

文章编号:1000-0550(2025)05-1814-43

白云岩成因研究方法:回顾与展望

甯濛^{1,2,3,4},梁子珩¹,冯滢杰¹,夏攀¹,沈冰⁵,文华国^{1,2,3,4}

- 1.成都理工大学沉积地质研究院,成都 610059
- 2.成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室,成都 610059
- 3.自然资源部深时地理环境重建与应用重点实验室,成都理工大学,成都 610059
- 4.中石油碳酸盐岩储层重点实验室成都理工大学研究分室,成都 610059
- 5.造山带与地壳演化教育部重点实验室,北京大学地球与空间科学学院,北京 100871

摘要 【意义】困扰几代地质学家的“白云岩问题”历久弥新,其成因机制不仅涉及沉积、成岩理论突破,更对碳酸盐岩油气储层预测具有重要指导意义。【进展】传统岩石学—地球化学研究手段在白云岩成因研究中具有重要作用:(1)X射线衍射、阴极发光和扫描电镜的矿物表征技术,可有效获取白云石晶体结构、有序度及微区形貌特征;(2)红外光谱与拉曼光谱通过分子振动模式识别,实现白云石与方解石、高镁方解石的高精度鉴别,并检测矿物离子的微观结合形式;(3)主微量元素及稀土元素分析能够有效揭示成岩物质的来源特征,为判别成岩流体的物理化学性质提供关键地球化学证据;(4)碳氧同位素耦合分析可示踪流体混合过程并重建成岩古温度,锶同位素体系约束流体来源及演化路径;(5)热力学模型计算与沉积—成岩实验及数值模拟方法,为破解动力学障碍、反演白云石形成过程提供了多尺度研究方法。然而,传统技术手段难以精准解译白云岩形成过程的关键参数。近年来,新兴技术为白云岩成因研究提供了新视角,推动研究向微观、定量、动态过程解析转变:微区及原位分析技术(如激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、电子探针分析(EPMA))通过亚微米级空间分辨率($<10\ \mu\text{m}$)突破了全岩分析的局限,实现了多期白云石化过程的精细刻画;镁同位素数值模拟定量约束白云岩形成过程的关键参数及镁离子来源;碳酸盐团簇同位素(δ_{cl})与U-Pb定年技术的发展,为白云石形成过程的温度和时间提供定量约束。【结论与展望】未来白云岩成因研究中需持续关注:晶体微观结构定量分析技术、同位素示踪联用技术、原位、微区元素分析技术、大数据融合分析技术,构建涵盖矿物结构解析—元素地球化学示踪—同位素年代学标定的成因研究方法体系,通过多尺度技术协同、多源数据融合与智能模型驱动,共同推动白云岩成因研究范式的革新与理论突破。

关键词 白云岩问题;矿物学分析方法;地球化学分析方法;原位测试技术;镁同位素;团簇同位素

第一作者简介 甯濛,女,1991年出生,研究员,沉积地球化学,E-mail: ningmeng@cdut.edu.cn

中图分类号 P512.2 **文献标志码** A

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.032

CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.032

0 引言

回顾沉积学的研究历程,科学研究范式的转变对沉积学家解读沉积记录有着深远影响,随着新技术的不断引入,新的理论和概念得以发展,推动科学研究的新态势出现。而这些新的科学进展又反过来促进技术方法的革新,推动学科发展呈螺旋式上升。自200多年前人们首次认识到白云石独特的矿物学特征以来,对白云岩成因的研究也遵循着类似的科学发展

规律,并持续取得新进展^[1]。白云石 $[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$ 作为一种常见的碳酸盐矿物,在地质记录中广泛分布^[2-3],但在对白云石过饱和的现代海水中却罕见^[4-5]。白云岩因具有独特的油气储集作用^[6],其成因研究一直是沉积学领域的热点、难点。尽管经历了两个多世纪的探索,重建白云岩完整的沉积、成岩演化历史,并据此进行明确的成因解释,仍面临诸多挑战^[7]。前人按成因机制将白云岩分为原生沉淀白云石和次生交代白云石^[8]。原生白云岩的形成通常受制于特定

收稿日期:2025-03-28;修回日期:2025-08-01;录用日期:2025-09-04;网络出版日期:2025-09-04

基金项目:国家自然科学基金项目(42472156,42102136,42225304,42272133)[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 42472156, 42102136, 42225304, 42272133]

地质条件,主要发育于高盐度强蒸发环境或碱湖环境中^[9]。近年来,微生物因素的引入为原生白云岩研究提供了新视角^[10-14]。微生物胞外聚合物(EPS)通过降低 Mg^{2+} 去水合活化能垒、提供成核位点加速晶体生长^[15-16],并且微生物代谢活动持续释放 HCO_3^- 从而增加过饱和度^[17-18],创造了利于白云石沉淀的微环境。然而,原生白云岩模型仅适用于潮上带、滨海潟湖和盐湖等环境中薄层白云岩的成因分析或实验模拟,无法解释古代厚层白云岩(横向展布超万平方千米、垂向厚度达百米至千米级)的形成机制。相比于原生白云岩,次生白云岩在地质记录分布更为广泛。为解释其成因,学者提出了多种白云石化模式:混合水白云石化^[19]、埋藏白云石化^[20-21]、热液白云石化^[22]、渗透回流白云石化^[23-24]、蒸发泵白云石化^[25]等,这些模式的核心本质在于阐释海水中 Mg^{2+} 迁移的驱动机制^[7]。需要强调的是,白云岩的形成是物理沉积、化学交代与生物催化协同作用的复杂过程,受热力学与动力学因素的双重约束^[8],单一的白云石化模式难以揭示沉积—成岩流体演化的完整进程(尤其在多期次云化作用的复杂地质背景下)。因此,只有深入剖析白云岩成因中各类研究方法的特性与适用范围,才能更全面地重构白云岩的沉积及成岩演化历程。

在白云岩成因研究中,应用最广泛的岩石学—地球化学分析方法包括薄片分析、X射线衍射、阴极发光、扫描电子显微镜、微量元素、稀土元素、碳氧同位素、Sr同位素等^[26-29]。尽管上述方法为白云石成因研究奠定了重要基础并具有一定指示意义,但均存在多解性,无法对白云石化过程及Mg离子的来源提供唯一约束。这种不确定性和多解性主要体现在:(1)利用C、O、Sr同位素判断白云石化流体性质时,需将白云岩的同位素值与同期海水值对比,但古代海水的C、O、Sr同位素难以精确获取;(2)传统方法在确定白云石化流体性质和流动方向时,需判断白云岩是否发生重结晶作用及其程度,但几乎所有古代白云岩都经历了不同程度的重结晶作用^[30],导致其早期记录的岩石结构和地球化学信号可能被后期改变^[31]。

近几十年来,得益于多种矿物学、地球化学分析技术的发展与应用,白云岩成因研究取得了一定进展。其中,Mg同位素、碳酸盐岩团簇同位素和碳酸盐矿物U-Pb定年等技术被广泛应用于示踪白云岩的形成过程,为揭示其成因机制提供了新的视角和突破性证据^[32-34]。同时,透射电镜(TEM)、原子力显微镜

(AFM)以及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱飞行时间质谱仪(LA-ICP-TOF-MS)等先进显微和原位分析技术被应用于白云石/岩成因分析中,进一步推动了相关研究的精细化。例如,Kim *et al.*^[35]基于TEM与AFM观测提出,白云石生长受表面无序部分溶解控制,溶液过饱和和一欠饱和的循环波动可使其生长速率提升高达7个数量级;Ning *et al.*^[36]建立了利用Mg同位素示踪厚层白云岩成因的新方法,证实了厚层白云岩由不同类型白云石化过程在不同时空尺度上叠加形成,并受控于海平面周期性波动;近期也有学者从镁同位素分馏的角度得出,在 SO_4^{2-} 存在的情况下,由于 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 形成的Mg-O键长更短,使得低镁方解石中较重的镁同位素(^{26}Mg)相对富集,从而导致其与流体之间的镁同位素分馏值($\delta^{26}Mg_{\text{calcite-fluid}}$)显著减小,这对探讨方解石的白云石化具有一定指示意义^[37]。

为进一步推动白云岩成因研究领域传统研究方法与新兴技术手段的深度融合应用与发展创新,促进白云岩成因研究范式变革和理论技术革新,本文对白云岩成因研究方法进行了系统回顾与展望。首先,系统回顾了矿物学分析方法及其原理,并总结相关方法的优势和适用性;其次,结合地质实例介绍传统主微量元素与稀土元素分析方法及其指示意义,并阐述微区及原位分析技术及其在白云石成因研究中取得的新进展;然后,对传统和新兴同位素分析方法的原理及适用性进行总结;此外,结合热力学模型和成岩模拟实验阐释白云石(化)反应路径、温压条件约束和流体化学演变;最后,对白云岩成因研究方法进行总结并提出展望。

1 矿物学分析方法

矿物学分析方法直接表征白云石矿物学组成与特征,为解读其形成过程提供最直观的证据^[38]。早期矿物学研究主要集中于晶体的平面观测,或通过X射线衍射(XRD)等分析手段对矿物种类进行定性识别以及晶体有序度检测^[39-42]。随着技术的进步,矿物学分析测试手段不断向高精度发展。例如,扫描电镜可提供高分辨率的矿物微观形貌,透射电镜能深入揭示白云石内部的晶体缺陷和晶格结构,从而实现了光学显微镜无法达到的纳米级观测。而基于晶格振动模式的拉曼光谱观测,解决了XRD谱图难以实现的晶体内部结构刻画。本文总结了白云石成因研究涉及的主要矿物学分析手段(表1、图1),首先阐

表1 白云石成因的矿物学分析方法及应用实例
Table 1 Mineralogical analysis methods and applications for dolomite origin investigation

方法	指示意义	优势	应用实例
X射线衍射分析	通过衍射峰识别将白云石与其他碳酸盐矿物区分； 半定量判断白云石晶体的有序度， 初步推测原生/次生成因	①分析过程较快	[43-47]
		②通过特征衍射峰的白云石识别较为准确 ③可同时检测样品中的其他矿物， 判断白云石与其他矿物的共生关系	
扫描电镜分析	通过白云石晶体的晶体形态与微观结构推断成因类型 (原生/次生/微生物成因)与成岩作用	①分辨率高、景深大、图像立体感强	[47-51]
		②非破坏性分析技术 ③可以实现光学显微镜无法达到的微米—纳米级观测	
电子背散射衍射	揭示白云石的晶体结构和生长方向； 确定白云石的相组成和元素分布， 从而推断成岩过程	①空间分辨率高，可精确分析白云石的微观结构和晶体取向	[52-53]
		②可同时进行大面积扫描，分析效率高 ③精确测量晶体取向角度与识别不同取向的晶粒和晶界， 对于研究白云石多晶结构、晶粒生长取向以及晶界的性质和 分布具有独特优势	
透射电镜分析	通过高分辨率晶体结构图像判断白云石成因， 同时是能谱分析(EDS)定量化元素分布的先导技术	①分辨率高，能观察白云石的原子级结构和纳米级缺陷	[2,35,45-46,54]
		②多环境适应性，实时观察白云石在不同化学环境下的动态变化 ③非破坏性分析技术	
原子力显微镜分析	提供晶体的三维形貌图像并评估白云石表面的 力学性质与粗糙度	①分辨率高、三维形貌成像	[55-60]
		②能实现非导体的原位观测，具有非破坏性 ③能评估晶体表面的力学性质 ④可实时观测矿物的溶解形态 ⑤能检测矿物水化结构	
阴极发光技术	分析成岩机制，推测成岩流体特征， 结合胶结物世代和生长环带重建沉积过程	①分析过程迅速	[48,61-63]
		②分辨率高，可观察到晶体缺陷、溶蚀特征、胶结现象等微观结构 ③非破坏性分析技术	
红外光谱技术	通过分析吸收峰的强度和位置，可评估白云石的晶体 有序度，推断白云石原生/次生成因	①分析过程迅速	[38,63-64]
		②对微量成分(如OH基团、吸附水等)具有高灵敏度， 能够检测白云石中的微量成分变化 ③是一种非破坏性分析技术	
拉曼光谱技术	分析拉曼峰的强度和位置以评估白云石的有序度；通 过白云石的晶格振动模式推断成岩作用的强度与条件	①分析过程迅速	[65-68]
		②是一种非破坏性分析技术 ③对微量成分(如OH基团、吸附水等)具有高灵敏度， 能够检测白云石中的微量成分变化 ④具有高空间分辨率(可达微米级)， 能够对样品的微小区域进行分析	

释分析原理及其针对白云石的分析特点,然后结合应用实例讨论各分析手段的优势及应用。

1.1 矿物成分分析

1.1.1 X射线衍射分析

从XRD图像中鉴别白云石,需要将观测到的衍射峰与白云石所特有的已知晶面间距及强度特征进行匹配,这一过程被称为白云石特征峰识别^[44]。理想白云石的XRD谱图呈现两个典型特征^[74]: $d_{104}=2.88\text{ \AA}$ 的衍射峰表明镁含量达50%;同时出现(h0l)和(0kl)超结构衍射峰(l为奇数),包括(015)、(021)和(101)等(图1a)。此外基于(104)晶面的位移法可半定量评估白云石中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值^[75-76]。在白云石中,超过化学计量数($\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}=1:1$)的 Ca^{2+} 会增加(104)的

晶面间距。然而,(104)晶面衍射峰并不能用于直接指示白云石,因为(104)衍射峰的出现并不局限于白云石^[77-78],其对应了白云石与方解石等碳酸盐矿物的菱形解理面^[79],因此需要结合其他晶面的衍射峰位置、强度等信息综合判断。

过去二十多年,随着微生物因素的引入^[10],低温白云石的沉淀实验不断取得成功尝试^[11,13-14,49],然而这些实验合成白云石是否为真正有序的白云石一直存在争议^[15,44]。XRD分析对于鉴别白云石(高有序度)、原白云石或极高镁方解石(VHMC,具有白云石化学计量但有序度低的高镁方解石)具有重要意义。由于VHMC在化学成分上可能与白云石难以区分(均含有50 mol % MgCO_3),VHMC和白云石的主要(104)衍射

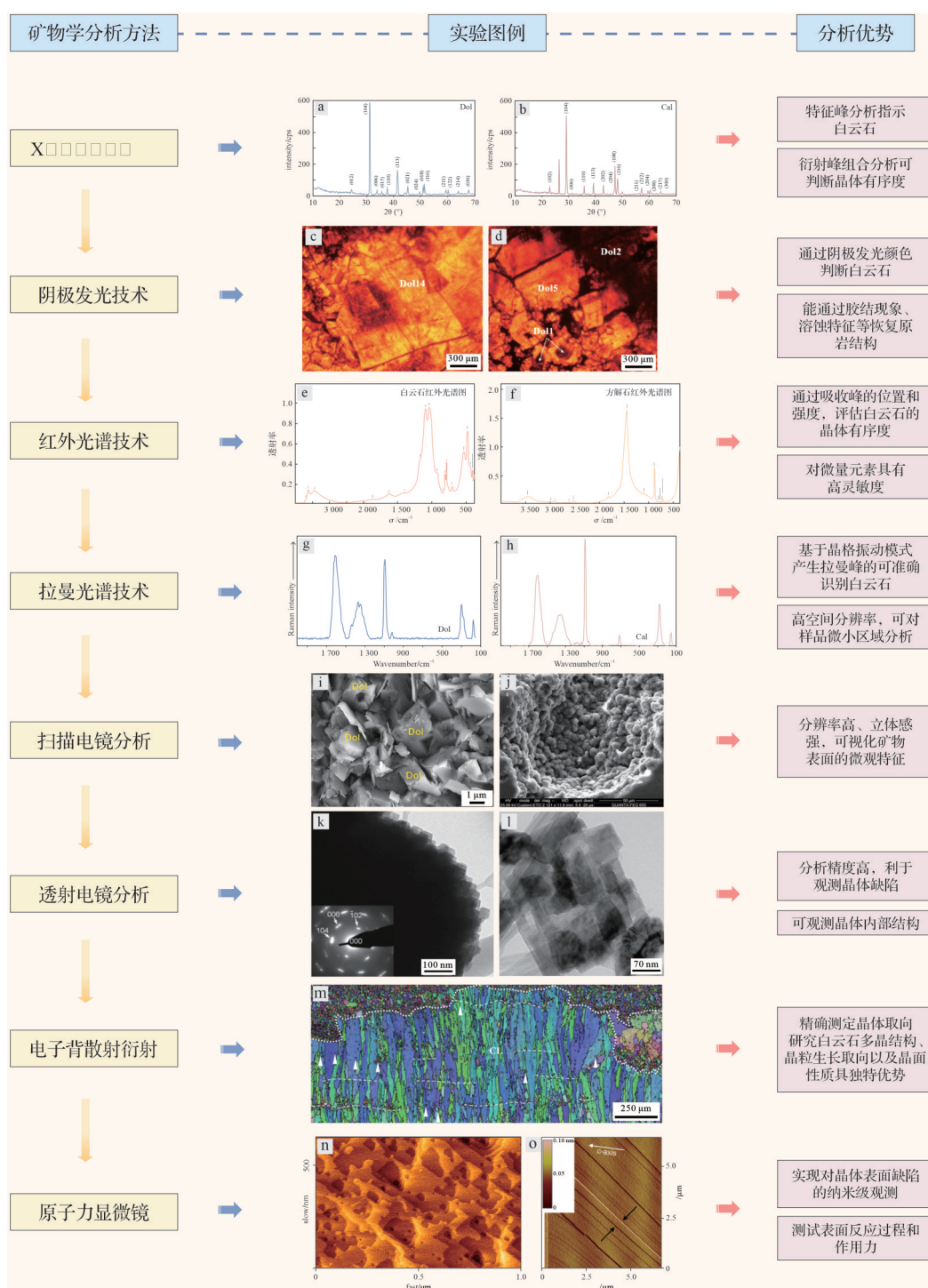


图1 不同矿物学分析方法的实验示例及主要分析优势

(a)白云石与(b)方解石的XRD图谱对比,据文献[69]修改;(c,d)阴极发光下的中晶白云石,据文献[70];(e)白云石与(f)方解石的红外光谱图对比,据文献[38]修改;(g)白云石与(h)方解石的拉曼谱图对比,据文献[65]修改;(i)SEM观察下的白云石菱形体,据文献[48];(j)SEM观察下的球形白云石晶体,指示微生物成因,据文献[47];(k,l)TEM观测下的白云石晶体,据文献[71-72];(m)EBSD观测叠层石的晶体取向图,据文献[54];(n,o)原子力显微镜观测下的白云石晶体表面,据文献[60,73]

Fig.1 Experimental illustrations and main analytical advantages of different mineralogical analysis methods
comparison of XRD spectra for (a) dolomite and (b) calcite (modified from reference [69]); (c, d) medium-crystalline dolomite under cathodoluminescence (after reference [70]); comparison of infrared spectra between (e) dolomite; and (f) calcite (modified from reference [38]); comparison of Raman spectra between (g) dolomite; and (h) calcite (modified from reference [65]); (i) dolomite rhombs observed by SEM (after reference [48]); (j) SEM observations of spherical dolomite crystals indicating microbial origin (after reference [47]); (k, l) dolomite crystals observed by TEM (after references [71-72]); (m) EBSD observation of crystal orientation in stromatolitic dolomite (after reference [53]); (n, o) dolomite crystal surfaces observed by atomic force microscopy (after references [60, 73])

峰位置可能相同,可能错误地将VHMC识别为白云石^[80]。Gregg *et al.*^[44]认为出现在(101)、(015)、(021)等晶面的衍射峰可用于评估晶体的有序度。这些晶面的原子散射因子以钙减去镁为特征(即与阳离子的有序排列相关)。在低有序度的白云石中,这些衍射峰的强度会减弱,当 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 完全随机分布后,代表这些晶面的衍射峰便会消失^[81],此时矿物的空间群从 $R\bar{3}$ 变为 $R\bar{3}c$,因此白云石具有特有的 $R\bar{3}$ 对称性特征,相反VHMC则具有 $R\bar{3}c$ 对称性。此外,通过对比(110)晶面和(015)晶面的衍射强度,可以定性确定白云石中阳离子的有序程度,(110)和(015)衍射峰在有序白云石的XRD图谱中几乎有相等的强度^[40]。

由于单一XRD技术的指示意义较为局限(通常只能揭示晶体有序度和进行特征矿物识别),因此将XRD技术与SEM(扫描电镜分析)、EDS(X射线能量色散谱)等其他矿物学分析方法结合,才能进一步实现矿物生长机制的原位观测及元素半定量分析等。例如,Al Disi *et al.*^[82]在探究溶解硅催化萨布哈白云石形成的实验中,通过XRD谱图中(015)/(010)的衍射峰强度比评估白云石的有序度,并结合SEM-EDS证实了Ca-Mg碳酸盐相在溶解硅溶液中发生结晶,进而得出溶解硅浓度与碳酸盐矿物中的镁含量呈正相关,且其催化作用可能是白云石前驱体形成的关键。Zhao *et al.*^[83]利用嗜盐菌和蓝细菌诱导白云石合成,基于两种细菌诱导结果的XRD观测显示出原白云石的数个特征峰,而最强(104)衍射峰的 2θ 角 $\approx 30.6^\circ$,表明 $MgCO_3$ 与 $CaCO_3$ 的摩尔比接近1:1^[84]。另外,鉴于二者均未表现出理想白云石的(015)有序衍射峰^[14,85],指示了原白云石的无序结构。

