深增大,硅质的溶解度下降,因而Siever对于这一点的理解完全相反。

(3)混合水硅化模式中Knauth提到,在方解石、硅质饱和程度曲线关系图(图5)中,横坐标的赋值并不具有严密论证,可能会与实际情况有所不同,该图反映的是一种整体趋势。但笔者通过查询,发现该图存在的问题不止于此,图中对于方解石和硅质的过饱和程度曲线的绘制存在一定问题。在Badiozamani<sup>[28]</sup>的混合水白云岩化模式中,方解石的饱和程度是一个先降低后升高的过程,在海水含量为5%时过饱和程度为最低值,在海水含量为50%时方解石的饱和程度由负转正,即从溶蚀转为沉淀。而基于作者对其混合水硅化的描述,淡水相对硅质是过饱和的而海水是不饱和的,所以作者关于硅质饱和程度曲线的绘制也存在问题。笔者在综合上述问题的基础上,同时加入了白云石的饱和程度曲线,绘制成方解石、白云石、硅质饱和程度曲线关系图(图5)。在该图中,硅质的饱和程度随着海水比例的增大而降低。区域I为方解石、白云石、A型蛋白石均产生溶蚀而CT型蛋白石和石英沉淀的状态,区域II为方解石及A型蛋白石发生溶蚀、白云石和CT型蛋白石及石英沉淀的状态,区域

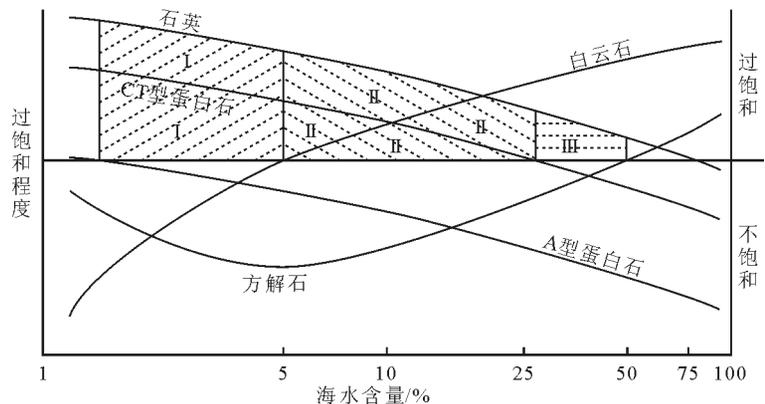


图5 方解石、白云石、硅质饱和程度曲线关系图

Fig. 5 Solubility relationships between calcite, dolomite and wsilica in mixed meteoric-marine groundwater

Ⅲ是方解石、A型蛋白石、CT型蛋白石发生溶蚀而白云石和石英沉淀的状态,区域Ⅱ和区域Ⅲ可以解释在许多燧石结核的薄片下观察到方解石颗粒被硅质选择性交代而白云石保存完好的现象,二者区别主要是沉淀的硅质是CT型蛋白石还是石英,在实际的地质观察中,方解石颗粒被CT型蛋白石和石英交代的现象均可见。

#### (4)重结晶应力控制交代模式存在3个问题

一是如前所述,建立一个合理的模式所需要满足的条件之一,是能解释在交代作用发生的过程中,为何碳酸盐发生溶蚀的同时硅质发生沉淀,该模式只解释了在硅质重结晶生长的过程中碳酸盐与硅质矿物接触部位压应力的增大会导致碳酸盐的溶解度升高发生溶蚀,但没有解释溶液中硅质的过饱和导致硅质生长的条件是如何达到的。

二是该模式只能解释一个单独的燧石结核逐渐生长增大的过程,但燧石结核的形成还包括在围岩中的其他位置形成新的CT型蛋白石或石英的成核点,从而产生新的燧石结核的过程,尽管作者引用了Kastner<sup>[9]</sup>的研究结论来阐述在碳酸盐溶蚀的过程中溶液中增大的OH<sup>-</sup>和Mg<sup>2+</sup>浓度有利于硅质的成核作用,但这又产生了循环证明的嫌疑,即在作者的模式中存在着硅质结核的生长与碳酸盐的溶蚀的两个过程因果角色不明的问题。

三是因为孔隙水与围岩是达到平衡状态的,当由于方解石受到压应力产生溶蚀时,会破坏原有平衡状态,方解石溶蚀产生的碳酸根、钙离子等进入到孔隙水中会使孔隙水处于对方解石过饱和的状态,势必要在其他部位沉淀下来,对此作者没有论述,没有提及在其他部位有见到方解石的次生加大,而且在实际观察中也发现,很多灰岩完全没有方解石后期生长的现象,甚至很多致密的灰岩根本不存在与沉淀出的硅质等量的方解石沉淀空间。

通过上述分析,可以发现各种模式均存在一定的问题,也表明燧石结核的形成是一个极为复杂的过程,前述模型可能对于某一地区能够较好地解释燧石结核的成因,但是并不能够很好地适用到其他地区。而在前述燧石结核的宏观及微观结构特征的分析中可知,燧石结核可能并非一种成因,其可以在沉积-成岩的各个阶段中形成,从此观点出发,基于沉积-成岩阶段的划分,可以将上述模式分为两类,一类是沉积-早成岩阶段的燧石成因模式,另