1.1.2 阴极发光技术

阴极发光技术(Cathodoluminescence, CL)是研究碳酸盐矿物类型并揭示其成岩环境、成岩期次的重要

手段之一^[86-87]。矿物的阴极发光强度、颜色与作为激活剂/猝灭剂的微量元素含量密切相关,这些微量元素可分为激活剂(如 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、部分稀土元素等促进发光)、敏化剂(能吸收激发能传递给激活剂增强发光,如 Pb^{2+} 、 Ce^{2+} 对 Mn^{2+} 的敏化)和猝灭剂(抑制发光,如 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等)^[88-92]。例如, Mn^{2+} 作为激活剂可导致不同矿物呈现特征性阴极发光:纯方解石发黄光,镁方解石发橙光,白云石发红光,文石发绿光^[89-92]。

白云石的发光颜色和强度与 Fe^{2+} 含量以及 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比值有较大关联^[8]。 Fe^{2+} 含量升高导致白云石发光颜色由橙变深红至棕色,同时发光强度减弱,当 Fe^{2+}/Mn^{2+} 比值较大时,矿物基本表现为暗光或无发光特征^[93]。因此,通过阴极发光强度可以判断白云岩的成岩过程、推测成岩流体性质和成岩环境^[8]。阴极发光在环带状白云石研究中应用最多,部分白云石在CL下显示生长环带,反映成岩流体性质的阶段性变化^[94-95]。

1.1.3 红外光谱、拉曼光谱技术

红外光谱与拉曼光谱同属分子振动光谱技术,均可用于矿物成分与结构分析(表2),红外光谱属于吸收光谱,而拉曼光谱则为散射光谱^[38]。相比于红外光谱,拉曼光谱在远红外范围的检测能力更强,能有效捕捉晶格振动模式,对碳酸盐矿物的晶体结构分析具有显著优势^[96-97]。

在红外光谱技术(IR)分析中,白云石与方解石的振动模式包括对称伸缩振动(ν_1)、面外弯曲振动(ν_2)、非对称振动(ν_3)和面内弯曲振动(ν_4)^[96]。白云石红外光谱在1 500~500 cm^{-1} 区间显示5~6个吸收带,其中 ν_3 (非对称振动)宽峰为特征峰;方解石在此区间则呈现4~5个吸收带,且相比之下方解石的主要吸收峰向较低波数方向移动。根据白云石的特征吸收峰 $\pm 1\,426\,cm^{-1}(\nu_3)$ 和方解石的特征吸收峰 $\pm 1\,441\,cm^{-1}(\nu_3)$ 可实现两者的快速鉴别(表3)。

表2 红外光谱、拉曼光谱分析技术特征对比

Table 2 Technical characteristics of infrared spectroscopy and Raman spectroscopy analysis

特征	红外光谱	拉曼光谱
光谱类型	吸收光谱	散射光谱
敏感键类型	极性键(如 CO_3^{2-} 的非对称振动)	非极性键(如 CO_3^{2-} 的对称振动)
对称性影响	对称中心分子中无红外活性	对称中心分子中具拉曼活性
水溶液适用性	不适用(水干扰强)	适用(水散射弱)
制样要求	需制样(压片、液膜等)	无需制样,可直接测试
检测范围	中红外区为主	可见光至近红外(40~4 000 cm^{-1})
空间分辨率	约10 μm (受衍射限制)	约1 μm (显微拉曼技术)
信号强度	信号强,谱带易重叠	信号弱,谱带清晰

表3 碳酸盐矿物红外吸收特征峰

Table 3 Characteristic infrared spectrometric peaks of carbonate minerals

矿物类型	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	ν_4/cm^{-1}	参考文献
白云石	—	±881	±1 441	±729	[38]
	±1 151	±881	±1 446	±729	[69]
	±1 088	±853	±1 450	±730	[97]
方解石	—	±876	±1 426	±713	[38]
	±1 086	±874	±1 425	±712	[69]
	±1 100	±876	±1 435	±712	[97]
菱镁矿	—	±886	±1 445	±747	[38]

基于拉曼光谱分析的白云石—方解石鉴别中,碳酸根离子(CO_3^{2-})具有四种显著的振动模式,即对称伸缩(ν_1)、不对称变形(ν_2)、不对称伸缩(ν_3)和对称变形(ν_4)^[45]。白云石和方解石在拉曼谱图中的主要区别可以归结为^[65]:(1)方解石在 $1\,361\,\text{cm}^{-1}$ 处呈现出典型吸收带,白云石则在 $1\,393\,\text{cm}^{-1}$ 处展现出特殊吸收带;(2)白云石在 $1\,069\,\text{cm}^{-1}\sim 1\,098\,\text{cm}^{-1}$ 区间呈典型的三重吸收带,方解石仅在 $\pm 1\,088\,\text{cm}^{-1}$ 处仅有单一吸收带;(3) $715\,\text{cm}^{-1}$ 处的吸收带是区分方解石的另一特征(图1o)。拉曼谱图的形成与碳酸盐矿物的结构紧密相关(Me-O键不同会导致 CO_3^{2-} 振动模式变化)。如Borromeo *et al.*^[98]研究表明,拉曼光谱的峰位与 Mg^{2+} 含量呈线性关系,这是由于 Mg^{2+} 替代 Ca^{2+} 后使原子间距离减小。另外,拉曼光谱不仅可以反映矿物类型,还能用于探究矿物离子的微观结合形式。如Wang *et al.*^[66-67]基于不同温度下 $\text{Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ 的结合形式,证明了 SO_4^{2-} 仅在高温下是白云石形成中的动力学抑制剂。

1.2 矿物形态(貌)和晶体结构分析

1.2.1 扫描电镜分析

利用扫描电镜(SEM)可视化矿物表面的微观形态(包括样品的表面特征、形状、大小、排列形式等),可以实现光学显微镜无法达到的微米/纳米级观测^[38,99-100]。白云石在SEM下通常呈菱面体或八面体形态(图1c)^[101-104]。近年来,有研究表明微生物成因的白云石在SEM下呈纺锤形或球形(图1d)^[10,49-51],虽然这并不能作为判断微生物成因的唯一证据^[105],但SEM观测为低温实验合成白云石的研究提供了最基本的矿物形貌学分析。此外,SEM分析表明白云石晶体的表面通常存在蚀坑、层状、岛状等特征,这些特征可用于反演白云石晶体的结晶过程^[106-107]。

基于SEM发展的电子背散射衍射(EBSD)与X射线能量色散谱(EDS)结合的技术,可用于晶体微观

结构的定量分析,包括晶粒和矿物相取向的定量表征^[53]。其基本原理为:SEM电子束与样品作用产生背散射电子,其中符合布拉格条件的电子形成特征衍射花样,这些花样呈现出一系列菊池线(Kikuchi lines,是EBSD衍射图样中出现的一系列明线和暗线)。菊池线的位置、形状和强度是晶体取向的特征^[98]。通过菊池线形成的晶体取向图(图1g),可以揭示矿物的生长机制和成岩过程^[73]。前人基于EBSD的研究主要集中在变质岩、力学性质和重结晶等方面^[108-112],目前暂无对白云石成因分析的应用。

在未来的研究中,可以将EBSD-EDS技术应用于识别白云石的晶体取向特征(包括晶体形态和生长方向)以及生长期次,进而反演其生长机制。例如,四川盆地震旦系灯影组白云石胶结物呈纤维—放射状,具正延性特征,保留完整阴极发光生长带及菱形边缘,指示原生沉淀与拟晶交代成因^[62-63,113-114]。如果将延性特征与EBSD的晶体取向图有机结合,可以定性判断白云石化流体性质的演变,如含较高浓度 Mg^{2+} 的流体会抑制白云石晶体在C轴上的生长^[115],因而可能表现出特殊的生长取向特征。

1.2.2 透射电镜分析

透射电镜(TEM)是地质学中一种先进且通用的表征技术,其具备高分辨率和高分析测量精度的特点。该技术以电子束作为照明源,对微小样品进行详细成像^[116-117]。

白云石在TEM下,通常以菱面体或不规则颗粒出现。TEM通常用于白云石(104)晶面上晶体缺陷的观察^[118],同时初步评估白云石晶体的形成机制。此外,TEM还适用于白云石分解机理的研究(包括热分解、溶解等)以及配合铂—碳(Pt-C)复制品和超薄切片等技术区分岩石学特征相似的白云石^[119]。例如, Kim *et al.*^[35]利用原位液相透射电镜(liquid cell TEM)直接观察了白云石在周期性溶解—再沉淀循

环中的生长过程,发现电子束诱导的局部溶解(pH波动)可促使无序表面区域优先溶解,随后在溶液恢复过饱和时重新沉淀为有序白云石结构。基于此, Kim *et al.*^[35]从微观原子尺度提出了一种白云石生长新机制:溶液在过饱和一欠饱和状态之间循环波动,可以促使白云石生长加速高达七个数量级。同时指出, Mg^{2+} 的水合作用并非主要动力学障碍,溶解晶体表面的无序部分才是白云石晶体生长的关键限制因素; Zheng *et al.*^[2]运用TEM等多种矿物学手段开展研究,发现微生物成因的原白云石纳米球呈随机高密度堆积状态且阳离子处于无序排列,其Ca含量略高于Mg含量,特征晶格条纹间距与原白云石(104)晶面对应。而经过200 °C退火处理后的样品,纳米球转变为近菱面体形状的自形白云石晶粒,其中Mg和Ca含量近乎相等。晶格条纹以及快速傅里叶变换(FFT)图案均显示其阳离子排列有序,即在干热条件下,原白云石的晶体结构由无序状态转变为有序状态。

1.2.3 原子力显微镜分析

原子力显微镜(AFM)具有原子级分辨率,克服了STM(扫描隧道显微镜)仅能测试导体和半导体样品的局限性,从而实现了在非导体样品原子结构的操作与处理^[120-121]。AFM能够进行晶体结构和表面缺陷的原位观测,特别是晶体在纳米尺度上的三维形貌(图1h,i),并且可以分析样品在沉积流体中的表面反应过程及力学性质,例如静电力和范德华力等^[122]。另外,AFM在研究矿物—水界面的相关反应中尤其重要,其可以在液体环境下实现矿物表面的离子交换,为矿物水化结构的检测提供了重要支撑。通过AFM观察在 Mg^{2+} 过饱和和溶液中生长的Ca-Mg碳酸盐(104)界面,可以初步评估白云石形成的沉积环境^[123]。

Higgins *et al.*^[55]和Pina *et al.*^[56]的AFM分析实验发现,在溶解过程中,白云石表面出现的单层凹坑和浅蚀刻坑的数量与大小可以揭示其成因机制。Reischl *et al.*^[59]对白云石、方解石和菱镁矿表面的水化层结构与动力学进行了原位模拟,采用 SiO_2 尖头模型对这三种矿物表面进行AFM模拟成像。原子模拟过程结果表明,AFM技术能够区分白云石中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。Qiu *et al.*^[58]利用XRD和AFM技术探究了 ZrO_2 纳米粒子在白云石表面的聚集过程。Qiu *et al.*^[58]指出,随着离子强度的增加,纳米离子表面的电荷数减少,导致

矿物边缘的静电排斥力降低,从而使 ZrO_2 纳米粒子以层状形式在白云石表面聚集。此外,AFM技术能够实时观察矿物溶解形态的变化,并估算矿物的溶解速率,极大地提高了人们对矿物溶解过程的理解。例如, Saldi *et al.*^[124]通过AFM观察碳酸岩表面的溶解速率估算白云石单晶的溶解速率,并提出了表面反应分布和反应速率控制的机制。

综上所述,矿物学分析是白云石/岩成因研究的基础,只有在深入理解各分析手段原理及优势的前提下,才能更好地利用其进行白云石的成因研究。目前,关于白云石的新兴矿物学分析技术的发展集中在原位测试以及对动态生长(溶解—再沉积)过程的观测^[2,35,47,59]。尽管分析技术已较为完备,但一些新分析方法在白云石成因研究中仍未取得突破。例如,EBSD-EDS融合技术在白云石研究中的应用尚不广泛。此外,在AFM下, Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的替换过程、 Mg^{2+} 的去水合过程,以及白云石动力学影响因子的原位观测等(例如 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的络合^[125-126])值得进一步探索。

2 主微量元素及稀土元素分析方法

利用白云岩的主微量元素及其组合特征,可反映其形成过程中的流体化学性质、温度、盐度等关键信息^[127-129](表4)。同时,白云岩的稀土元素配分模式主要受原始沉积物和交代流体的稀土元素特征控制,是判别成岩流体性质及其形成环境的有效指标^[144](表5)。因此,将主微量元素和稀土元素分析结合,能够更全面地判断白云石化流体来源、追溯流体运移方向并揭示成岩后期改造的影响。

2.1 主元素含量

MgO 与 CaO 作为白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 重要组成部分,是白云岩形成的物质基础^[8],两者的含量对白云岩成因研究具有重要意义^[8,127]。前人研究认为,白云岩中 CaO - MgO 含量关系可有效指示白云石化程度及成因类型。当二者呈正相关时,指示沉积成因;若为负相关,则反映交代或重结晶成因^[131-133]。例如,裴森奇等^[131]在对四川盆地西北部中二叠统栖霞组白云岩的成因研究中发现,白云岩元素分析表明, MgO 含量随 Mg^{2+} 置换 Ca^{2+} 程度增加而上升,与 CaO 呈负相关关系,指示为典型的埋藏交代白云石化作用。任影等^[132]根据 CaO 和 MgO 的相关性将川东地区寒武系龙王庙组白云岩分为A、B两类。A类白云岩的 MgO 和

表4 白云岩成因主微量分析方法及应用实例

Table 4 Analytical methods for major and trace elements and applications of dolomite origin investigation

方法	指示意义	优势	局限性	应用实例
Mg、Ca	白云石化程度通常以 Mg/Ca 比值作为指标, 比值越接近 1, 表明白云石化程度越高	①是白云岩矿物成分的直接体现 ②可被原位微区分析精确定量	①岩石中的 Mg 和 Ca 含量可能受到后期地质作用的改造 ②对白云岩成因有一定的指示作用, 但不能作为判断白云岩成因的决定性因素	[130-134]
Fe	指示氧化还原条件; 物质来源示踪, 不同来源的物质中 Fe 的含量和同位素组成存在差异	①灵敏的环境指示剂 ②可被原位微区技术精确定量 ③Fe 是地壳中广泛存在的元素, 具有较高的适用性和普遍性	①Fe 的含量和价态可能受到后期成岩作用、变质作用等多种因素的改造 ②很难单纯根据 Fe 含量就准确判断白云岩的具体成因	[129,135-137]
Mn	指示氧化还原条件; Mn 含量和分布特征 可以反映水体的性质和循环状况; 热液来源指示, 热液活动往往会带来富含 Mn 的流体	①灵敏的环境指示剂 ②可被原位微区技术精确定量 ③Mn 是地壳中常见的元素, 具有较高的适用性和普遍性	①后期改造影响大 ②很难单纯根据 Fe 含量准确判断白云岩的具体成因	[129,135-137]
Sr	指示白云岩成岩环境的指标; 能够作为白云岩形成环境的古盐度和古温度的理想指示剂; 能够分析白云石化流体性质	①环境响应明确 ②不同成因流体 Sr 含量及同位素组成差异显著, 为流体来源判别提供依据 ③成岩过程记录清晰	①白云岩中的 Sr 容易受到后期地质作用的改造 ②Sr 的地球化学行为受到多种因素的综合影响, 难以直接、准确判断白云岩的具体成因	[31,137-140]
Na	古盐度指示剂	①Na 对沉积环境的变化较为敏感, 尤其是对水体盐度的变化响应明显 ②Na 是自然界中广泛存在的元素	①Na 的化学性质活泼, 在地质过程中容易发生迁移和再分配 ②难以直接根据 Na 含量准确判断白云岩的具体成因	[141-143]

CaO 呈现明显的负相关, 为成岩成因; B 类白云岩的 MgO 与 CaO 含量呈显著正相关关系, 表明其形成过程与沉积作用密切相关, 主要发育于同生期—准同生期阶段。然而, 利用 MgO 和 CaO 的相关性来判别白云岩成因存在较大问题, Sánchez-Román *et al.*^[134] 发现在微生物介导形成的原生白云岩中 Mg 和 Ca 呈现明显负相关性, 但其白云岩成因却是微生物诱导下的同生沉积成因, 与上述结论相反。白云石化过程往往受到沉积环境、多期次成岩改造以及混合因素干扰的影响, 使得 CaO 和 MgO 含量发生异常偏离。MgO 和 CaO 的相关性可以指示白云石化程度, 但不能直接作为判别交代或沉积成因白云岩的指标, 应当结合岩石学特征及其他地球化学指标综合分析。

2.2 微量元素及稀土元素含量

白云岩成因研究中使用最广泛的微量元素包括 Fe、Mn、Sr 和 Na^[26,161], 它们可以通过置换白云石晶格中相似电荷、相似半径的 Ca²⁺、Mg²⁺ 进入晶格中或直接占据晶格缺陷和晶面孔隙^[162-163]。Fe 和 Mn 在成岩过程中倾向于被碳酸盐吸收, 成岩孔隙流体中的铁锰浓度明显高于海水, 因此 Fe、Mn 含量可作为指示白云岩成岩环境的重要指标^[75,116]。Sr 是碳酸盐前驱

矿物的重要组成元素, 其地球化学特征可作为不同水体环境的有效示踪指标^[164], Na 则是判别白云石化流体盐度的良好指标^[141-143]。常用的稀土元素指标则包括 ΣREE+Y、稀土元素配分模式、Ce 和 Eu 元素的异常指数以及 Y/Ho 比值等^[148,156,165-166] (表 5)。在这些指标中, Ce 元素和 Eu 元素的异常值常用来判断成岩环境的氧化还原状态; La 异常、Ce 负异常、Gd 正异常、Y 正异常以及 Y/Ho 比值等参数也可识别不同成岩流体的特征, 为解读成岩环境提供重要线索^[167]。

2.2.1 判断流体性质

稀土元素总量 (ΣREE) 是判别流体性质的重要指标。热液流体通常表现出较高的 ΣREE 值, 显著区别于 ΣREE 相对较低的海水与河水, 反映了热液流体对稀土元素的富集能力及其成因差异^[167-169]。此外, 稀土元素的配分模式也是揭示流体来源与性质的关键标志^[170]。在流体环境中, 稀土元素的行为受颗粒吸附和离子络合等因素控制^[171]。特别是在酸性流体中, 稀土元素主要通过与氯离子络合进行迁移。轻稀土元素 (LREE) 的络合能力显著高于重稀土元素 (HREE), 导致 LREE 更易进入流体相而相对富集。同时, 颗粒物对具有高电价、大离子半径的 HREE 离子表现出更强的吸附作用, 进一步降低了流体中

表5 白云石成因的稀土元素分析方法及应用实例

Table 5 Rare earth element (REE) analysis and applications of dolomite origin investigation

方法	指示意义	优势	局限性	应用实例
稀土元素总量(Σ REE)	Σ REE可反映白云岩的原岩特征和沉积环境。沉积岩中砂岩和页岩的 Σ REE较高,而碳酸盐岩的 Σ REE则较低	①操作简单,数据直观,能够快速区分不同类型的岩石和沉积环境	①仅提供总量信息,无法反映稀土元素的具体分布和分馏特征 ②难以精确指示成岩流体的来源和成岩过程	[144-147]
稀土元素配分模式	不同沉积水体/沉积相下形成的白云岩具不同的稀土元素配分型式。海相碳酸盐岩通常LREE亏损、La正异常、Y/Ho比值高;热液流体LREE富集、Eu正异常;河水和湖泊则有相对平坦的稀土元素特征	①能够详细反映稀土元素的分馏特征,提供更丰富的地球化学信息 ②有助于区分不同的成岩流体和沉积环境	①标准化过程复杂,需要选择合适的参照标准,且不同研究者可能选择不同的标准,导致结果的可比性降低 ②配分模式受多种因素影响,如成岩蚀变、非碳酸盐组分的混入等,需要综合评估	[148-149]
常用异常指标	La异常 Ce异常 Eu异常 La正异常通常指示沉积水体的特征—海相碳酸盐岩通常具有La正异常 Ce的多价态特征对氧化—还原条件敏感;Ce ³⁺ 在氧化条件下被氧化为不溶的Ce ⁴⁺ ,导致Ce亏损(Ce负异常);在还原条件下,Ce ⁴⁺ 被还原为Ce ³⁺ ,导致Ce富集(Ce正异常) Eu属于变价元素,Eu ³⁺ 在还原条件下被还原为Eu ²⁺ ,导致Eu正异常;Eu正异常通常与高温热液流体有关	①异常系数能够提供特定元素的地球化学行为信息 ②有助于识别成岩过程中的氧化—还原条件和热液影响	①异常系数的计算复杂,需要选择合适的相邻元素进行计算 ②且不同元素的异常系数可能受多种因素影响,如成岩蚀变、非碳酸盐组分的混入等,需要综合分析	[8,150-155]
稀土元素比值	LaN/SmN:LaN/SmN>1表示LREE相对MREE富集,<1表示LREE相对MREE亏损 LaN/YbN:LaN/YbN>1表示LREE相对HREE富集,<1表示LREE相对HREE亏损 Y/Ho值:海相碳酸盐岩通常具有高Y/Ho值(>44),而河水和湖泊的Y/Ho值较低(约为25~28)	①元素比值分析简单直观,能够快速判断稀土元素的富集和亏损特征 ②有助于区分不同的沉积环境和成岩流体	①元素比值受多种因素影响,如成岩蚀变、非碳酸盐组分的混入等,需结合其他地球化学指标进行综合分析	[148-149,156-160]

HREE 的浓度。因此,酸性流体常形成 LREE 富集、HREE 亏损的配分特征,其迁移行为与流体的化学组成及物理条件密切相关^[172]。这种 LREE 富集、HREE 亏损的模式通常被视为热液流体影响的指示信号^[173-174]。

在白云岩研究中,若其稀土元素配分模式(包括 δ Eu、 δ Ce 等指标)与现代海水特征一致,则表明白云石化流体主要源于海水^[175]。相反,当白云岩中出现 Eu 正异常、较负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值、较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值以及较高的流体包裹体均一温度等特征时,则指示其受到了后期热液流体的改造^[176]。例如,李让彬等^[150]对川东茅口组的研究显示,灰岩基质具有明显的 Eu 负异常,而白云石脉则表现出强烈的 Eu 正异常,证实脉体形成于高温热液环境;基质白云岩中 Eu 异常由弱负向弱正的变化,则反映了随着远离热液通道,白云石化作用流体的温度逐渐降低,但其温度仍高于原始灰岩基质的形成温度。

在利用稀土元素判别流体来源的基础上,特定微量元素(如 Sr、Mn)可进一步用于分析白云石化流体的运移方向。前人研究中,Sr 和 Mn 因其在成岩过

程中的行为差异而被作为判断成岩作用的重要指标:Sr 含量通常随成岩作用增强而降低^[140],而 Mn 则呈现富集趋势^[128,177]。Machel^[178]基于大量白云岩微量元素统计数据,建立了利用其变化趋势反映流体运移方向的模型。该原理主要依据微量元素在白云石形成过程中的分配系数差异及其分布定律:对于分配系数小于 1 的 Sr,其在白云石中的浓度会沿着流体流动方向递增;而对于分配系数大于 1 的 Mn,则沿该方向递减。据此,Machel^[179]通过分析 Sr、Mn 浓度变化趋势及流体 Sr/Ca 比值低于前驱体方解石的特征,推断流体为垂向向上运移的压实流体。类似地,Folk *et al.*^[180]在研究加拿大奥陶系厚层白云岩时,依据 Sr 含量垂向近乎直线递增的特征,也佐证了存在向上运移的白云石化流体。需指出的是,除分配系数和流体性质外,温度、压力、流速、水岩比、岩石成分与孔隙度及重结晶程度等因素亦会影响微量元素的分布规律。在实际地质环境中,特别是在高饱和度、复杂流向、岩石非均质或白云石重结晶强烈的条件下,微量元素的趋势可能减弱甚至消失,难以准确指示流体运移方向。

2.2.2 判断成岩环境

Fe、Mn作为氧化还原敏感元素,其含量可有效指示成岩环境的氧化还原状态。在氧化条件下,高价态的Fe、Mn难以进入白云石晶格,导致其含量偏低;而在埋藏等还原环境中,还原态的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 则易于替代 Mg^{2+} 进入晶格,使白云石岩中Fe、Mn富集^[129]。此外,Fe、Mn含量也随成岩作用强度增强而增加,通常表现为随埋藏深度加大而升高^[8,181]。由于海水本身Fe、Mn浓度较低,白云石化过程实质上是Fe、Mn元素的富集过程,因此还原环境中的白云石化流体通常比原始沉积海水含有更高浓度的Fe、Mn^[7,135]。例如,白莹等^[182]对塔里木盆地寒武统不同类型白云岩(泥晶、粉晶—细晶、中—粗晶以及微生物白云岩)的地球化学分析表明,随着白云石晶粒增大,Fe、Mn含量呈递增趋势,揭示了成岩环境还原程度的增强。然而,白云石化过程多期次叠加且受控于多种因素,需排除外来流体及陆源碎屑输入等对Fe、Mn含量的影响。此外,并非所有埋藏成因白云岩均具备高Fe、Mn特征。刘建强等^[183]在川中地区中二叠统茅口组埋藏成因细—中晶白云岩中发现低Fe高Mn特征,推测原始灰岩白云石化过程存在Fe流失与Mn富集,后期富Mn热液流体的改造是其主要原因。因此,Fe、Mn含量可在特定条件下作为成岩环境的指示标志,但需结合区域沉积—成岩背景及流体性质进行综合判识,不宜单独使用。

稀土元素(REEs)作为判断白云岩成岩环境的重要地球化学指标,也能够提供关于古环境氧化还原条件的重要信息^[150]。尤其是Ce和Eu的异常指数 δCe 和 δEu ,能够有效地反映成岩环境的氧化还原条件(表5)。在氧化环境中,Ce³⁺氧化为难富集的Ce⁴⁺,导致Ce负异常($\delta\text{Ce}<1$)^[150],指示氧化条件。相反,还原环境中Eu³⁺可还原为Eu²⁺,其易于替代Ca²⁺进入矿物晶格,形成Eu正异常($\delta\text{Eu}>1$)^[170]。Eu正异常尤其在热液流体活动相关的还原环境中显著。除此之外,稀土元素的配分模式对判断白云岩的成岩环境也具有重要指示作用^[175]。LREE、HREE的右倾型配分曲线指示氧化环境,这与轻稀土元素(如La、Ce)在氧化条件下较高的溶解度和迁移能力有关^[175];而重稀土(HREE)富集则多与还原环境相关,这是因为还原条件下重稀土元素(如Yb、Lu)更易稳定保存于固相中^[184]。例如,周渝程等^[153]研究指出,典型海相碳酸盐岩具有重稀土元素富集、La正异常和Ce负异常的配

分特征,而冷泉成因碳酸盐岩则表现为中稀土元素富集且Ce异常不显著或呈正异常,这反映了氧化还原环境差异对稀土元素分馏行为的控制作用。Wen *et al.*^[185]指出某些深海沉积物中的稀土元素配分模式显示重稀土元素显著富集,这与还原环境中的化学条件有关。

另外,Sr元素可作为判别白云岩成岩改造的重要指标。在正常埋藏成岩过程中,碳酸盐矿物Sr含量随重结晶作用增强而降低,导致古代灰岩Sr含量普遍较低(200~600 $\mu\text{g/g}$)。白云石中Sr的理论分配系数(K_e)恒小于1,表明任何白云石化作用均会导致Sr的流失^[7,186]。同时,白云石与方解石Sr分配系数的差异,造成白云岩Sr含量总体低于同期灰岩^[139],证实白云石化作用显著控制了碳酸盐岩Sr元素的分布^[187-189]。在特定条件下,Sr还可指示白云岩形成环境的古盐度与古温度。例如,Sánchez-Román *et al.*^[190]通过微生物培养实验发现,在35 $^{\circ}\text{C}$ (细菌代谢活性峰值)及含硫酸盐介质条件下沉淀的白云石,其Sr富集程度显著高于非硫酸盐介质。因此,对于原生沉淀白云岩,其Sr含量可作为重建古盐度与古温度的有效地球化学指标^[191-192]。

3 微区及原位元素分析进展与应用

全岩溶液法是研究白云岩地球化学组成的常规手段^[180,193-194],通过对全岩样品进行化学处理和分析,获取元素组成等信息来推断白云岩的形成过程,探讨白云岩的沉积环境和成岩作用^[195]。对岩石样品的溶解是利用溶液法对白云岩进行元素测定最关键的步骤。在溶解过程中必须要确保提取的信息不受非碳酸盐矿物对实验结果的影响^[196-197]。碳酸盐岩中的非碳酸盐部分通常是石英、黏土、长石以及少量硫化物和磷酸盐的混合物,而溶剂与非碳酸盐矿物的反应取决于所用酸的类型、浓度和量、温度、反应持续时间,以及矿物的粒度、溶解度和结晶度等^[147]。本文总结了全岩溶液法中不同溶解酸的类型与优缺点(表6)。

乙酸最早被用于溶液法实验中,Ostrom^[193]评价了乙酸和盐酸对黏土矿物的影响,并得出结论:0.3 M的乙酸不会影响伊利石—蒙脱石混层、蒙脱石、伊利石或高岭石。Barber^[198]以及Hirst *et al.*^[199]遵循Ray *et al.*^[194]的工作,使用25%的乙酸来测定灰岩样品。Nothdurft *et al.*^[200]将样品溶于超纯的1 M乙酸中,

表6 碳酸盐组分溶解采用酸的类型及优劣

Table 6 Types, advantages and disadvantages of different dissolution acids for carbonate component digestion

酸类型	优点	缺点	实例
乙酸	①弱酸性较为温和,减少对样品中某些成分的过度反应或破坏 ②乙酸根离子具有一定的络合能力,能够与一些金属离子形成络合物,有助于某些难溶性金属矿物的溶解 ③乙酸的挥发性相对较低,在溶解过程中不易大量挥发损失	①乙酸与岩石样品的反应速度通常较慢,溶解过程可能需要较长时间 ②乙酸的溶解能力往往不足,可能难以将碳酸盐组分完全溶解,导致分析结果不准确	[198-202]
盐酸	①具有很强的酸性和溶解能力,能够快速有效地溶解许多岩石矿物 ②与岩石样品的反应速度较快,大大提高实验效率 ③对特定元素具有较好的选择性溶解作用	①导致非碳酸盐组分的溶解,从而影响实验结果 ②盐酸中的氯离子可能会与溶液中的某些金属离子形成络合物或沉淀,从而干扰某些分析方法对特定元素的测定	[195-199]
醋酸缓冲溶液	①是溶解碳酸盐岩晶格铁的首选溶剂 ②醋酸缓冲液毒性低、易处理,在使用过程中较环保	①独立使用时,弱酸性导致碳酸盐溶解速率较慢 ②较高温(>40℃)会加速醋酸挥发,导致pH漂移,需严格控温并定期校准	[203-205]

得到用于REE测定的碳酸盐;Zhao *et al.*^[201]将样品溶于0.5 M 乙酸中,并在室温下溶解4 h;Rongemaille *et al.*^[202]在室温下使用5% (v/v) 乙酸,持续时间为24 h。需要注意的是,使用弱乙酸的总碳酸盐消化缓慢,对于碳酸盐岩的溶解持续长达几天,而长时间的反应过程中存在从实验室环境引入痕量元素污染的风险。利用盐酸可缩短实验进程,Robinson^[195]用1 M 盐酸处理21个Tasmanian的灰岩和白云岩,测定了碳酸盐岩中Mn、Na、Sr和Fe的含量,实验时间缩短至2 h。此外,汤书婷等^[197]在实验中,通过调节HCl溶液的浓度可控制其溶解选择性。采用较低浓度的盐酸溶液能够发挥弱酸特性,优先溶解碳酸盐组分,同时抑制非碳酸盐组分的溶出。然而,由于盐酸酸性较强,即使控制其浓度,通常也只能实现碳酸盐与非碳酸盐组分的分离。而对于白云岩,往往需要消除内部方解石对实验的污染,所需精度更高,应采用溶解能力更弱的醋酸溶液进行溶解。相较于盐酸,醋酸的弱酸性使其在溶解白云岩时反应相对温和,在一些研究中,利用醋酸的这一特性可以实现对白云岩样品的选择性溶解。此外,使用醋酸可以在一定程度上优先溶解白云石,而对其他矿物的溶解程度相对较小,从而更有利于对白云岩成分的针对性分析,因此已成为目前使用全岩溶液法测定白云岩主微量的首选酸类型^[206-208]。醋酸缓冲溶液也被广泛用于碳酸盐组分的溶解过程^[203-205]。醋酸缓冲体系通过醋酸(HAc)与其共轭碱(Ac⁻)的解离平衡,可有效中和反应过程中释放的氢离子(H⁺),从而防止因强酸(如HCl)引入导致的pH值骤降及反应体系失控。典型应用可见于Ding *et al.*^[203]开展的研究,该团队通过调控醋酸与醋酸铵(NH₄Ac)的摩尔比例,成功制备出

pH=4.5的醋酸—醋酸铵缓冲溶液,该缓冲体系对碳酸盐岩晶格铁的溶解具有一定优势。

然而,多数白云岩组构复杂、非均质性强,全岩溶液法测试只能得到样品整体的平均信息,无法区分岩石中不同组构、矿物相、不同期次胶结物,导致所得到的信息的准确性和精细度受限。在研究多期成岩改造的白云岩时,全岩溶液法无法准确判断各成岩期次的元素变化特征。此外,溶液法对样品的破坏性较大,需要大量的样品,这在一些珍贵样品或难以获取大量样品的研究中成为明显的制约因素。作为补充和发展,当前地球化学研究领域,微区与原位元素分析技术因其“高精度、原位解析”的特性已成为重要研究手段,为揭示白云岩成岩演化及蚀变机制提供了关键数据支撑^[194]。微区及原位元素分析的发展极大提高了白云岩成因研究的精度,在白云岩成因研究方面取得了重要进展与广泛应用,为深入探究白云岩的形成过程提供了关键信息。微区原位分析技术能够在岩石薄片上实现高精度地球化学检测,该技术通过直接对样品微区进行原位测试,可有效区分碳酸盐岩中不同结构组分和多期次胶结物的地球化学特征^[209]。这种方法显著提升了白云岩成因研究的分析精度,为解析白云岩形成机制提供了更为精细的数据支持。

当前,微区元素分析技术已构建起覆盖主量元素、微量元素乃至超痕量组分的全量程检测体系。作为该领域的典型技术之一,电子探针分析(EPMA)依托成熟的电子微束技术,已实现高精度微区成分测定。EPMA的工作原理与SEM相似,但增加了化学分析功能^[210]。EPMA利用聚焦电子束激发样品,发出具有元素特征谱线的X射线信号,能够精确量

化白云石中的元素浓度^[211],从而实现了微米尺度的观测^[212-213]。EPMA的空间分辨率为0.1~1 μm ,可以定量识别白云石中的主微量元素和稀土元素^[214-215],首先通过Mg/Ca元素的比值鉴定白云石的存在。再者,基于EPMA的面扫图像(元素分布图)能够揭示晶体内部的成分分带^[212,216],推断白云岩的成岩阶段和流体性质。通过Fe、Mn元素可以揭示氧化还原状态,轻稀土元素亏损、正钇异常以及缺乏正铈异常对应了海水沉积特征^[28]。例如,Yang *et al.*^[217]基于EPMA获取的二连盆地白云岩主量元素特征,结合CaO-MgO-FeO三元图解揭示了 Fe^{2+} 对 Mg^{2+} 的优先置换关系。该研究证实,断裂系统控制热液迁移过程,并通过冷却脱气机制主导白云岩成分分异,其地球化学证据有效支撑了“同沉积热液成岩模型”的建立;Olanipekun *et al.*^[94]通过EPMA技术对加拿大纽芬兰奥陶系Boat Harbour组埋藏成因白云石晶体的成分环带开展元素分析,结果显示:自晶体核心向边缘,Sr、Na、Y及 Σ REE呈递降趋势,而Fe、Mn含量则显著富集。该成分分带特征表征了低盐度埋藏成岩流体与前驱海相碳酸盐岩溶质之间的受限溶质交换过程。

除EPMA外,可用于白云岩元素分布定量分析的技术还包括X射线能谱(EDS)、同步辐射X射线荧光光谱(SRXRF)、二次离子质谱(SIMS)以及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)等分析方法。EDS的原理与EPMA大致相同,其优势在于能够进行元素面扫成像,但相对于EPMA,EDS元素的定量分析精度相对较差。SRXRF的检测限(2~3 $\mu\text{g/g}$)远高于EPMA(100~500 $\mu\text{g/g}$),但空间分辨率(30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$)低于EPMA,可同时分析多种元素(如Fe、Mn、Sr、REE等),实现轻元素到重元素的全范围覆盖^[218-219]。此外,SRXRF与X射线吸收近边结构(XANES)技术结合,通过亚微米级空间分辨率下的原位同步分析,可表征白云石中关键组成元素的结合状态与配位环境,在白云岩成因研究中具有巨大应用潜力。SIMS具微米级高空间分辨率,分析精度高(如氧同位素分析精度达0.3‰, 2σ),可在薄片或颗粒样品上实现原位同位素分析,并保留样品原始结构^[220]。尤其适用于复杂固溶体(如白云石—铁白云石)的微区同位素研究^[220]。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)作为新兴的原位元素分析方法,近年来得到广泛应

用。相比SRXRF和SIMS技术,该分析方法在成本效益方面具有明显优势,尤其在对所有稀土痕量元素进行检测时,展现出良好的分析精度和可靠性^[221]。此外,LA-ICP-MS还可以检测极低浓度的元素和同位素分布^[222-223],进而从同位素分馏的角度深入解读成岩过程。该技术在地质分析中具有重要应用价值,主要包括单矿物微区原位成分测定^[224]、流体与熔融包裹体分析^[225-226]以及锆石U-Pb定年^[227]等研究方向,并越来越受重视。LA-ICP-MS技术兼具微米级空间分辨率、低样品消耗、快速分析(单点<3 min)等优势,被广泛应用于白云岩成分分布特征研究,特别是对具有环带构造矿物的微量元素及同位素组成分析,为揭示成岩环境条件及形成机制提供重要依据^[228-230]。例如,Jia *et al.*^[229]通过LA-ICP-MS技术对乐宏铅锌矿床多期白云岩环带开展原位微量元素分析,为碳酸盐岩热液蚀变矿体的成矿机制提供了高精度元素地球化学约束。研究表明,不同环带中Mn、Fe、Zn、Pb的分异受控于流体—岩石相互作用、大气降水混合及硫化物结晶。成矿期白云岩因硫化物沉淀导致金属元素亏损,而含矿白云岩较贫矿样品富集Cu、Zn、Pb(达 226×10^{-6}),证实了多期次热液叠加是促使金属元素迁移富集的关键地质过程。

此外,近年来激光剥蚀电感耦合等离子体飞行时间质谱仪(LA-ICP-TOF-MS)的出现,进一步推动了高精度原位元素快速成像分析技术的发展。其基本原理与LA-ICP-MS相似,仅在质量分析器上与之存在差异,LA-ICP-TOF-MS采用飞行时间质量分析器,根据离子在无场飞行空间中的飞行时间来确定其质荷比。不同质荷比的离子在电场加速后,以不同的速度飞行通过飞行管,到达检测器的时间不同,从而实现分离和检测,使其可以在短时间内对整个质量范围进行快速扫描,能够实现真正意义上的多元素同时检测,检测速度极快,可以在微米级尺度上刻画微量、稀土元素在白云岩中的分布并快速成像,为研究白云岩形成过程中微量(Fe、Mn、Sr等)及稀土元素在不同碳酸盐矿物相中的分配差异提供重要手段,具有重要应用潜力。然而,该技术在白云岩成因研究中应用仍有限,主要受限于复杂碳酸盐基体的干扰校正难度、高精度定量标准化方法的缺失,以及仪器成本高昂等问题^[25]。未来,需结合碳酸盐专属标样开发与数据处理算法优化,以充分发挥其在示踪白云岩多期成岩过程中的潜力。

4 同位素分析方法

同位素地球化学分析通过示踪流体来源与演化路径、恢复成岩温压条件及识别多期次成岩作用,为解析白云岩复杂的成因机制(如微生物诱导、热液交代或多流体混合)提供关键约束。本节围绕碳氧同位素、锶同位素、碳酸盐岩团簇同位素/双团簇同位素、镁同位素和U-Pb同位素等同位素地球化学分析手段(表7),进一步总结同位素分析方法在白云石/岩形成过程研究中的应用。

4.1 碳、氧同位素

碳酸盐岩的碳、氧($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)稳定同位素测试是研究白云岩形成机制的重要手段之一^[262-264]。目前有三种碳氧同位素测试方法:一是气体稳定同位素比值质谱分析(IRMS),其核心方法是通过岩样与磷酸作用生成 CO_2 气样,随后利用MAT-251等型号的质谱仪测定碳氧同位素值^[7,240,265-266];二是基于二次离子质谱(SIMS)^[220,267]和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)^[268]技术对碳酸盐矿物进行