一类是中-晚成岩阶段燧石的成因模式。显然有机质氧化模式和混合水硅化模式应当归为第一类,对于前者,燧石结核可以在沉积或早成岩阶段仍有细菌活动时形成,对于后者,混合水发生的环境为沉积-浅埋藏环境;归入第二类的是半透膜模式,在埋藏较深时由于孔隙水状态的改变而沉淀硅质;而重结晶应力控制交代模式则可以发生于沉积-晚成岩的各个阶段。因此,现有的各种模式的匹配可能对于解释各种复杂的现象有所启发,在以后关于碳酸盐岩中燧石结核成因的研究中,可以参考借鉴既有模式的思路,在能够回答燧石结核某些普遍现象的成因的基础上,对于特定研究地区的特殊现象也能给出合理的解释。

## 4 结 论

(1)最近10亿年的地质历史中,燧石沉积环境的变化可以划分为3个阶段和2个转变期。总体看,受主要硅质生物类型演变的影响,燧石结核的产出环境逐渐从浅水变为以深水为主。

(2)针对燧石结核的特征性结构及构造,前人提出了碳酸盐岩中燧石结核成因的有机质氧化模式、半透膜模式、混合水硅化模式、重结晶应力控制交代模式等,对部分结构、构造特征有较深入的探讨,但也均存在一些问题。鉴于燧石结核对沉积环境、成岩历史的研究具有重要意义,因而在以后的研究中,应借鉴上述模式的研究成果和思路。

**致谢:**北京大学石开波博士、刘建强博士在论文写作过程中给予有益建议,审稿专家对本文提出了宝贵的修改意见,在此谨致谢忱。

## 参考文献

- [1]Hesse R. Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts[J]. Earth-Science Reviews, 1989, 26(1/3):253-284.
- [2]August Goldstein J R. Cherts and Novaculites of Ouachita Facies[J]. SEPM Special Publications, 1959:135-149.
- [3]Bissell H J. Silica in Sediments of the Upper Paleozoic of the Cordilleran Area[J]. SEPM Special Publications, 1959:150-185.
- [4]Siever R. Silica Solubility, 0°~200°C and the Diagenesis of Siliceous Sediments[J]. Journal of Geology, 1962, 70(2):127-150.
- [5]Siever R. The silica budget in the sedimentary cycle[J]. The American Mineralogist, 1957, 42:821-841.
- [6]Hesse R. Origin of chert: Diagenesis of biogenic siliceous sediments[J]. Geoscience Canada, 1988, 15(3):171-192.
- [7]Tréguer P, Nelson D M, Van Bennekom A J, et al. The silica bal-

- ance in the world ocean: a reestimate[J]. *Science*, 1995, 268(5209): 375-379.
- [8] Tréguer P J, De La Rocha C L. The world ocean silica cycle[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2013, 5(5): 477-501.
- [9] Kastner M, Keene J B, Gieskes J M. Diagenesis of siliceous oozes—I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation—an experimental study[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(8): 1041-1051, 1053-1059.
- [10] Williams L A, Parks G A, Crerar D A. Silica diagenesis; I, Solubility controls[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1985, 55(3): 301-311.
- [11] Bohrmann G, Abelman A, Gersonde R, et al. Pure siliceous ooze, a diagenetic environment for early chert formation[J]. *Geology*, 1994, 22(3): 207-210.
- [12] Knauth L P. A model for the origin of chert in limestone[J]. *Geology*, 1979, 7(6): 274-277.
- [13] Clayton C J. The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous chalks[M]//*The scientific study of flint and chert*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986, 1: 43-53.
- [14] Maliva R G, Siever R. Nodular Chert Formation in Carbonate Rocks[J]. *Journal of Geology*, 1989, 97(4): 421-433.
- [15] Knauth L P. Origin and diagenesis of cherts: An isotopic perspective[M]. *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. Springer Berlin Heidelberg, 1992: 123-152.
- [16] Knoll A, Harper H E J. Silica, Diatoms, and Cenozoic Radiolarian Evolution[J]. *Geology*, 1975: 175-177.
- [17] Tobin K J. A survey of paleozoic microbial fossils in chert[J]. *Sedimentary Geology*, 2004, 168: 97-107.
- [18] Maliva R G, Knoll A H, Siever R. Secular change in chert distribution a reflection of evolving biological participation in the silica cycle[J]. *Palaios*, 1989: 519-532.
- [19] Scholle P A, Ulmer-Scholle D S. A color guide to the petrography of carbonate rocks: grains, textures, porosity, diagenesis[M]. *Aapg Memoir*, 2005, 77(77): 1-486.
- [20] Emery K O, Rittenberg S C. Early Diagenesis of California Basin Sediments in Relation to Origin of Oil[J]. *APG Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, 1952, 36(5): 735-806.
- [21] Iler R K. The colloid chemistry of silica and silicates[M]. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1955: 1-324.
- [22] Harned H S, Owen B B. The physical chemistry of electrolytic solutions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1959, 106(1): 3805-3806.
- [23] Garrels R M. Mineral equilibria[J]. *Soil Science*, 1960, 90(2): 146.
- [24] Greenberg S A, Price E W. The Solubility of Silica in Solutions of Electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, 61(11): 1539-1541.
- [25] De Sitter L U. Diagenesis of oil-field brines[J]. *AAPG Bulletin*, 1947, 31(11): 2030-2040.
- [26] McKelvey J G, Milne I H. The flow of salt solutions through compacted clay[J]. *Clays and clay minerals*, 1962, 9: 248-259.
- [27] Siever R, Garrels R M, Kanwisher J, et al. Interstitial Waters of Recent Marine Muds Off Cape Cod[J]. *Science*, 1961, 134(3485): 1071-1072.
- [28] Badiozamani K. The diagenetic dolomitization model - application to the Middle Ordovician of Wisconsin[J]. *Jour. sediment. petrol.*, 1973, 43(4): 965-984.
- [29] 迪安. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 117-123.