表7 白云石成因的同位素分析方法及应用实例

Table 7 Isotopic analysis and applications of dolomite origin investigation

方法	指示意义	优势	局限性	应用实例
碳同位素	碳同位素组成易受到不同碳来源的流体(有机流体、大气流体/海水流体、海源流体/原地(近源)或远源碳酸盐溶解)及其混合作用影响,可根据 $\delta^{13}\text{C}$ 值判断白云石化流体来源	①磷酸法操作简单、分析速度较快 ②原位微区分析可以精确检测矿物的碳同位素组成且没有显著的分馏 ③能直接指示白云石化流体中碳的来源	同位素特征易受成岩改造作用影响;与同期海水同位素数据进行对比时,其解释可能存在多种可能性	[231-234]
氧同位素	白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 测定数据可用于氧同位素温度计分析,进而推算白云石结晶时的古温度条件,并通过同位素分馏模型反推成岩流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征,最终推断白云石化流体来源	①磷酸法操作简单、分析速度较快 ②原位微区分析可以精确检测矿物的氧同位素组成 ③计算出的白云石化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可以直接指示海源流体还是大气淡水等来源	同位素组成易受到后期成岩作用改造的影响;与同期海水同位素值对比分析时可能存在多解性;同位素交换反应主要受控于温度条件和同期水体的氧同位素组成,后者难以准确测定	[232,235-237]
锶同位素	通过锶同位素可以重建原始海水的同位素组成,进一步判断白云石化过程中的流体性质和来源	①分析方法多样:TIMS、MC-ICP-MS以及LA-MC-ICP-MS均可以进行高精度测试 ②直接指示流体的同位素特征,避免了矿物—流体体系中的同位素分馏效应 ③海水Sr同位素滞留周期显著超过水体混合所需时间,因此全球范围内同时代海水的Sr同位素组成呈现高度均一性,并表现出特定的长期演化规律	需建立可对比的同期流体的Sr同位素组成;Sr同位素仅能判断白云石化流体性质和来源	[238-244]
团簇同位素/ 双团簇同位素	识别成岩环境(封闭系统与开放系统),判断白云石化流体性质,追踪流体演变路径和获取流体温度及白云石化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值	①只涉及碳酸盐矿物内的同位素平衡过程 ②能准确得到碳酸盐矿物的形成温度 ③适用年代跨度大,测温范围广 ④能重建白云岩的埋藏历史	成岩蚀变作用会导致团簇同位素重置,无法准确反映原始白云石沉积时的环境温度等信息	[245-249]
镁同位素	可指示白云岩中Mg的来源,进一步判断白云石化流体性质,反演白云石化流体运移路径,示踪白云石化过程	①高精度的镁同位素测试技术已建立 ②白云石沉淀过程中分馏因子的确定 ③轻镁(^{24}Mg)优先进入白云石晶体,白云石Mg同位素受后期成岩作用影响较小 ④通过建立多种Mg同位素数值模型,可实现对不同白云石化作用过程的定量或半定量模拟分析	需获取更准确的白云石化流体与白云石之间,以及方解石与白云石之间的同位素分馏系数。数值模拟工作应当在精确的生物地层学、化学地层学和年代地层学框架约束下开展	[250-255]
U-Pb同位素	测定白云石形成的时间和成因机制	①分析过程较快 ②精度高,结果可靠 ③能够直接测定白云石的形成年龄	需选择高U低Pb含量样品进行分析;缺少成分均一旦与样品基体匹配的标准物质;同位素校正方法尚未统一规范	[256-261]

原位碳同位素分析;三是利用激光剥蚀—气体同位素质谱仪联用(LA-IRMS)分析碳氧同位素组成^[269-276]。

地质历史时期的白云岩主要形成于灰岩交代作用,其碳同位素组成主要受控于不同来源流体的混合作用^[277-285]。前人研究表明,碳酸盐矿物的碳同位素组成可反映三种主要碳源端元:(1) $\delta^{13}\text{C}$ 负偏特征通常指示有机碳或游离无机碳来源,与有机流体或大气流体输入相关^[7,264];(2) $\delta^{13}\text{C}$ 正偏特征多源于溶解无机碳,反映海水流体或海源流体的贡献^[7,264];(3)白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值若符合典型海相碳酸盐范围,则表明其碳源主要来自海水沉淀的方解石/文石或海源流体。据此,白云石化作用的碳源可归纳为三类:近源碳酸盐溶解、远源碳酸盐溶解及海源流体供给^[286-288]。

碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 组成主要受温度分馏效应控制,同时受不同来源流体混合的影响,高温条件和大气降水作用均可导致 $\delta^{18}\text{O}$ 值负偏^[284,289-291]。Allan *et al.*^[290]研究表明,潮上带萨布哈环境、渗透回流作用以及混合水成因形成的低温白云岩通常表现出 $\delta^{18}\text{O}$ 值大于 -2.5‰ 的特征;相比之下,埋藏晚期高温条件下或热液成因的白云岩则普遍具有 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于 -6.5‰ 的显著特征。碳酸盐岩的氧同位素分馏系数受温度控制,前人提出了氧同位素测温方法^[292],该机制基于流体与矿物间的同位素交换平衡过程,其中氧同位素分馏系数随温度变化而改变^[289]。

白云岩氧同位素温度计(表8)可分为外部计温法与内部计温法^[289,292,298-301],其应用的前提条件是矿物—流体体系(或共生矿物对)必须达到同位素平衡状态^[302-306]。鉴于白云石(岩)成因机制尚未完全阐明,且低温条件下(无微生物参与时)难以形成原生白云石沉淀^[7],因此采用氧同位素重建白云石沉淀温度时,必须审慎评估:(1)白云石—水体氧同位素交换是否达到平衡;(2)分馏系数与温度的定量关系。不同分馏方程的温度计算结果存在显著差异,这主要源于实验校准条件、分馏机制假设及适用范围的差异(表8)。

需特别指出,目前常用的氧同位素地质温度计等方法均属于间接测温手段^[307],通常需假设已消失的沉淀流体氧同位素组成,这可能导致显著误差^[289,299]。本质上,在流体—矿物相互作用体系中,温度是决定氧同位素分馏的关键因素。随着温度上升,矿物倾向于富集轻氧同位素(^{16}O),从而导致其 $\delta^{18}\text{O}$ 值下降。这一分馏效应使得在相同流体氧同位

素组成条件下,低温环境下形成的矿物会表现出相对较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值,而高温沉淀矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低。若流体—矿物封闭系统被破坏,外来流体的混入将显著改变水及沉淀矿物的氧同位素组成,使其明显区别于原始流体中的沉淀矿物^[286]。因此,实际应用中选择白云岩氧同位素测温方程时,需综合考虑成岩环境(浅埋藏、热液或微生物作用)、流体来源及分馏机制,必要时使用多方程联用、结合 δ_{47} 及流体示踪指标,来提高温度反演精度。

4.2 锶同位素

目前,在白云岩成因研究中对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的变化规律分析较多,不同类型、不同形成机理的白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值被广泛报道^[138,288,308-312]。由于不同来源Sr的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值有显著差异,来自“壳源”的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值较高(0.720 ± 0.005),地幔来源物质的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值通常维持在 0.704 ± 0.002 的较低范围,而海相碳酸盐岩的该比值同样处于相对较低水平(0.708 ± 0.001),这一特征使得 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值成为示踪锶元素来源的有效指标,进而推测白云岩形成的地球化学条件和流体来源^[239,288,310-311,313-315]。

近年来,稳定Sr同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)作为一种全新的碳酸盐岩饱和度指标,被用来恢复海洋碳酸盐岩工厂和碳酸盐岩矿物饱和度的演化史^[238,314-318]。例如,Wang *et al.*^[238]通过对比前寒武纪与显生宙白云岩的锶同位素组成,发现前寒武纪白云岩的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 均值(0.36‰)显著高于显生宙(0.16‰),指示前寒武纪海洋碳酸盐饱和度(Ω_{carb})更高,其动力学分馏效应与快速沉淀速率相关。研究进一步指出,成岩作用中,富放射成因锶的后期流体侵入导致白云岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值升高而 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 降低。基于此,Wang *et al.*^[238]提出前寒武纪孔隙水自生碳酸盐沉淀可能构成重要的“缺失”碳汇,高 Ω_{carb} 环境下开放系统的快速沉淀驱动了同位素分馏演化^[238]。

结合碳酸盐岩的放射成因锶同位素比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)与稳定锶同位素组成($\delta^{88/86}\text{Sr}$)及其他同位素体系,可有效示踪其沉积—成岩过程,尤其是白云石化流体的来源与运移路径。大量研究证实,碳酸盐岩的锶同位素组成能够示踪流体性质和来源,主要基于以下几点优势:(1)海相碳酸盐岩中锶同位素比值的变化特征,主要受全球性构造活动及幔源物质输入等关键地质过程的控制;(2)在碳酸盐岩沉积—成岩过程中,锶同位素与氧、碳同位素不同,不受温度、压力

表8 白云石氧同位素测温方法对比

Table 8 Comparison of dolomite oxygen isotope thermometry methods, emphasizing their advantages and limitations

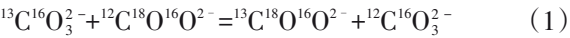
氧同位素测温法	原理	优点	局限性	氧同位素分馏方程	适用性
外部计温法	基于矿物与流体间氧同位素平衡交换机制,采用前人已建立的实验与理论分馏方程及标定曲线,能够对矿物结晶温度进行定量重建	只需测定固相的氧同位素组成,对于另一相(通常为液相),其数值往往采用预设参数进行估算	矿物的氧同位素组成相对容易获得,但矿物沉淀时流体的氧同位素组成难以确定	① $1000\ln\alpha_{\text{白云石-水}}=3.2\times10^6\times T^{-2}-2$, 据文献[293]	300 ℃~510 ℃范围内,白云石—水达到平衡分馏
				② $1000\ln\alpha_{\text{白云石-水}}=3.23\times10^6\times T^{-2}-3.29$, 据文献[294]	—
				③ $1000\ln\alpha_{\text{白云石-水}}=3.2\times10^6\times T^{-2}-3.3$, 据文献[235]	0~200 ℃范围内,适用于不同 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 下温度与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}}$ 的关系
				④ $1000\ln\alpha_{\text{白云石-水}}=2.73\times10^6\times T^{-2}+0.26$, 据文献[295]	微生物参与的分馏过程
内部计温法	基于共生含氧矿物对的氧同位素平衡交换理论,根据已有实验数据和理论模型建立的分馏方程及其标定曲线,可用于估算矿物结晶温度	无须考虑沉淀流体的氧同位素组成,相较于单一矿物,共生含氧矿物对的氧同位素组成数据通常更易于获取	需要明确方解石—白云石矿物对的氧同位素组成是否已达平衡状态,并判断二者是否具有相同的流体来源	① $1000\ln\alpha_{\text{白云石-方解石}}=0.5\times10^6\times T^{-2}$, 据文献[293]	300 ℃~510 ℃范围内,白云石—方解石分馏过程
				② $1000\ln\alpha_{\text{白云石-方解石}}=0.45\times10^6\times T^{-2}-0.4$, 据文献[294]	100 ℃~650 ℃范围内,白云石—方解石分馏过程
				③ $1000\ln\alpha_{\text{白云石-方解石}}=0.52\times10^6\times T^{-2}-0.5$, 据文献[296]	—
				④ $1000\ln\alpha_{\text{白云石-方解石}}=0.42\times10^6\times T^{-2}-0.41$, 据文献[297]	—

和微生物作用引起的分馏影响^[239,264],可直接示踪流体来源;(3)由于锶在海水中的滞留时间($\approx 10^6$ 年)远超过海水混合时间($\approx 10^3$ 年),地质历史中全球海水的Sr同位素组成具有均一性^[319,320]。这一特性使海相碳酸盐的Sr同位素组成能够有效记录海水Sr同位素的长期演化趋势^[242,321],为沉积期后流体活动研究提供了可靠依据;(4)随着海相地层锶同位素数据的大量积累^[223-227],已建立起全球寒武纪—新近纪的海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值演化曲线^[280],将其与同期白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成进行对比,可以从一定程度上反映白云石化流体的来源。

4.3 碳酸盐岩团簇同位素/双团簇同位素

团簇同位素(clumped isotopes)特指分子内部两个或更多重同位素原子相互结合形成的同位素变体。这类同位素变体的富集程度与其形成过程密切相关,会出现比随机分布预期更多或更少的同位素聚集情况,常用 δ 值来量化这种偏差。它表示实际丰度与随机分布预期丰度之间的差异^[322],在团簇同位素地球化学领域,主要分析质量数为47的二氧化碳

分子(主要是 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$),并通过 δ_{47} 值来定义该分子中同位素聚集的偏差^[323-325]。根据量子力学和统计热力学原理,在理论条件下,化合物分子的稳定同位素会均匀分布于各同位素体之间,其中特定同位素体的理论含量取决于其构成元素的同位素自然丰度。以 CO_2 为例,其团簇同位素体(如 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$)的自由能低于只含一种重同位素(如 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$)或不含重同位素(如 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$)的同位素体。这是因为团簇同位素体的分子内振动频率较低,振动能量也较低,因此更具热力学稳定性,重同位素倾向于聚集在一起形成团簇同位素体,使得团簇同位素体的丰度通常比预期要高^[323,326]。具体的物理化学过程如下:



具体到碳酸盐矿物,在热力学平衡状态下,随着温度降低,向正反应方向进行,促进碳酸盐团簇同位素的形成。换言之,以上反应的平衡常数与温度成正比。因此,通过测量碳酸盐团簇同位素的丰度可以估算反应平衡常数,从而得到碳酸盐矿物形成时的温度^[325]。团簇同位素温度计(δ_{47})基于热力学平衡

条件下的同位素分馏原理,通过磷酸法提取的CO₂气体中¹³C-¹⁸O键的丰度分布与温度的函数关系,利用δ₄₇值反演形成温度。团簇同位素温度计Tδ₄₇的计算公式为:

$$\delta_{47} = \left[\left(\frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{46}}{R_{46}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{45}}{R_{45}^*} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (2)$$

公式(2)中R₄₇、R₄₆和R₄₅分别表示质量数为47、46和45的同位素与质量数44同位素(通常为CO₂气体中的主要同位素)的丰度比值,具体对应47/44、46/44及45/44的数值关系。这些丰度比(R值)通常通过与已知成分的标准样本对比来确定。该标准样本一般为已知同位素组成的CO₂气体,经高温加热使其同位素分布达到随机状态^[323]。R₄₇^{*}、R₄₆^{*}、R₄₅^{*}则是样本在随机分布情况下的预期丰度比。常规氧同位素测温方法需要考察矿物-水体系的氧同位素平衡关系,而碳酸盐团簇同位素测温技术则仅依赖于矿物内部同位素的平衡分布特征。因此无需额外估算矿物形成时水体的氧同位素丰度。此外,测量团簇同位素计算出温度后,还可结合碳酸盐的氧同位素(δ¹⁸O)反推得到碳酸盐形成时水体的氧同位素(δ¹⁸O_w)^[327-328]。

近十年来,碳酸盐团簇同位素被广泛应用于白云石成因研究中,包括识别成岩环境(封闭系统与开放系统)、判断白云石化流体性质、追踪流体演变路径以及估算流体温度^[329-336]。团簇同位素δ₄₇值可直接反映白云石化过程的形成温度及成岩流体的δ¹⁸O组成(图2)。白云石形成温度数据可有效区分其成因类型:近地表准同生蒸发环境(<50℃)、热液活动影响(通常>80℃)或埋藏成岩作用(受控于正常地温梯度)^[333]。例如,Lu *et al.*^[336]通过团簇同位素分析,明确了中国南方埃迪卡拉灯影组蛤蟆井段白云岩的成岩历史(图2c)。研究结果显示,不同结构的白云岩在成岩过程中受不同地质作用影响,早期成岩作用中的微生物硫酸盐还原(MSR)和晚期成岩过程中的热液流体交代作用,对白云石的地球化学信号产生了显著影响。刘嘉庆等^[246]对塔里木盆地塔中区块下奥陶统鹰山组白云岩的团簇同位素研究认为该储层白云岩的形成主要受控于埋藏溶蚀作用与热液流体活动的共同影响(图2d)。团簇同位素数据揭示了多期成岩事件,表明这些白云岩在不同成岩阶段受不

同流体影响。Isabel Millán *et al.*^[331]通过团簇同位素分析,结合流体包裹体和传统氧同位素地质温度计,重建了加拿大艾伯塔盆地上泥盆统Nisku组白云岩的埋藏历史,提供了精确的成岩温度和流体成分数据(图2e)。研究结果显示,在加拿大中心艾伯塔地区的Nisku组埋藏白云石化系统中,存在三个白云石化阶段,分别对应埋藏历史中的三个成岩阶段。其中,最老的阶段与早期成岩作用相关,较新的阶段则与晚期成岩作用以及热液流体的影响有关。白云石的形成温度范围为73℃~176℃,这些温度与流体包裹体测得的温度相符,有力证明了团簇同位素温度计在高温浅部地壳环境中的适用。Lu *et al.*^[334]通过白云岩与方解石的团簇同位素(δ₄₇)分析,揭示了四川盆地深埋碳酸盐岩的成岩改造过程。δ₄₇测温法有效区分了固态重排与再结晶作用,识别出埃迪卡拉纪鞍状白云岩记录的志留纪—泥盆纪热液事件,并重建了古地温历史,为解析复杂成岩机制提供了新方法。Chang *et al.*^[335]借助高分辨率的团簇同位素温度记录,为埃迪卡拉纪陡山沱组白云岩的低温成岩提供了证据。研究发现,多数白云石形成于低于100℃的温度下,且其中大部分形成于低于60℃的温度下,这表明这些白云石的形成与早期成岩作用相关。在封闭系统环境中,微生物硫酸盐还原(MSR)增加了局部碱度,使孔隙水中的Sr(³⁴S)富集,导致重结晶白云石的δ³⁴S_{CAS}和δ²⁶Mg值升高。鞍状白云岩的形成与热液流体有关,其δ₄₇温度和δ¹⁸O_{fluid}值显示这些白云石形成于高温开放系统中。

随着研究的深入,人们发现在使用δ₄₇估算温度时,矿物的快速生长可能致使同位素未与周围流体达成平衡交换,进而影响温度计算的准确性。近年来,随着仪器精度的提高和测试方法的优化,δ₄₈的高精度测试让研究从单一的团簇同位素(δ₄₇)拓展到了双团簇同位素(δ₄₇和δ₄₈)。这一进展为研究同位素动力学效应提供了新的技术途径。δ₄₈与δ₄₇类似,表征质量数为48的多取代同位素体(¹²C¹⁸O¹⁸O和¹³C¹⁷O¹⁸O)相对于其“随机分布”状态下的变化。Lu *et al.*^[249]首次将“双”团簇同位素应用于白云石成因研究,通过对巴哈马台地两口具有代表性的钻孔(Clino和San Salvador)白云岩岩心样品的研究,揭示了不同类型白云石的“双”团簇同位素动力学分馏行为差异。即在开放体系下,白云化作用使白云石与海水达到同位素平衡,δ₄₇和δ₄₈的温度计算结果与巴哈马海水温

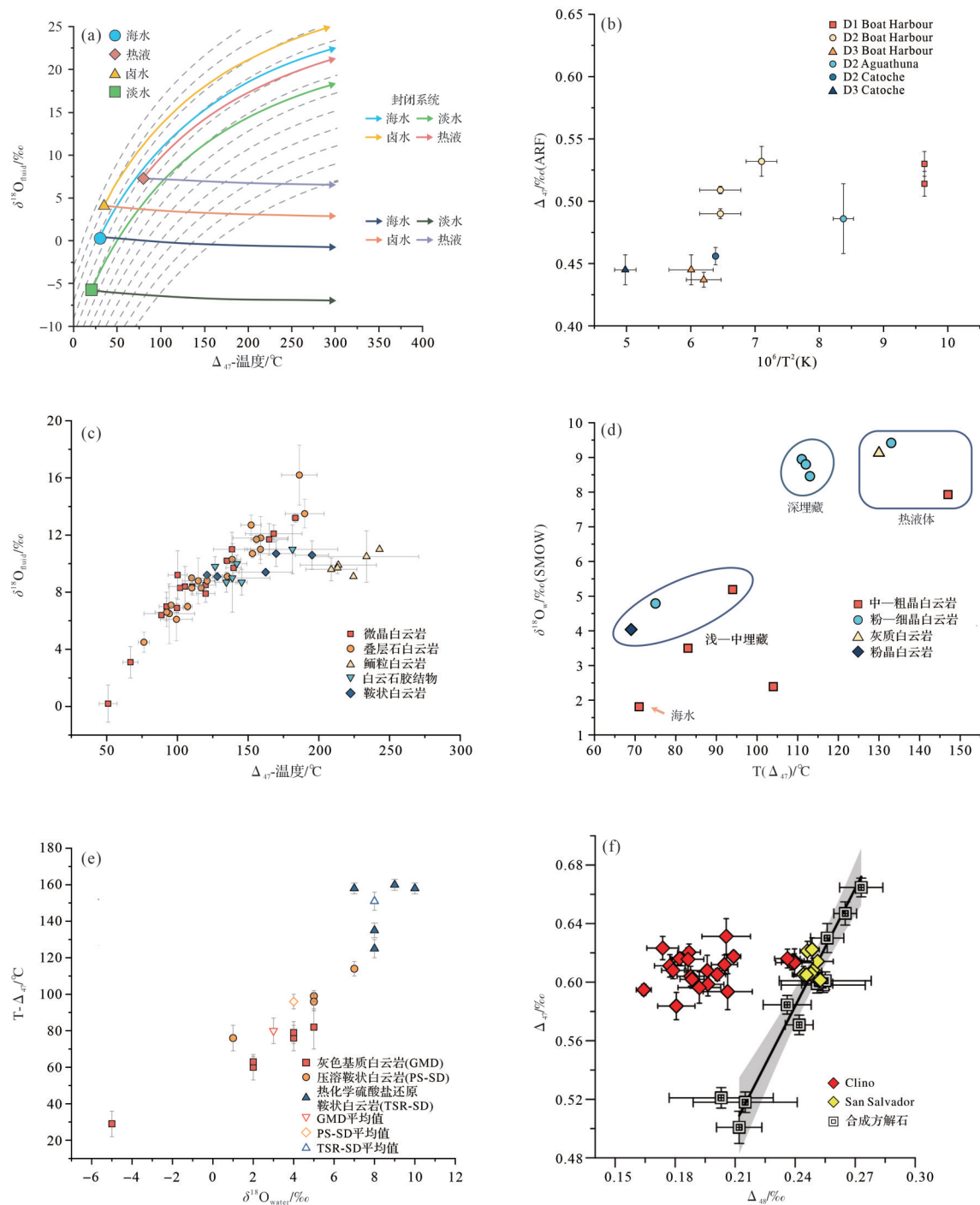


图2 白云石的团簇同位素特征

(a)不同成岩系统中白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 流体值随 Δ_{47} 温度变化的演化路径,据文献[336]修改;(b)加拿大纽芬兰西部下奥陶统 Boat Harbour, Catoche 和 Aguathuna 组的白云石 δ_{47} 值与已发表流体包裹体均一温度的关系,据文献[330]修改;(c)华南地区埃迪卡拉系白云岩(灯影组蛤蟆井段) δ_{47} 温度实测数据,据文献[336]修改;(d)塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩团簇同位素数据,据文献[246]修改;(e)加拿大阿尔伯塔中部 Nisku 组埋藏白云岩 δ_{47} 温度 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性图解,据文献[331]修改;(f)巴哈马白云石“双”团簇同位素特征^[249],合成方解石数据源自文献[332]

Fig.2 Characteristics of clumped isotope in dolomite

(a) evolution paths of $\delta^{18}\text{O}$ fluid values of dolomites with varying Δ_{47} temperatures in different diagenetic systems (modified from reference [336]); (b) relationship between δ_{47} values of dolomites from the Lower Ordovician Boat Harbour, Catoche and Aguathuna Formations in western Newfoundland, Canada, and published fluid inclusion homogenization temperatures (modified from reference [330]); (c) measured Δ_{47} temperature data of Ediacaran dolostones (Hamajing member of the Dengying Formation) in South China (modified from reference [336]); (d) clumped isotope data of dolostones from the Lower Ordovician Yingshan Formation in the Tazhong area (modified from reference [246]); (e) correlation diagram of Δ_{47} temperatures and $\delta^{18}\text{O}$ values of buried dolomites from the Nisku Formation in central Alberta, Canada (modified from reference [331]); (f) "dual" clumped isotope characteristics of Bahamian dolomites^[249], with synthetic calcite data sourced from reference [332]

度相符(图2f),这证明了这些指标能够真实反映白云化流体的温度和来源,由海水交代形成的白云石,其 δ_{47} 和 δ_{48} 能与白云化流体达到平衡,可准确反映形成过程中的流体温度和性质。而在封闭成岩体系下,微生物通过硫酸盐还原作用参与了白云石的形成,其 δ_{47} 和 δ_{48} 呈现出明显的不平衡(图2f)。 δ_{47} 和 δ_{48} 作为新型同位素指标,对于追踪微生物参与白云石形成过程中的不平衡反应意义重大,揭示了微生物硫酸盐还原作用在白云化过程中的关键影响,同时,这种“双”团簇同位素分馏行为的差异可作为有效的地球化学手段,用于示踪不同类型的白云岩化过程。然而,团簇同位素在白云岩成因研究的应用中仍存在局限性。地质时期的白云岩易受成岩蚀变作用影响,导致团簇同位素被重置,无法准确反映原始白云石沉淀时的环境温度等信息。例如,在自然成岩蚀变环境中,碳酸盐矿物的重结晶反应不仅发生在矿物表面,还常以溶解—再沉淀的形式在矿物内部进行,这会改变团簇同位素的值^[337];后期蚀变作用会使白云岩的团簇同位素组成变得复杂,难以区分是原始形成时的同位素特征还是后期蚀变导致的变化,从而干扰对白云岩成因的准确判断。例如,对于仅部分受后期成岩蚀变作用影响的白云岩,内部水交换作用会导致团簇同位素的温度指示“失效”,联合氧同位素温度计推导的流体值也无法准确指示成岩流体的来源和性质^[337]。

4.4 镁同位素

镁(Mg)作为构成白云石($\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$)的关键元素之一,其来源解析对阐明白云岩成因机制具有决定性意义^[7,338]。近年来,随着多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术的突破性发展^[339],碳酸盐岩Mg同位素地球化学研究已取得显著进展^[339-347],为利用Mg同位素研究白云岩成因奠定了理论基础^[32,36,253-254,347-348]。

利用Mg同位素研究“白云岩问题”优势显著:(1)不同碳酸盐矿物沉淀时存在显著的Mg同位素分馏^[349-351],地表各储库(碳酸盐岩、黏土矿物、海水等)的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值差异明显^[342,352-356],这为识别白云石化流体来源提供了依据;(2)基于碳酸盐矿物沉淀分馏因子的研究成果^[32,357-362],可推断常温下白云石的分馏因子及流体的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值;(3)白云石化过程中 ^{24}Mg 优先进入矿物晶格^[250,348,351,363-364],导致流体 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值沿流动方向逐渐升高,使晚期形成的白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{dol}}$ 相应增

大^[250],这一特征可用于约束流体运移路径;(4)白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值对后期成岩改造(如低级变质、热液活动)不敏感,主要保留原始白云石化过程的信息^[350];(5)白云岩镁同位素组成不具多解性,仅受白云石化过程控制^[250],例如Ning *et al.*^[254]研究不同晶体类型白云岩的Mg同位素组成后指出,它们可能形成于同一白云石化过程;(6)基于白云岩Mg同位素组成差异,已建立多个Mg同位素数值模型,包括扩散—对流—反应模型(DAR)、对流—反应模型(AF)以及瑞利分馏模型^[36,274,365],这些模型可半定量或定量示踪多种白云石化过程(如渗透回流和萨布哈)^[3,36,366],并已成功应用于解决地质时代中白云岩的成因机制和模式,如厚层白云岩、部分白云石的成因^[36,250,252]。

目前,地质样品Mg同位素测试主要借助MC-ICP-MS(高分辨率多接收器电感耦合等离子体质谱仪)^[339]。然而,在采用溶液法进行样品化学前处理及仪器测试过程中,均可能产生显著的Mg同位素质量分馏效应^[366-367]。因此,为确保Mg同位素数据的准确性,必须在化学前处理和仪器测试过程中严格控制可能引起的Mg同位素分馏效应^[338]。经过多年研究,化学流程方面取得了显著进展:其一,树脂类型的选择更加灵活,流程也得到优化。早期,研究者多采用阳离子树脂对样品进行化学纯化,例如AG50W-X12(200~400目)搭配HCl^[36,366,368-371],以及AG50W-X8(200~400目)搭配HNO₃^[369-370,372-374]等组合。这些方法流程复杂,耗时较长。后来,考虑到白云岩样品的特殊性,有研究者开始使用特效树脂进行化学前处理。如Bao *et al.*^[375]提出,使用DGA(200~400目)搭配HNO₃作为特效树脂和淋洗液,对白云岩样品进行化学前处理。这种方法不仅能进一步提高纯化效率,还能节约时间,简化流程。其二,国际标样的选择有了变化。相较于玄武岩标样BCR-2、BHVO-2等,有学者提议将JDo-1作为碳酸盐岩纯化过程的标样。由于JDo-1的岩性为白云岩,能够更好地监控白云岩样品的纯化流程^[376-382]。

近二十几年来,利用白云岩镁同位素揭示白云石化流体的性质、来源及成因机制等方面取得了丰富成果,主要体现在以下三个方面:一是开展大量不同类型白云岩镁同位素组成的测定,通过对比其差异探讨白云岩成因(图3)。例如,Lavoie *et al.*^[380]通过镁同位素分析,确定了加拿大下古生界中鞍状白云石胶结物的热液成因;Geske *et al.*^[348]通过对比现代萨

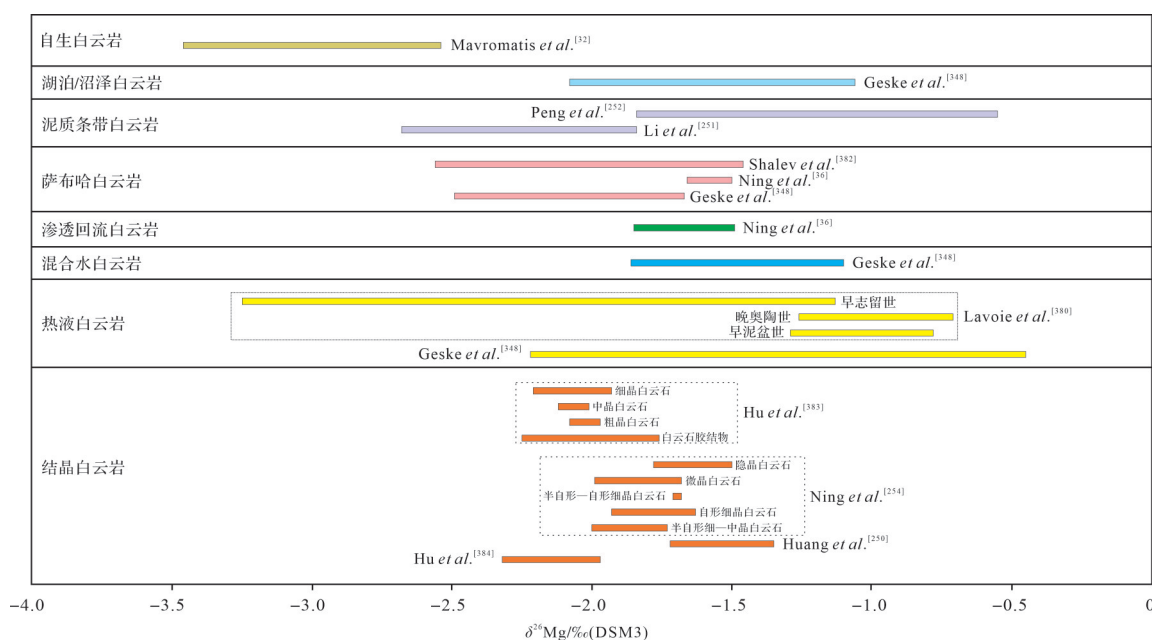


图3 不同成因类型的白云石镁同位素特征(数据来源于文献[32, 36, 250-252, 254, 348, 380, 382-384])

Fig.3 Magnesium isotope characteristics of dolomite of different genesis types
(data from references [32, 36, 250-252, 254, 348, 380, 382-384])

布哈白云岩、湖相白云岩、混合水白云岩及热液白云岩的镁同位素组成,探讨了不同沉积—成岩环境中的白云岩成因;Ning *et al.*^[254]对华北地区马家沟组白云岩开展Mg同位素研究,发现白云岩的晶形受到多种因素控制,成岩作用会改变白云岩的晶体形态,而Mg同位素值保持不变;二是通过对碳酸盐岩的镁同位素体系研究,判别白云石化流体的性质及来源,进而揭示白云岩成因。例如,Mavromatis *et al.*^[32]通过分析秘鲁深海沉积物中两种不同白云岩的Mg同位素组成,示踪白云石化流体来源;Peng *et al.*^[252]对中寒武统徐庄组碳酸盐岩的系统研究表明,该组上下两套地层中的白云石化流体分别来源于成岩流体和准共生期海水;Shalev *et al.*^[382]对比分析了卡塔尔Dohat Faishakh萨布哈体系的孔隙水和沉积物,结果表明,白云石的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值($-2.56\text{‰} \sim -1.46\text{‰}$)显著低于同期海水(-0.83‰),而孔隙水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值($-0.71\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$)则高于海水;Hu *et al.*^[383]针对塔里木盆地蓬莱坝组白云岩进行了系统的镁同位素及碳氧同位素分析,研究发现:镁同位素在早期成岩阶段具有较好的稳定性,而碳氧同位素则易受有机质降解和水体蒸发作用影响。基于这一认识,镁—碳氧同位素联合分析可有效示踪白云石重结晶过程。此外,镁同位素组成可用于解析白云石化流体来源,结合数值模拟方法可对白云岩成因进行定量约束。例如,

Huang *et al.*^[250]以华北地台中元古代雾迷山组白云岩为研究对象,利用一维扩散—对流—反应(Diffusion-Advection-Reaction, DAR)模型,模拟了同期海水以扩散方式在松散沉积物中运移时白云石Mg同位素组成的变化特征;Peng *et al.*^[252]通过对华北寒武系徐庄组白云石化灰岩的研究,建立了流动水体白云石化过程的Mg同位素地球化学模型(AF模型);Li *et al.*^[251]利用Mg同位素示踪泥质条带灰岩的白云石化过程,提出“离子交换机”模型,认为泥质层和钙质层之间 Mg^{2+} - Ca^{2+} 交换使得泥质层的白云石化得以持续发生。Ning *et al.*^[36]建立了利用Mg同位素示踪厚层白云岩成因的新方法,证明厚层白云岩是由不同类型的白云石化过程在不同时空尺度上叠加形成的,并受控于海平面的周期性波动,为研究白云石化过程提供了新的视角。高庭^[253]对湖北寒武系水井沱组白云岩风化剖面的研究表明,表生风化作用可导致显著的镁同位素分馏,这一过程主要受碳酸盐矿物溶解—再沉淀过程的动力学分馏效应控制。Ning *et al.*^[47]通过对巴西Brejo do Espinho潟湖现代白云石结壳的研究,发现部分白云石的Mg同位素组成继承了原始高Mg方解石的Mg同位素值,证明在早期成岩阶段,微生物参与的高Mg方解石向白云石转化以及白云石的直接沉淀可能同时发生。此外,Hu *et al.*^[384]通过分析青藏高原羌塘盆地白云石样品的镁—

锶—碳—氧同位素体系和微量元素组成,对白云石化过程进行数值模拟,提出白云岩镁同位素组成受流体流动速率等因素影响,进一步探讨了白云石化过程中白云石形成序列与镁同位素组成的耦合效应。

综上,当前利用镁同位素示踪白云岩成因的研究已经取得了较为丰富的成果,相关技术也趋于成熟,但仍具有广阔的发展前景。首先,随着原位分析测试技术的不断发展,其在白云岩研究中的应用具有较大可行性,有望为白云岩成因研究提供更精细的分析手段。其次,白云岩在地质历史时期广泛分布且类型多样,前人已提出了多种白云石化模式。因此,镁同位素数值模型的实际应用需要在符合实际的白云石化体系中进一步验证和完善。最后,白云岩储层是优质的储层类型之一,而白云石化作用是控制其发育的关键因素。鉴于镁同位素能够有效模拟和示踪白云石化过程,利用镁同位素研究白云岩储层的形成演化具有重要应用前景。

4.5 U-Pb 同位素

U-Pb 同位素定年技术是地质学中应用最广泛且精度最高的定年方法之一,其核心依据是铀同位素(^{238}U 和 ^{235}U)的放射性衰变过程及其最终产物铅同位素(^{206}Pb 和 ^{207}Pb)。该方法通过精确测定矿物样品中母体铀同位素与子体铅同位素的含量比,结合铅同位素比值分析,计算出矿物自形成后保持化学封闭体系的时间跨度,从而确定其地质年龄。在铀铅同位素定年技术发展初期,主要采用两种分析方法:同位素稀释技术与热电离质谱联用(ID-TIMS),以及同位素稀释结合多接收电感耦合等离子体质谱(ID-MC-ICP-MS)的测定方法。然而,碳酸盐岩矿物的 U-Pb 定年面临诸多挑战,主要包括 U 含量低、Pb 信号的放射性成因差异以及碳酸盐岩样品的复杂多期次性等^[385]。为了克服这些难点,近年来,激光原位等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术在该领域的应用获得了显著进展,尤其是借助高灵敏度的质谱仪如扇形磁场 ICP-MS(SF-ICP-MS),显著提高了低 U 含量样品的分析精度。针对样品的多期次性,研究者们提出了通过结构分析(如 CL、BSE 和 EBSD)结合激光剥蚀技术,准确定位并分析含 U 量较高的区域,以获得可靠的定年结果。这一方法不仅提高了测试的成功率,还避免了因元素分布不均而导致的年龄不确定性^[385-386]。U-Pb 同位素测年方法在白云岩成因研究

中具有重要的应用价值。通过激光原位 U-Pb 定年和同位素地球化学分析,可以精确确定白云岩的形成年龄和成因机制,为白云岩储层的预测和油气勘探提供重要的科学依据^[387]。U-Pb 同位素定年方法对多矿物/岩石样品体系的应用需满足三个基本条件:(1)样品必须为同成因同时代产物;(2)矿物结晶时捕获的初始同位素组成均一但 Pb 含量存在差异;(3)矿物形成后保持 U-Pb 体系封闭性,即仅存在放射性衰变导致的 Pb 积累,无后期 U 或 Pb 的带入或丢失^[388]。

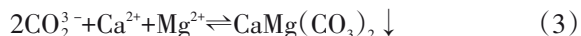
乔占峰等^[257]对塔里木盆地永安坝剖面下奥陶统蓬莱坝组白云岩进行激光 U-Pb 定年与同位素分析,发现其白云石化过程可分为三期:准同生期云化、晚奥陶世—志留纪浅埋藏云化($464 \pm 12 \text{ Ma}$ 至 $433 \pm 22 \text{ Ma}$)及泥盆纪埋藏云化($382 \pm 29 \text{ Ma}$)。研究显示,浅埋藏阶段促使准同生白云石重结晶,而埋藏阶段则形成白云石次生加大,并混入寒武系云化流体,这对 U-Pb 定年数据产生了影响。潘立银等^[258]针对四川盆地西北部中二叠统栖霞组白云岩储层开展研究,通过激光原位 U-Pb 定年技术结合碳、氧、锶同位素地球化学测试,分析了储层中孔洞和晶间孔隙的形成机制。结果显示,围岩与孔洞内第一期白云石胶结物的 U-Pb 年龄及碳、氧、锶同位素特征高度一致。这一现象表明孔洞形成早于白云石化作用,并为后期白云石胶结物的沉淀提供了必要的成岩空间。周进高等^[259]通过激光原位 U-Pb 定年技术,对鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组白云岩储层开展了成岩演化研究,识别出五个主要成岩阶段。Xiong *et al.*^[260]采用原位微区 U-Pb 定年技术对扬子板块灯影组白云岩进行年代学研究,获得陕西省马元地区灯影组白云岩的形成年龄为 $565.0 \pm 5.5 \text{ Ma}$ 。张友等^[389]研究了塔里木盆地古城地区奥陶系鹰山组三段(鹰三段)白云岩储层的成岩流体改造过程,发现其在形成过程中经历了多期成岩流体的叠加作用,表现出较强的非均质性,并通过激光原位 U-Pb 定年分析得出以下重要认识:(1)沉积基底形成于 475.35 Ma 左右,为储层提供了物质基础;(2) 470.1 Ma 左右发生第一期白云石化,使围岩细晶—中晶白云石及渗流粉砂发生云化;(3) 452.1 Ma 左右出现第二期白云石化,导致白云石晶体次生加大并形成中—粗晶结构,同时在孔洞壁发育中—粗晶白云石;(4) $\leq 448 \text{ Ma}$ 发生钙质流体充填,部分降低了储层孔隙度。研究表明,现有储

集空间主要继承早期孔隙,断裂—热液改造是孔隙调整的关键因素,而非构造—热液溶蚀作用所致。胡安平等^[390]基于四川盆地震旦系灯影组多期碳酸盐胶结物的成岩序列,采用激光原位 U-Pb 同位素定年与团簇同位素(δ_{47})温度计联合分析方法,建立了年龄—温度双参数约束的构造—埋藏史演化模型。该方法突破了传统依赖地层剥蚀量估算和构造运动期次推定的局限性。研究表明,灯影组气藏经历了三阶段演化:(1)志留纪石油初始聚集;(2)二叠纪石油二次聚集;(3)燕山—喜马拉雅期天然气持续充注与调整。这一认识为古老碳酸盐岩油气藏的成烃—成储—成藏过程提供了新的年代学与热力学约束。Ni *et al.*^[261]通过对四川盆地灯影组白云岩的激光剥蚀—电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)U-Pb 测年,确定了两类白云岩的形成年龄:第一类白云岩年龄为 637 ± 35 Ma,第二类白云岩年龄为 636 ± 15 Ma。

U-Pb 同位素定年技术在白云岩成因研究中具有重要应用潜力,但也存在一定局限性。U-Pb 同位素定年的准确性依赖于同位素系统的封闭性。若白云岩在形成后经历了开放体系下的成岩改造,如流体交代、热变质等,其地球化学信息可能发生变化,此时矿物中更多代表的是成岩流体的 U-Pb 同位素组成,导致定年结果不准确^[389]。例如,某些白云岩在后期热变质过程中,U-Pb 同位素系统可能被重置,导致测得的年龄偏年轻;埋藏型白云岩常经历多期成岩改造,典型如具“雾心亮边”结构的白云岩:“雾心”为交代成因,其 U-Pb 同位素组成受原岩性质、白云石化流体特征及水岩比控制;“亮边”属原生沉淀,主要记录白云石化流体的 U-Pb 组分。对于重结晶白云石(如环带状白云石),其 U-Pb 同位素特征反映先存白云石与后期流体的混合作用。激光原位 U-Pb 定年技术可有效约束最晚一期白云石化事件的时代,因此需要确认白云石是否经历了成岩蚀变或重结晶^[313]。

5 热力学模型计算方法

白云岩(石)的形成受热力学和动力学因素的双重约束^[391],前者决定反应能否发生,后者决定反应进行的速率。在考虑动力学因素之前,首先需要在热力学上满足白云石的形成条件。原生白云石的沉淀溶解平衡可用以下方程式表示:



通常情况下,可逆反应方向的判断可通过对比

离子积(Q)与溶度积常数(K_{sp})实现^[392]。公式(3)中的离子积与平衡常数表达式分别为:

$$Q_{\text{dol}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (4)$$

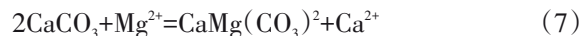
$$K_{\text{sp-dol}} = a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (a_{\text{CO}_3^{2-}})^2 \quad (5)$$

式中: $K_{\text{sp-dol}}$ 表示白云石的溶度积常数, a_i 代表平衡状态下各水合离子的活度^[393],方括号表示离子浓度。当 $K_{\text{sp-dol}} = Q_{\text{dol}}$ 时,体系处于溶解—沉淀平衡状态;当 $Q_{\text{dol}} > K_{\text{sp-dol}}$ 时,白云石发生沉淀;当 $Q_{\text{dol}} < K_{\text{sp-dol}}$ 时,白云石发生溶解。需要注意的是,即使在标准条件(25°C , 1 atm)下的过饱和溶液中,也难以沉淀出有序且具化学计量数的白云石^[7,394]。尽管前人报道的 $K_{\text{sp-dol}}$ 值存在显著差异(范围为 $10^{-16.5} \sim 10^{-19.33}$)^[17,393,395-396],但均小于现代海水的离子活度积($10^{-15.01}$)^[392]。因此,白云石对现代正常海水在热力学上是稳定的,然而现代海水中却并没有产生广泛的白云石沉淀。这一理论计算和实际观测的矛盾使学者开始考虑方解石/文石的白云石化过程^[397]以及动力学障碍,而不是上述单一的溶解—沉淀方程。

根据热力学第二定律,矿物之间的相变方向及程度可通过总熵(系统熵与环境熵之和)或吉布斯自由能(δG)进行描述,具体表达式如下:

$$\delta G = \delta H - T\delta S \quad (6)$$

式中:熵变 δS (单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 和焓变 δH (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 共同决定了反应的吉布斯自由能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 大小。当 $\delta_r G^\circ$ (吉布斯自由能变化量) > 0 时,反应不可能自动发生;当 $\delta_r G^\circ = 0$ 时,过程达到平衡;当 $\delta_r G^\circ < 0$ 时,反应自动发生(不可逆), $\delta_r G^\circ$ 值越低,说明自动反应过程越易发生,且反应越快^[398]。因此,任何白云石化路径都必须在热力学上满足 $\delta_r G^\circ < 0$ 的前提条件。在传统研究中,灰岩的白云石化过程常用以下方程表示:



然而,公式(7)只关注了 Mg^{2+} 交代 Ca^{2+} 的过程,忽略了沉积体系中 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 等离子的影响^[397]。随着微生物因素的引入,大量研究证实了生物代谢产生的碱度(即 HCO_3^-) 利于白云石沉淀^[39,49,399-403]。因此,有学者基于 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子存在的情况,提出了不同的白云石化路径,其对应的热力学参数、优势与局限性如表9所示。在任何热力学模型计算中,都应该考虑温度对 $\delta_r G^\circ$ 的调控,例如在反应 $1.89\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 0.89\text{Ca}^{2+}$ 中, δH ($26.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) $> \delta S$ ($252.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),吸热反应(δH 大于 0)需依靠显

表9 不同白云石形成过程的热力学参数、优点及局限性

Table 9 Thermodynamic parameters, advantages and limitations of different dolomitization pathways

反应式	$\delta G_r^{\circ} = \delta G_r^{\circ} \text{产物} - \delta G_r^{\circ} \text{反应物}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	δH ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	δS ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	优势及适用性	局限性	参考文献
$2\text{CO}_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-99.77~-83.89	39.9	446.4	①表征原生白云石的形成过程 ②熵增显著,利于反应自发进行	①过于简化离子体系,未考虑 SO_4^{2-} 等离子 ②未考虑流体动力学(如离子扩散)	[393,404-406]
$2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+}$	-2.15	14.8	53.54	①适合解释灰岩与富镁孔隙水的交代反应(浅埋藏白云岩化) ②二元离子交换模型便于快速计算初始反应趋势	①未考虑 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 离子对热力学平衡的影响 ②吸热特性($\delta H > 0$)叠加低温($< 50^\circ\text{C}$)导致反应速率极低	[393,407-411]
$1.89\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 0.89\text{Ca}^{2+}$	-66.94	26.4	252.59	①能准确模拟文石的白云石化过程 ②定量表征白云石化过程中岩石体积膨胀/收缩程度	①未考虑 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 离子对热力学平衡的影响 ②吸热反应需依靠显著熵增驱动,高温条件($TSS > \delta H$)更易满足 $\delta G < 0$ 的自发条件 ③忽略 SO_4^{2-} 等竞争离子对 Mg^{2+} 活度的抑制效应,高估实际反应效率	[393,406,409-411]
$1.75\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 0.75\text{Ca}^{2+}$	-146.06	-58.04	75.6	①能准确模拟方解石的白云石化过程 ②定量表征白云石化过程中岩石体积膨胀/收缩程度 ③放热特性($\delta H < 0$)支持低温环境自发反应,扩大适用温度范围	①未考虑 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 离子对热力学平衡的影响 ②忽略 SO_4^{2-} 等竞争离子对 Mg^{2+} 活度的抑制效应,高估实际反应效率	
$\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_2 = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-49.46	-151.22	90.8	①体现了流体中 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 动态变化对反应方向的调控 ②放热特性适用于高温热液系统(如热液白云岩化)	①需外部富Mg流体补给 CO_3^{2-} (非方解石溶解主导)	[393,406,409-410,412]
$3\text{CaCO}_3(s) + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s) + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(s) + \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-13.808	-140.62	101.08	①引入方解石、白云石、石膏三相平衡,整合溶液中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 等离子对白云石沉淀的影响 ②克服了传统模型仅依赖单一矿物化学计量的局限性 ③揭示了酸性环境叠加高离子比促进白云石沉淀的机制	①硫酸盐(石膏)对白云石沉淀的调控机制尚未完全阐明,缺乏硫酸盐通过微观界面反应影响白云石成核生长的直接证据 ②古代地层中白云石与石膏的共生特性与地质成因联系需进一步阐明	[496,413]

著熵增(δS 远大于 0)驱动,高温条件($T\delta S > \delta H$)更易满足 $\delta G < 0$ 的自发条件,而浅埋藏低温环境则可能抑制此类反应。需要注意的是,尽管提高反应物浓度(如 Mg^{2+})有利于促进白云石化反应的正向进行,但过高的 Mg/Ca 原子比(>9.09)可能导致菱镁矿($MgCO_3$)而非白云石的形成(图 4a)。例如, Land^[408] 的实验表明,即使在 Mg^{2+} 浓度极高的过饱和溶液中($Mg^{2+}/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 摩尔比达 0.992,相当于 $Mg^{2+}/Ca^{2+} \approx 124$),仍无法在常温条件下($25^\circ C$)成功合成有序白云石。

另外,在白云石热力学研究中,还需要考虑温压条件对白云石分解路径及稳定性的关键约束作用。例如,热力学相图分析表明^[414],当温度由 298.15 K 升高至 400 K 时,方解石、白云石与菱镁矿的沉淀趋势显著增强($\delta G < 0$);在固定 CO_2 分压条件下,温度升高促使方解石向白云石及白云石向菱镁矿的相转化趋

势增强(图 4b); Olszak-Humienik *et al.*^[415] 则通过分别计算 CO_2 平衡分压与温度的关系以及吉布斯自由能随温度的变化曲线,明确了白云石分解反应的相变临界条件。结果显示,白云石在 588.6 K 时的 CO_2 平衡压力接近大气压(1 atm),而在 1 118.9 K 时, $CaCO_3$ 的分解压力达到相同水平,说明白云石的两阶段分解过程分别受控于温度和 CO_2 分压的协同作用(图 4c,d)。

综上所述,热力学模型为白云石的形成提供了理论框架,明确了反应能否发生的热力学前提以及关键参数(如温度、压力、流体组成等)的约束条件。然而,这些模型难以完全预测实际地质环境中复杂的沉积一成岩过程,尤其是多期次流体活动、微生物作用及动力学因素对白云石形成的综合影响。因此,单一的热力学分析无法全面揭示白云岩的成因机制,需结合矿物学表征、地球化学示踪以及原位微

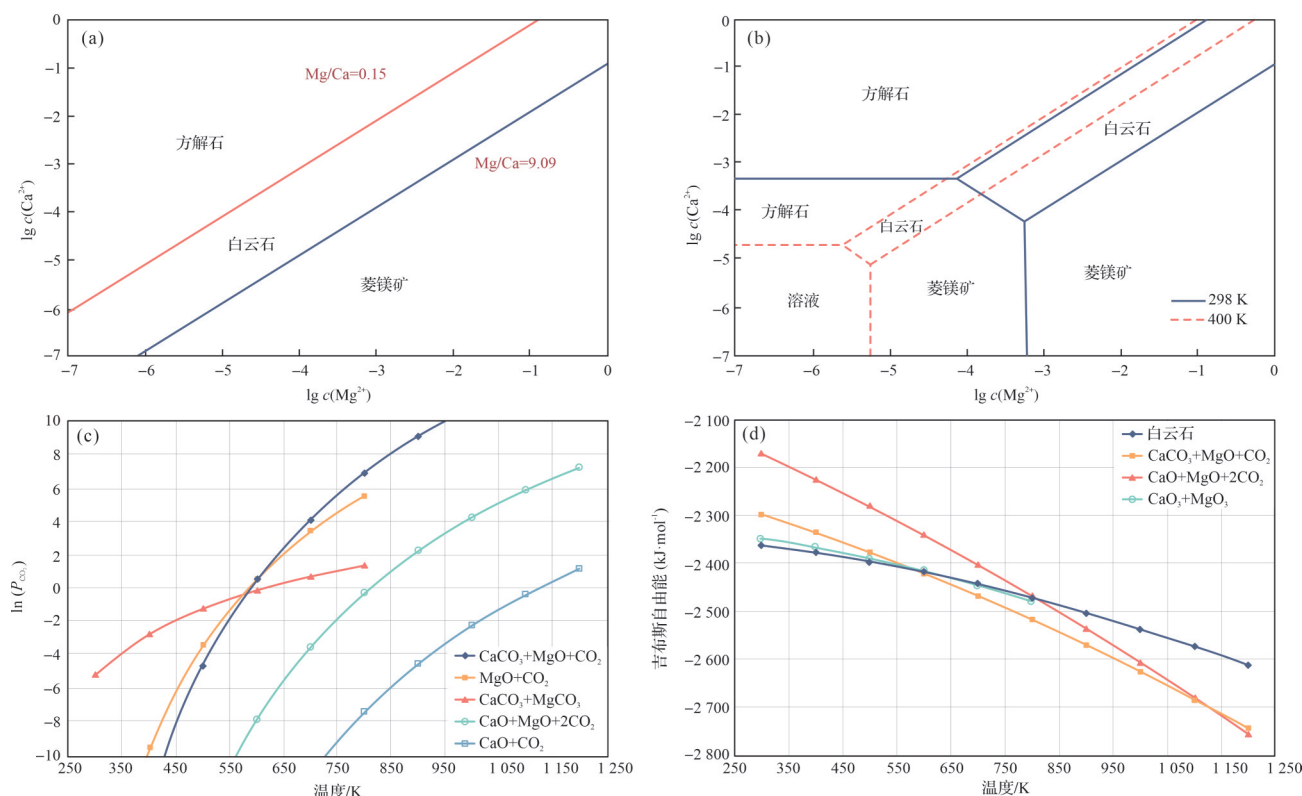


图 4 白云岩成因热力学机制图解

(a) Mg/Ca 比值对白云石生成反应的影响(据文献[414]修改); (b) 不同温度下白云石、方解石和菱镁矿沉淀溶解及相互转化热力学相图, 其中 $c(CO_3^{2-}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$, (据文献[415]修改); (c) 碳酸盐矿物热分解体系中 CO_2 分压对温度的热力学响应关系(据文献[414]修改); (d) 碳酸盐反应物吉布斯自由能随温度的变化关系(据文献[415]修改)

Fig.4 Thermodynamic mechanisms of dolomite genesis

(a) effect of Mg/Ca ratio on dolomite formation reaction (modified from reference [414]); (b) thermodynamic phase diagrams for precipitation, dissolution and interconversion of dolomite, calcite and magnesite at different temperatures, where $c(CO_3^{2-}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ (modified from reference [415]); (c) thermodynamic response of CO_2 partial pressure to temperature in the thermal decomposition system of carbonate minerals (modified from reference [414]); (d) relationship between Gibbs free energy of carbonate reactants and temperature (modified from reference [415])

区技术等多尺度方法,才能破译白云石的形成历史与流体演化过程。

6 沉积—成岩模拟方法

沉积—成岩模拟在白云石成因研究中的应用主要体现在实验模拟与数值模拟两大方向。前者通过模拟白云石形成过程中的物理化学条件,如温度、压力、流体成分等,观察白云石的结晶、溶解和再沉淀过程,从而揭示白云石的形成机制。例如,Baker *et al.*^[39]通过高温热液实验(200 ℃)模拟白云石形成过程,发现白云石化可在低溶解硫酸盐浓度(<0.004 mM)和无同期硅成岩作用条件下发生;Liu *et al.*^[18]通过无机白云石合成实验提出黏土矿物诱导白云石形成,高负电荷的黏土矿物(如伊利石和蒙脱石)能够显著促进低温原白云石的沉淀,伊利石和蒙脱石通过其表面负电荷吸附 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子,通过类似于“金属螯合”的机制使这些强水合阳离子脱水,从而降低白云石结晶的能量障碍。

近二十年来,随着 Vasconcelos *et al.*^[10-11]提出首个被学界认可的微生物诱(介)导白云石沉淀的模型,人们开始广泛关注白云石形成过程中的微生物因素,并开展了大量实验模拟研究。例如,Han *et al.*^[416]通过生物矿化实验得出 Mn^{2+} 是白云石形成的催化剂,其不仅能促进 Mg^{2+} 参与矿物成核,还能刺激细菌分泌更多胞外聚合物(EPS),从而有效降低 Mg^{2+} 的脱水能垒;Liu *et al.*^[15]通过实验表明,嗜盐菌 *Halomonas* sp. 可通过非经典结晶途径诱导形成无序白云石。实验发现无序白云石形成前会先形成无定形钙镁碳酸盐(ACMC),其化学计量接近白云石。这种细菌能显著增强 Mg^{2+} 在ACMC中的富集,并减少 Mg^{2+} 在结晶过程中的流失,促进无序白云石形成。

数值模拟技术则为白云石成因研究提供了从微观机制到宏观地质过程的多尺度定量解析工具,进而实现对沉积—成岩流体运移路径的可视化预测。例如,Jones *et al.*^[417]使用温度—盐度依赖的SUTRA(饱和—非饱和和传输)模型^[418],模拟了碳酸盐台地顶部高盐卤水在回流事件后的运移。结果表明,即使卤水生成条件停止,高密度卤水仍会持续下沉并混入海水,形成“潜伏回流”,循环时长可达原回流事件的100倍(约100万年),期间持续输送镁离子等溶解物质,显著促进白云石化作用;Xiao *et al.*^[419]通过反应—运移模型(RTM)对不同沉积环境(如卤水回流、

混合带、地热循环及断层控制的热液循环)中的白云石化过程进行了二维和三维数值模拟。结果表明,地质参数(如渗透率、反应表面积)的初始差异及非均质性对白云岩形成演化具有主控作用,而构造活动和流体化学则决定了白云岩与矿床富集的空间耦合关系。

总之,沉积—成岩模拟实验(实验模拟与数值模拟)作为连接微观机制与宏观地质现象的桥梁,在白云石成因研究中具有重要价值。然而,沉积—成岩模拟并非孤立的研究手段,而是需要综合运用各类实验方法和地质观测结果。实验模拟的结果分析以及数值模拟的参数设置,必须依赖矿物学、地球化学等测试手段获取的关键参数。因此,深入理解各类分析测试手段的原理和适用性至关重要。只有将这些方法有机结合起来,才能更全面、更准确地揭示白云石的成因。

7 结语与展望

白云岩成因作为沉积学研究领域的世纪难题,其复杂性由实际地质过程的多因素耦合作用造成,包括沉积环境、成岩过程及多期改造等。白云岩成因研究方法经历了从宏观到微观、从定性到定量的发展:早期矿物学分析技术多是对白云石矿物形态的表征,缺乏对晶体结构和微观特征的深入剖析;传统地球化学分析手段主要是对白云岩形成过程的定性解读,缺乏关键参数的定量描述。随着高分辨率原位观测手段与地球化学分析技术的创新,为白云岩成因研究提供了新的视角,能够从微观生长机制、流体性质定量等多方面刻画白云岩的沉积—成岩演化史。然而,需要注意的是,各类分析方法都存在一定的局限性,因此必须深入理解其分析解释原理和适用范围,谨慎应用。

未来研究中可重点关注的方法技术包括:(1)晶体微观结构定量分析技术,如电子背散射衍射(EBSD)与X射线能量色散谱(EDS)联用技术,将EBSD-EDS联用技术应用在白云石生长取向特征以及生长期次的识别中,可能对解读前寒武系白云石胶结物的成因有重要意义;透射电镜(TEM)与原子力显微镜(AFM)联用技术,实现从原子尺度(<1 nm)到微米尺度的晶体结构解析,观测白云石晶格缺陷与元素分布;(2)同位素示踪技术融合,协同应用传统C、O、Sr同位素与新兴Mg同位素($\delta^{26}Mg$)、团簇同

位素(δ_{47})、U-Pb定年技术,同时解析多期白云石化流体的来源、温度及动力学过程;(3)原位、微区元素分析技术,如LA-ICP-TOF-MS元素快速成像,同步辐射X射线荧光(μ -XRF)与X射线吸收近边结构(XANES)技术,原位表征白云石中微量元素(如Fe、Mn)的价态与配位环境;(4)大数据融合分析,整合全球白云岩数据库(如元素组成、同位素比值、成岩温度等),利用机器学习算法系统构建白云岩成因分类模型。

综上,白云岩成因研究方法的未来发展方向,是构建以矿物结构精细解析为基石、元素地球化学示踪为核心、同位素年代学标定为框架的成因研究技术体系。从多尺度技术协同、多源数据融合与智能模型驱动的角度出发,是白云岩成因研究的必然趋势。

参考文献(References)

- [1] McKenzie J A, Vasconcelos C. Linking the geosphere & biosphere to understand dolomite formation[J]. *Journal of Earth Science*, 2010, 21(1): 304-305.
- [2] Zheng W L, Liu D, Yang S S, et al. Transformation of protodolomite to dolomite proceeds under dry-heating conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 576: 117249.
- [3] Arvidson R S, Mackenzie F T. The dolomite problem; control of precipitation kinetics by temperature and saturation state[J]. *American Journal of Science*, 1999, 299(4): 257-288.
- [4] Cai W K, Liu J H, Zhou C H, et al. Structure, genesis and resources efficiency of dolomite: New insights and remaining enigmas [J]. *Chemical Geology*, 2021, 573: 120191.
- [5] Fairbridge R W. The dolomite question[M]//Le Blanc R J, Breeding J G. Regional aspects of carbonate deposition. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1957: 124-178.
- [6] Zhao W Z, Shen A J, Qiao Z F, et al. Genetic types and distinguished characteristics of dolomite and the origin of dolomite reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(6): 983-997.
- [7] Warren J. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(1/2/3): 1-81.
- [8] 朱光有, 李茜. 白云岩成因类型与研究方法进展[J]. *石油学报*, 2023, 44(7): 1167-1190. [Zhu Guangyou, Li Xi. Progress in genetic types and research methods of dolomite[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(7): 1167-1190.]
- [9] Meng H L, Lü Z X, Shen Z M, et al. Carbon and oxygen isotopic composition of saline lacustrine dolomite cements and its palaeoenvironmental significance: A case study of Paleogene Shahejie Formation, Bohai Sea[J]. *Minerals*, 2018, 9(1): 13.
- [10] Vasconcelos C, McKenzie J A. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil)[J]. *Journal of sedimentary Research*, 1997, 67(3): 378-390.
- [11] Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures[J]. *Nature*, 1995, 377(6546): 220-222.
- [12] 由雪莲, 孙枢, 朱井泉, 等. 微生物白云岩模式研究进展[J]. *地学前缘*, 2011, 18(4): 52-64. [You Xuelian, Sun Shu, Zhu Jingquan, et al. Progress in the study of microbial dolomite model[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(4): 52-64.]
- [13] Deng S C, Dong H L, Lü G, et al. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China[J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(3/4): 151-159.
- [14] Qiu X, Wang H M, Yao Y C, et al. High salinity facilitates dolomite precipitation mediated by *Haloferax volcanii* DS52[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 472: 197-205.
- [15] Liu D, Chen T, Dai Z Y, et al. A non-classical crystallization mechanism of microbially-induced disordered dolomite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 381: 198-209.
- [16] 王金艺, 金振奎. 微生物白云岩形成机理、识别标志及存在的问题[J]. *沉积学报*, 2022, 40(2): 350-359. [Wang Jinyi, Jin Zhenkui. Formation mechanism, identification markers, and questions regarding microbial dolomite[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(2): 350-359.]
- [17] Hardie L A. Dolomitization; a critical view of some current views[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1987, 57(1): 166-183.
- [18] Liu D, Xu Y Y, Papineau D, et al. Experimental evidence for abiotic formation of low-temperature proto-dolomite facilitated by clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 247: 83-95.
- [19] Badiozamani K. The dorag dolomitization model, application to the Middle Ordovician of Wisconsin[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1973, 43(4): 965-984.
- [20] Jiang L, Cai C F, Worden R H, et al. Multiphase dolomitization of deeply buried Cambrian petroleum reservoirs, Tarim Basin, north-west China[J]. *Sedimentology*, 2016, 63(7): 2130-2157.
- [21] Xiong L Q, Yao G S, Xiong S Y, et al. Origin of dolomite in the Middle Devonian Guanwushan Formation of the western Sichuan Basin, western China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 495: 113-126.
- [22] Davies G R, Smith L B, Jr. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1641-1690.
- [23] Garaguly I, Varga A, Raucsik B, et al. Pervasive early diagenetic dolomitization, subsequent hydrothermal alteration, and late stage hydrocarbon accumulation in a Middle Triassic carbonate sequence (Szeged Basin, SE Hungary) [J]. *Marine and Petro-*

- leum Geology, 2018, 98: 270-290.
- [24] Yamamoto K, Ottinger G, Al Zinati O, et al. Geochemical, petrographical, and petrophysical evaluations of a heterogeneous, stratiform dolomite from a Barremian oil field, offshore Abu Dhabi (United Arab Emirates)[J]. AAPG Bulletin, 2018, 102(1): 129-152.
- [25] Hsü K J, Siegenthaler C. Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem[J]. Sedimentology, 1969, 12(1/2): 11-25.
- [26] Land L S. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: The state of the art[M]//Zenger D H, Dunham J B, Ethington R L. Concepts and models of dolomitization. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1980: 87-110.
- [27] Wright V P, Tucker M. Carbonate sediments and limestones: Constituents[M]//Tucker M E, Wright P. Carbonate sedimentology. Oxford: Blackwell, 1990: 147-157.
- [28] Kang J Y, Li C Q, Dong L, et al. Early diagenetic dolomite as a potential archive of paleo-redox fluctuations in an Early Tonian marine basin?[J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2022, 96(2): 607-620.
- [29] Purser B H, Tucker M E, Zenger D H. Problems, progress and future research concerning dolomites and dolomitization[M]//Purser B, Tucker M, Zenger D. Dolomites: A volume in honour of Dolomieu. Oxford: Blackwell, 1994: 3-20.
- [30] Land L S. Environments of limestone and dolomite diagenesis: Some geochemical considerations[J]. Colorado School of Mines Quarterly, 1986, 81: 26-41.
- [31] Land L S. The origin of massive dolomite[J]. Journal of Geological Education, 1985, 33(2): 112-125.
- [32] Mavromatis V, Meister P, Oelkers E H. Using stable Mg isotopes to distinguish dolomite formation mechanisms: A case study from the Peru Margin[J]. Chemical Geology, 2014, 385: 84-91.
- [33] Ferry J M, Passey B H, Vasconcelos C, et al. Formation of dolomite at 40-80 °C in the Latemar carbonate buildup, dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry[J]. Geology, 2011, 39(6): 571-574.
- [34] Ben-Israel M, Holder R M, Nelson L L, et al. Late Paleozoic oxygenation of marine environments supported by dolomite U-Pb dating[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 2892.
- [35] Kim J, Kimura Y, Puchala B, et al. Dissolution enables dolomite crystal growth near ambient conditions[J]. Science, 2023, 382(6673): 915-920.
- [36] Ning M, Lang X G, Huang K J, et al. Towards understanding the origin of massive dolostones[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 545: 116403.
- [37] Mavromatis V, Brazier J M, Goetsch K E, et al. Effect of sulfate on the kinetic and equilibrium magnesium isotope fractionation between low Mg-calcite and fluid[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2025, 391: 69-79.
- [38] 杜谷,王坤阳,冉敬,等. 红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 625-633. [Du Gu, Wang Kunyang, Ran Jing, et al. Application of IR/SEM and other modern instruments for mineral identification[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 625-633.]
- [39] Baker P A, Kastner M. Constraints on the formation of sedimentary dolomite[J]. Science, 1981, 213(4504): 214-216.
- [40] Goldsmith J R, Graf D L. Structural and compositional variations in some natural dolomites[J]. The Journal of Geology, 1958, 66(6): 678-693.
- [41] Lippmann F. Crystal chemistry of sedimentary carbonate minerals[M]//Lippmann F. Sedimentary carbonate minerals. Berlin, Heidelberg: Springer, 1973: 5-96.
- [42] Liebermann O. Synthesis of dolomite[J]. Nature, 1967, 213(5073): 241-245.
- [43] Nash M C, Opdyke B N, Wu Z, et al. Simple X-ray diffraction techniques to identify Mg calcite, dolomite, and magnesite in tropical coralline algae and assess peak asymmetry[J]. Journal of Sedimentary Research, 2014, 83(12): 1084-1098.
- [44] Gregg J M, Bish D L, Kaczmarek S E, et al. Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review[J]. Sedimentology, 2015, 62(6): 1749-1769.
- [45] Rodriguez-Navarro C, Kudlacz K, Ruiz-Agudo E. The mechanism of thermal decomposition of dolomite: New insights from 2D-XRD and TEM analyses[J]. American Mineralogist, 2012, 97(1): 38-51.
- [46] Fang Y H, Xu H F. A new approach to quantify the ordering state of protodolomite using XRD, TEM, and Z-contrast imaging [J]. Journal of Sedimentary Research, 2019, 89(6): 537-551.
- [47] Ning M, Wang Y, McKenzie J A, et al. Dolomite formation during penecontemporaneous subaerial diagenesis: Evidence from modern dolomite crusts forming in lagoon Brejo do Espinho, Brazil[J]. Journal of the Geological Society, 2024, 181(2): jgs2023-159.
- [48] Guo P, Wen H G, Li C Z, et al. Lacustrine dolomite in deep time: What really matters in early dolomite formation and accumulation?[J]. Earth-Science Reviews, 2023, 246: 104575.
- [49] Sánchez-Román M, McKenzie J A, de Luca Rebelló Wagener A, et al. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 285(1/2): 131-139.
- [50] 胡文瑄,朱井泉,王小林,等. 塔里木盆地柯坪地区寒武系微生物白云岩特征、成因及意义[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(6): 860-869. [Hu Wenxuan, Zhu Jingquan, Wang Xiaolin, et al. Characteristics, origin and geological implications of the Cambrian microbial dolomite in Keping area, Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(6): 860-869.]
- [51] 由雪莲,孙枢,朱井泉. 塔里木盆地中上寒武统叠层石白云岩中微生物矿化组构特征及其成因意义[J]. 中国科学:地球科

- 学, 2014, 44 (8): 1777-1790. [You Xuelian, Sun Shu, Zhu Jingquan. Significance of fossilized microbes from the Cambrian stromatolites in the Tarim Basin, Northwest China[J]. Science China Earth Sciences, 2014, 44(8): 1777-1790.]
- [52] Gillhaus A, Richter D K, Götte T, et al. From tabular to rhombohedral dolomite crystals in Zechstein 2 dolostones from Scharzfeld (SW Harz/Germany): A case study with combined CL and EBSD investigations[J]. Sedimentary Geology, 2010, 228(3/4): 284-291.
- [53] Simonet Roda M, Kim D, Brasier A T, et al. Exploring electron backscatter diffraction analysis as a tool for understanding stromatolite: Quantitative description of Cretaceous lacustrine stromatolite reveals formative processes and high-resolution climatic cycles[J]. Sedimentology, 2024, 71(7): 2448-2469.
- [54] Zhang F F, Xu H F, Konishi H, et al. Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite[J]. American Mineralogist, 2012, 97 (4): 556-567.
- [55] Higgins S R, Hu X M. Self-limiting growth on dolomite: Experimental observations with in situ atomic force microscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(8): 2085-2094.
- [56] Pina C M, Pimentel C, García-Merino M. High resolution imaging of the dolomite (104) cleavage surface by atomic force microscopy[J]. Surface Science, 2010, 604(21/22): 1877-1881.
- [57] Li W, Deng M, Mo L W, et al. Alkali carbonate reaction (ACR): Investigations on mechanism of dedolomitization of dolomite in dolostones[J]. Construction and Building Materials, 2022, 351: 128942.
- [58] Qiu C R, Eng P J, Hennig C, et al. Formation and aggregation of ZrO₂ nanoparticles on muscovite (001)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(7): 3865-3874.
- [59] Reischl B, Raiteri P, Gale J D, et al. Atomistic simulation of atomic force microscopy imaging of hydration layers on calcite, dolomite, and magnesite surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(24): 14985-14992.
- [60] Saldi G D, Causserand C, Schott J, et al. Dolomite dissolution mechanisms at acidic pH: New insights from high resolution pH-stat and mixed-flow reactor experiments associated to AFM and TEM observations[J]. Chemical Geology, 2021, 584: 120521.
- [61] 李阳, 李晓光, 陈昌, 等. 碳酸盐矿物阴极发光影响因素研究: 以鄂尔多斯盆地南缘奥陶系中下统为例[J/OL]. 沉积学报. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2024.112>. [Li Yang, Li Xiaoguang, Chen Chang, et al. Factors affecting cathodoluminescence of carbonate minerals based on LA-ICP-MS analysis: A case study of the Middle and Lower Ordovician in the southern margin of the Ordos Basin[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2024.112>.]
- [62] 甯濛, 罗靖茹, 陈家乐, 等. 前寒武系海相白云石胶结物研究现状及展望[J]. 古地理论, 2025, 27 (1): 85-108. [Ning Meng, Luo Jingru, Chen Jiale, et al. Precambrian marine dolomite cements: Review and perspectives[J]. Journal of Palaeogeography, 2025, 27(1): 85-108.]
- [63] Hu Y J, Cai C F, Liu D W, et al. Formation, diagenesis and palaeoenvironmental significance of Upper Ediacaran fibrous dolomite cements[J]. Sedimentology, 2020, 67(2): 1161-1187.
- [64] Gunasekaran S, Anbalagan G. Spectroscopic study of phase transitions in dolomite mineral[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(7): 846-852.
- [65] Sun J M, Wu Z G, Cheng H F, et al. A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 117: 158-162.
- [66] Wang X L, Chou I M, Hu W X, et al. In situ observations of liquid-liquid phase separation in aqueous MgSO₄ solutions: Geological and geochemical implications[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 103: 1-10.
- [67] Wang X L, Chou I M, Hu W X, et al. Kinetic inhibition of dolomite precipitation: Insights from Raman spectroscopy of Mg²⁺-SO₄²⁻ ion pairing in MgSO₄/MgCl₂/NaCl solutions at temperatures of 25 to 200 °C[J]. Chemical Geology, 2016, 435: 10-21.
- [68] Binck J, Chariton S, Stekiel M, et al. High-pressure, high-temperature phase stability of iron-poor dolomite and the structures of dolomite-IIIc and dolomite-V[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2020, 299: 106403.
- [69] Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(9): 892-899.
- [70] 杨智谋, 周家喜, 罗开, 等. 贵州竹林沟锑锌矿床碳酸盐矿物学和矿物化学特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 2021, 37(9): 2743-2760. [Yang Zhimou, Zhou Jiaxi, Luo Kai, et al. Mineralogy and mineral chemistry of carbonates from the Zhulingou Ge-Zn deposit in Guizhou province and its geological significance [J]. Acta Petrologica Sinica, 37(9): 2743-2760.]
- [71] Fang Y H, Xu H F. Dissolved silica-catalyzed disordered dolomite precipitation[J]. American Mineralogist, 2022, 107(3): 443-452.
- [72] Xie J J, Chen T H, Xing B B, et al. The thermochemical activity of dolomite occurred in dolomite-palygorskite[J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 42-48.
- [73] Berninger U N, Saldi G D, Jordan G, et al. Assessing dolomite surface reactivity at temperatures from 40 to 120 °C by hydrothermal atomic force microscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 199: 130-142.
- [74] 张亦凡, 马怡飞, 姚奇志, 等. “白云石问题”及其实验研究[J]. 高校地质学报, 2015, 21 (3): 395-406. [Zhang Yifan, Ma Yifei, Yao Qizhi, et al. “Dolomite Problem” and experimental studies of dolomite formation[J]. Geological Journal of China Universities, 2015, 21(3): 395-406.]
- [75] Jones B, Luth R W, MacNEIL A J. Powder X-ray diffraction

- analysis of homogeneous and heterogeneous sedimentary dolostones[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2001, 71(5): 790-799.
- [76] Lumsden D N. Discrepancy between thin-section and X-ray estimates of dolomite in limestone[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1979, 49(2): 429-435.
- [77] Furman F C, Woody R E, Rasberry M A, et al. Carbonate and evaporite mineralogy of Holocene (< 1900 RCYBP) sediments at Salt Pond, San Salvador Island, Bahamas: Preliminary study [C]//*Proceedings of the Sixth Symposium on the Geology of the Bahamas*. San Salvador Island: CCFL Bahamian Field Station, 1993: 67-74.
- [78] Schlanger S O. Subsurface geology of Eniwetok atoll[M]. Washington, DC: US Government Printing Office, 1963.
- [79] Shafiq M U, Mahmud H K B, Arif M. Mineralogy and pore topology analysis during matrix acidizing of tight sandstone and dolomite formations using chelating agents[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167: 869-876.
- [80] Kaczmarek S E, Gregg J M, Bish D L, et al. Dolomite, very high-magnesium calcite, and microbes: Implications for the microbial model of dolomitization[M]//Macneil A J, Lonnee J, Wood R. Characterization and modeling of carbonates-Mountjoy symposium 1. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 2017, 109: 7-20.
- [81] Bradley W F, Burst J F, Graf D L. Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite[J]. *American Mineralogist*, 1953, 38(3/4): 207-217.
- [82] Al Disi Z A, Bontognali T R R, Sadooni F, et al. Evaluating the role of dissolved silica for dolomite formation in evaporitic environments: Insights from prolonged laboratory experiments[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 947: 174714.
- [83] Zhao Y Y, Wei X Y, Gao X, et al. A comparison of the protodolomite induced by cyanobacteria and halophilic bacteria: Implications for dolomite-inducing microbe identification[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2025, 14(1): 277-290.
- [84] Sánchez-Román M, Fernández-Remolar D, Amils R, et al. Microbial mediated formation of Fe-carbonate minerals under extreme acidic conditions[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 4767.
- [85] Liu D, Fan Q G, Papineau D, et al. Precipitation of protodolomite facilitated by sulfate-reducing bacteria: The role of capsule extracellular polymeric substances[J]. *Chemical Geology*, 2020, 533: 119415.
- [86] Pagel M, Barbin V, Blanc P, et al. Cathodoluminescence in geosciences: An introduction[M]//Pagel M, Barbin V, Blanc P, et al. *Cathodoluminescence in geosciences*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000: 1-21.
- [87] Toffolo M B, Ricci G, Chapoulie R, et al. Cathodoluminescence and laser-induced fluorescence of calcium carbonate: A review of screening methods for radiocarbon dating of ancient lime mortars[J]. *Radiocarbon*, 2020, 62(3): 545-564.
- [88] Machel H G. Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation[J]. *Geoscience Canada*, 1985, 12(4): 139-147.
- [89] Hans-Peter S, 李旭平. 变质矿物内部结构研究: 彩色阴极发光研究的地质意义[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(6): 1-14. [Hans-Peter S, Li Xuping. Internal structures of metamorphic minerals: The geological significance of cathodoluminescence studies[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2022, 41(6): 1-14.]
- [90] 黄思静. 碳酸盐矿物的阴极发光性与其Fe, Mn含量的关系[J]. *矿物岩石*, 1992, 12(4): 74-79. [Huang Sijing. Relationship between cathodoluminescence and concentration of iron and manganese in carbonate minerals[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1992, 12(4): 74-79.]
- [91] 刘洁, 皇甫红英. 碳酸盐矿物的阴极发光性与微量元素的关系[J]. *沉积与特提斯地质*, 2000, 20(3): 71-76. [Liu Jie, Huangfu Hongying. The cathodoluminescence and trace elements in carbonate minerals[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2000, 20(3): 71-76.]
- [92] 刘丽红, 黄思静, 王春连, 等. 碳酸盐岩中方解石胶结物的阴极发光环带与微量元素构成的关系: 以塔河油田奥陶系碳酸盐岩为例[J]. *海相油气地质*, 2010, 15(1): 55-60. [Liu Lihong, Huang Sijing, Wang Chunlian, et al. Cathodoluminescence zonal texture of calcite cement in carbonate rock and its relationship with trace element composition: A case of Ordovician carbonate rock of Tahe oilfield, Tarim Basin[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2010, 15(1): 55-60.]
- [93] 成晓崑, 李平平, 邹华耀, 等. 川东兴隆场地区长兴组白云岩地球化学特征及流体来源[J]. *地质学报*, 2013, 87(7): 1031-1040. [Cheng Xiaozhuan, Li Pingping, Zou Huayao, et al. Geochemical characteristics and fluid origin of the Changxing Formation dolomitic rock in the Xinglongchang area of East Sichuan Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(7): 1031-1040.]
- [94] Olanipekun B J, Azmy K. *In situ* characterization of dolomite crystals: Evaluation of dolomitization process and its effect on zoning[J]. *Sedimentology*, 2017, 64(6): 1708-1730.
- [95] 李波, 颜佳新, 薛武强, 等. 四川广元地区中二叠世斑状白云岩成因及地质意义[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2012, 37(增刊2): 136-146. [Li Bo, Yan Jiaxin, Xue Wuqiang, et al. Origin of patchy dolomite and its geological significance from Middle Permian, Guangyuan, Sichuan province[J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2012, 37(Suppl2): 136-146.]
- [96] Farmer V C. *The infrared spectra of minerals*[M]// London: Mineralogical society, 1974.
- [97] Gaffey S J. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 microns); calcite, aragonite, and dolomite[J]. *American Mineralogist*, 1986, 71(1/2): 151-162.

- [98] Borromeo L, Zimmermann U, Andò S, et al. Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(7): 983-992.
- [99] 刘昊年. 扫描电镜及能谱分析技术在油气储层研究中的应用[J]. *天然气技术与经济*, 2017, 11(3): 34-36. [Liu Haonian. Application of SEM and spectrum analysis to oil and gas reservoirs[J]. *Natural Gas Technology and Economy*, 2017, 11(3): 34-36.]
- [100] Akhtar K, Khan S A, Khan S B, et al. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization[M]//Sharma S K. *Handbook of materials characterization*. Cham: Springer, 2018: 113-145.
- [101] Al-Hashimi W S. A study of dolomitization by scanning electron microscopy[J]. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society*, 1971, 38(4): 593-606.
- [102] Olanipekun B J, Azmy K. Genesis and morphology of intracrystalline nanopores and mineral micro inclusions hosted in burial dolomite crystals: Application of Broad Ion Beam-Scanning Electron Microscope (BIB-SEM) [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 74: 1-11.
- [103] Pye K. Electron microscope analysis of zoned dolomite rhombs in the Jet Rock Formation (Lower Toarcian) of the Whitby area, U. K. [J]. *Geological Magazine*, 1985, 122(3): 279-286.
- [104] Maliva R G, Siever R. Influences of dolomite precipitation on quartz surface textures[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1990, 60(6): 820-826.
- [105] Liu S A, Liu P P, Lü Y W, et al. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for Oceanic Cu and Zn cycles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 257: 191-205.
- [106] Kessels L A, Sibley D F, Nordeng S H. Nanotopography of synthetic and natural dolomite crystals[J]. *Sedimentology*, 2000, 47(1): 173-186.
- [107] Kaczmarek S E, Sibley D F. A comparison of nanometer-scale growth and dissolution features on natural and synthetic dolomite crystals: Implications for the origin of dolomite[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2007, 77(5): 424-432.
- [108] Prior D J, Mariani E, Wheeler J. EBSD in the earth sciences: Applications, common practice, and challenges[M] Schwartz A J, Kumar M, Adams B L, et al. *Electron backscatter diffraction in materials science*. Boston: Springer, 2009: 345-360.
- [109] Mørk M B E, Moen K. Compaction microstructures in quartz grains and quartz cement in deeply buried reservoir sandstones using combined petrography and EBSD analysis[J]. *Journal of Structural Geology*, 2007, 29(11): 1843-1854.
- [110] Zhang B, Yan S Y, Gu Z D, et al. SEM/EBSD analysis of quartz cementation and compaction microstructures during diagenesis of sandstone[J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(8): 1281-1293.
- [111] Pongrac P, Jeřábek P, Stünitz H, et al. Mechanical properties and recrystallization of quartz in presence of H₂O: Combination of cracking, subgrain rotation and dissolution-precipitation processes[J]. *Journal of Structural Geology*, 2022, 160: 104630.
- [112] Jaensch S E, Lagoeiro L E, Fossen H, et al. Relation between finite strain geometry and quartz petrofabrics in a folded conglomerate in the Norwegian Caledonides[J]. *Journal of Structural Geology*, 2022, 160: 104604.
- [113] Wang J B, He Z L, Zhu D Y, et al. Petrological and geochemical characteristics of the botryoidal dolomite of Dengying Formation in the Yangtze Craton, South China: Constraints on terminal Ediacaran “dolomite seas” [J]. *Sedimentary Geology*, 2020, 406: 105722.
- [114] Zhao D F, Tan X C, Hu G, et al. Characteristics and primary mineralogy of fibrous marine dolomite cements in the end-Ediacaran Dengying Formation, South China: Implications for aragonite-dolomite seas[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 581: 110635.
- [115] Aufort J, Armstrong B I, Raiteri P, et al. Thermodynamics of magnesium binding at calcite kink sites and implications for growth inhibition[J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(21): 8961-8969.
- [116] Sharma S K. *Handbook of materials characterization*[M]. Cham: Springer, 2018.
- [117] Sigle W. Analytical transmission electron microscopy[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2005, 35(1): 239-314.
- [118] Barber D J, Reeder R J, Smith D J. A TEM microstructural study of dolomite with curved faces (saddle dolomite)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1985, 91(1): 82-92.
- [119] Paquette J, Vali H, Mountjoy E. Novel TEM approaches to imaging of microstructures in carbonates: Clues to growth mechanisms in calcite and dolomite[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(11/12): 1939-1949.
- [120] Gross L, Schuler B, Pavliček N, et al. Atomic force microscopy for molecular structure elucidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(15): 3888-3908.
- [121] Wang K, Taylor K G, Ma L. Advancing the application of atomic force microscopy (AFM) to the characterization and quantification of geological material properties[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 247: 103852.
- [122] Liu Q, Fu Y H, Qin Z H, et al. Progress in the applications of atomic force microscope (AFM) for mineralogical research[J]. *Micron*, 2023, 170: 103460.
- [123] Zhang F F, Yan C, Teng H H, et al. *In situ* AFM observations of Ca – Mg carbonate crystallization catalyzed by dissolved sulfide: Implications for sedimentary dolomite formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 105: 44-55.
- [124] Saldi G D, Voltolini M, Knauss K G. Effects of surface orientation, fluid chemistry and mechanical polishing on the variability of dolomite dissolution rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica*

- ca Acta, 2017, 206: 94-111.
- [125] 梁子珩,甯濛,文华国,等. 白云石成因中的“硫酸根之谜”: 回顾与展望[J/OL]. 沉积学报. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2024.122>. [Liang Ziheng, Ning Meng, Wen Huaguo, et al. 'Sulfate Enigma' in dolomite genesis: Review and perspectives[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2024.122>.]
- [126] Slaughter M, Hill R J. The influence of organic matter in organogenic dolomitization[J]. Journal of Sedimentary Research, 1991, 61(2): 296-303.
- [127] 赫云兰,刘波,秦善. 白云石化机理与白云岩成因问题研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),2010,46(6):1010-1020. [He Yunlan, Liu Bo, Qin Shan. Study on the dolomitization and dolostone genesis[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2010, 46(6): 1010-1020.]
- [128] 黄思静. 海相碳酸盐矿物的阴极发光性与其成岩蚀变的关系[J]. 岩相古地理,1990(4):9-15. [Huang Sijing. Cathodoluminescence and diagenetic alteration of marine carbonate minerals[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 1990(4): 9-15.]
- [129] Dix G R. Patterns of burial-and tectonically controlled dolomitization in an Upper Devonian fringing-reef complex; Leduc Formation, Peace River Arch area, Alberta, Canada[J]. Journal of Sedimentary Research, 1993, 63(4): 628-640.
- [130] 贺训云,寿建峰,沈安江,等. 白云岩地球化学特征及成因: 以鄂尔多斯盆地靖西马五段中组合为例[J]. 石油勘探与开发,2014,41(3):375-384. [He Xunyun, Shou Jianfeng, Shen Anjiang, et al. Geochemical characteristics and origin of dolomite[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3): 375-384.]
- [131] 裴森奇,王兴志,李荣容,等. 台地边缘滩相埋藏白云石化作用及其油气地质意义:论四川盆地西北部中二叠统栖霞组白云岩的成因[J]. 天然气工业,2021,41(4):22-29. [Pei Senqi, Wang Xingzhi, Li Rongrong, et al. Burial dolomitization of marginal platform bank facies and its petroleum geological implications: The genesis of Middle Permian Qixia Formation dolostones in the northwestern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(4): 22-29.]
- [132] 任影,钟大康,高崇龙,等. 川东寒武系龙王庙组白云岩地球化学特征、成因及油气意义[J]. 石油学报,2016,37(9):1102-1115. [Ren Ying, Zhong Dakang, Gao Chonglong, et al. Geochemical characteristics, genesis and hydrocarbon significance of dolomite in the Cambrian Longwangmiao Formation, eastern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(9): 1102-1115.]
- [133] 郑剑锋,沈安江,刘永福,等. 多参数综合识别塔里木盆地地下古生界白云岩成因[J]. 石油学报,2012,33(增刊2):145-153. [Zheng Jianfeng, Shen Anjiang, Liu Yongfu, et al. Multi-parameter comprehensive identification of the genesis of Lower Paleozoic dolomite in Tarim Basin, China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(Suppl2): 145-153.]
- [134] Sánchez-Román M, Romanek C S, Fernández-Remolar D C, et al. Aerobic biomineralization of Mg-rich carbonates: Implications for natural environments[J]. Chemical Geology, 2011, 281(3/4): 143-150.
- [135] 杨鹏成,杨光,陈新伟,等. 峨眉山大火成岩省对四川盆地油气储层的控制作用研究[J]. 地质科学,2022,57(1):100-114. [Yang Pengcheng, Yang Guang, Chen Xinwei, et al. The control of Emeishan Large Igneous province on oil and gas reservoir in the Sichuan Basin[J]. Chinese Journal of Geology, 2022, 57(1): 100-114.]
- [136] Rodgers K A, Easton A J, Downes C J. The chemistry of carbonate rocks of Niue Island, South Pacific[J]. The Journal of Geology, 1982, 90(6): 645-662.
- [137] Li F J, Ma X K, Lai X L. Petrography, geochemistry and genesis of dolomites in the Upper Cambrian Sanshanzi Formation of the western Ordos Basin, northern China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2022, 223: 104980.
- [138] 黄思静, Qing Hairuo, 裴昌蓉,等. 川东三叠系飞仙关组白云岩镱含量、镱同位素组成与白云石化流体[J]. 岩石学报,2006,22(8):2123-2132. [Huang Sijing, Qing Hairuo, Pei Changrong, et al. Strontium concentration, isotope composition and dolomitization fluids in the Feixianguan Formation of Triassic, eastern Sichuan of China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(8): 2123-2132.]
- [139] Baker P A, Burns S J. Occurrence and formation of dolomite in organic-rich continental margin sediments[J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(11): 1917-1930.
- [140] Denison R E, Koepnick R B, Burke W H, et al. Construction of the Mississippian, Pennsylvanian and Permian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve[J]. Chemical Geology, 1994, 112(1/2): 145-167.
- [141] Sass E, Katz A. The origin of platform dolomites; new evidence [J]. American Journal of Science, 1982, 282(8): 1184-1213.
- [142] Sass E, Bein A. Dolomites and salinity: A comparative geochemical study[M]//Shukla V, Baker P A. Sedimentology and geochemistry of dolostones. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1988: 223-233.
- [143] Land L S, Hoops G K. Sodium in carbonate sediments and rocks; a possible index to the salinity of diagenetic solutions [J]. Journal of Sedimentary Research, 1973, 43(3): 614-617.
- [144] Yang X Y, Mei Q Y, Wang X Z, et al. Indication of rare earth element characteristics to dolomite petrogenesis: A case study of the fifth member of Ordovician Majiagou Formation in the Ordos Basin, central China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 92: 1028-1040.
- [145] Chen W, Liu H Y, Lu J, et al. The formation of the ore-bearing dolomite marble from the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolia: Insights from micron-scale geochemical data [J]. Mineralium Deposita, 2020, 55(1): 131-146.
- [146] Wang L C, Hu W X, Wang X L, et al. Seawater normalized

- REE patterns of dolomites in Geshan and Panlongdong sections, China: Implications for tracing dolomitization and diagenetic fluids[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 56: 63-73.
- [147] Wang X L, Jin Z J, Hu W X, et al. Using *in situ* REE analysis to study the origin and diagenesis of dolomite of Lower Paleozoic, Tarim Basin[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2009, 52(5): 681-693.
- [148] Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, et al. Characterisation of Early Archaean chemical sediments by trace element signatures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(1): 43-60.
- [149] van Kranendonk M J, Webb G E, Kamber B S. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean[J]. *Geobiology*, 2003, 1(2): 91-108.
- [150] 李让彬, 段金宝, 潘磊, 等. 川东地区中二叠统茅口组白云岩储层成因机理及主控因素[J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(9): 1347-1357. [Li Rangbin, Duan Jinbao, Pan Lei, et al. Genetic mechanism and main controlling factors of the Middle Permian Maokou Formation dolomite reservoirs in the eastern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(9): 1347-1357.]
- [151] 冯轲, 徐胜林, 陈洪德, 等. 四川盆地西南部中二叠统白云岩成因分析: 来自锶同位素、稀土元素证据[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(5): 659-670. [Feng Ke, Xu Shenglin, Chen Hongde, et al. Genesis of the Middle Permian dolomite in the southwestern Sichuan Basin: Evidence from strontium isotope and rare earth elements[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(5): 659-670.]
- [152] 王斌, 宋金民, 刘树根, 等. 川西地区中二叠统茅口组二段白云岩类型与成因模式[J]. *石油学报*, 2024, 45(12): 1743-1760. [Wang Bin, Song Jinmin, Liu Shugen, et al. Types and genetic modes of dolomite in the member 2 of Middle Permian Maokou Formation in western Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2024, 45(12): 1743-1760.]
- [153] 周渝程, 曹红, 耿威, 等. 海底冷泉系统氧化还原环境重建方法研究进展[J]. *海洋地质前沿*, 2023, 39(10): 1-13. [Zhou Yucheng, Cao Hong, Geng Wei, et al. Research progress on reconstruction method of redox conditions in submarine seafloor cold seeps[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2023, 39(10): 1-13.]
- [154] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 1996, 79(1/2): 37-55.
- [155] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1709-1725.
- [156] Bolhar R, Kamber B S, Collerson K D. U-Th-Pb fractionation in Archaean Lower continental crust: Implications for terrestrial Pb isotope systematics[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 254(1/2): 127-145.
- [157] Bolhar R, van Kranendonk M J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates[J]. *Precambrian Research*, 2007, 155(3/4): 229-250.
- [158] Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of Late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(15): 2509-2525.
- [159] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 103-107.
- [160] Nozaki Y, Lerche D, Alibo D S, et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(23): 3983-3994.
- [161] 田永净, 马永生, 刘波, 等. 川东北元坝气田长兴组白云岩成因研究[J]. *岩石学报*, 2014, 30(9): 2766-2776. [Tian Yongjing, Ma Yongsheng, Liu Bo, et al. Dolomitization of the Upper Permian Changxing Formation in Yuanba gas field NE Sichuan Basin China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(9): 2766-2776.]
- [162] Behrens E W, Land L S. Subtidal Holocene dolomite, Baffin Bay, Texas[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1972, 42(1): 155-161.
- [163] Bennett W W, Canfield D E. Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 204: 103175.
- [164] 苏中堂, 陈洪德, 徐粉燕, 等. 鄂尔多斯盆地马家沟组白云岩地球化学特征及白云岩化机制分析[J]. *岩石学报*, 2011, 27(8): 2230-2238. [Su Zhongtang, Chen Hongde, Xu Fenyang, et al. Geochemistry and dolomitization mechanism of Majiagou dolomites in Ordovician, Ordos, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(8): 2230-2238.]
- [165] Chen J B, Algeo T J, Zhao L S, et al. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 181-202.
- [166] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3511-3524.
- [167] Della Porta G, Webb G E, McDonald I. REE patterns of microbial carbonate and cements from Sinemurian (Lower Jurassic) siliceous sponge mounds (Djebel Bou Dahar, High Atlas, Morocco)[J]. *Chemical Geology*, 2015, 400: 65-86.
- [168] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reef-al microbialites: A new shallow seawater proxy[J]. *Geochimica*

- et *Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1557-1565.
- [169] Bau M, Dulski P, Möller P. Yttrium and holmium in South Pacific seawater: Vertical distribution and possible fractionation mechanisms[J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 1995, 55(1): 1-15.
- [170] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waters[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12(1): 39-72.
- [171] Owen R M, Olivarez A M. Geochemistry of rare earth elements in Pacific hydrothermal sediments[J]. *Marine Chemistry*, 1988, 25(2): 183-196.
- [172] Bau M, Möller P, Dulski P. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(1/2): 123-131.
- [173] Feng D, Chen D F, Qi L, et al. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Alaminos Canyon, Gulf of Mexico[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(11): 1716-1724.
- [174] Feng D, Chen D F, Roberts H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(7): 1190-1198.
- [175] Bau M, Balan S, Schmidt K, et al. Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 299(3/4): 310-316.
- [176] da Silva Y J A B, do Nascimento C W A, Biondi C M, et al. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil[J]. *Geoderma*, 2017, 306: 28-39.
- [177] Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system; 1, Trace elements[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1980, 50(4): 1219-1236.
- [178] Machel H G. Fluid flow direction during dolomite formation as deduced from trace-element trends[M]//Shukla V, Baker P A. *Sedimentology and geochemistry of dolostones*. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1988: 115-125.
- [179] Machel H G. Early lithification, dolomitization, and anhydritization of Upper Devonian Nisku buildups, subsurface of Alberta, Canada[M]//Schroeder J H, Purser B H. *Reef diagenesis*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1986: 336-356.
- [180] Folk R L, Land L S. Mg/Ca ratio and salinity: Two controls over crystallization of dolomite[J]. *AAPG Bulletin*, 1975, 59(1): 60-68.
- [181] Liu J, Chen Q Z, Yang Y X, et al. Coupled redox cycling of Fe and Mn in the environment: The complex interplay of solution species with Fe- and Mn-(oxyhydr)oxide crystallization and transformation[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 232: 104105.
- [182] 白莹,李建忠,刘伟,等. 塔里木盆地西北部下寒武统白云岩特征及多重白云石化模式[J]. *石油学报*, 2021, 42(9): 1174-1191. [Bai Ying, Li Jianzhong, Liu Wei, et al. Characteristics and multiple dolomitization mode of the lower Cambrian dolomite reservoir, northwestern Tarim Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(9): 1174-1191.]
- [183] 刘建强,郑浩夫,刘波,等. 川中地区中二叠统茅口组白云岩特征及成因机理[J]. *石油学报*, 2017, 38(4): 386-398. [Liu Jianqiang, Zheng Haofu, Liu Bo, et al. Characteristics and genetic mechanism of the dolomite in the Middle Permian Maokou Formation, central Sichuan area[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(4): 386-398.]
- [184] Planavsky N, Bekker A, Rouxel O J, et al. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(22): 6387-6405.
- [185] Wen X Y, Huang C M, Tang Y, et al. Rare earth elements: A potential proxy for identifying the lacustrine sediment source and soil erosion intensity in karst areas[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(10): 1693-1702.
- [186] Denison R E, Koepnick R B, Fletcher A, et al. Criteria for the retention of original seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in ancient shelf limestones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 112(1/2): 131-143.
- [187] 胡作维,黄思静,张超,等. 碳酸盐白云化作用模式研究进展[J]. *海洋地质前沿*, 2011, 27(10): 1-13. [Hu Zuowei, Huang Sijing, Zhang Chao, et al. A review of dolomitization models of carbonates[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2011, 27(10): 1-13.]
- [188] 王利超,胡文瑄,王小林,等. 白云岩化过程中锶含量变化及锶同位素分馏特征与意义[J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(4): 464-472. [Wang Lichao, Hu Wenxuan, Wang Xiaolin, et al. Variation of Sr content and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope fractionation during dolomitization and their implications[J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(4): 464-472.]
- [189] Brand U, Azmy K, Tazawa J I, et al. Hydrothermal diagenesis of Paleozoic seamount carbonate components[J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(3/4): 173-185.
- [190] Sánchez-Román M, McKenzie J A, de Luca Rebello Wagener A, et al. Experimentally determined biomediated Sr partition coefficient for dolomite: Significance and implication for natural dolomite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 887-904.
- [191] Faison B D, Cancel C A, Lewis S N, et al. Binding of dissolved strontium by *Micrococcus luteus*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56(12): 3649-3656.
- [192] Friis A K, Davis T A, Figueira M M, et al. Influence of *Bacillus subtilis* cell walls and EDTA on calcite dissolution rates and crystal surface features[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2376-2382.
- [193] Ostrom M E. Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1961, 31

- (1): 123-129.
- [194] Ray S, Gault H R, Dodd C G. The separation of clay minerals from carbonate rocks[J]. *American Mineralogist*, 1957, 42(9/10): 681-686.
- [195] Robinson P. Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites[J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 135-146.
- [196] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 971-991.
- [197] 汤书婷, 王小明, 崔建勇, 等. 全岩样品碳酸盐矿物选择性溶解方法改进及其锶同位素比值测定[J]. *世界核地质科学*, 2015, 32(1): 51-56. [Tang Shuting, Wang Xiaoming, Cui Jianyong, et al. Method improvement of selective dissolution of carbonate minerals in whole rock samples and determination of strontium isotopic ratio[J]. *World Nuclear Geoscience*, 2015, 32(1): 51-56.]
- [198] Barber C. Major and trace element associations in limestones and dolomites[J]. *Chemical Geology*, 1974, 14(4): 273-280.
- [199] Hirst D M, Nicholls G D. Separation of the detrital and non-detrital fractions of limestones, [Part] 1 of Techniques in sedimentary geochemistry[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1958, 28(4): 468-481.
- [200] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2): 263-283.
- [201] Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F K. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3/4): 345-362.
- [202] Rongemaille E, Bayon G, Pierre C, et al. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta[J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(3/4): 196-206.
- [203] Ding W M, Nie T, Peng Y B, et al. Validating the deep time carbonate carbon isotope records: Effect of benthic flux on seafloor carbonate[J]. *Acta Geochimica*, 2021, 40(3): 271-286.
- [204] Iyi N, Sasaki T. Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 322(1): 237-245.
- [205] Lundegard P D, Land L S. Carbonate equilibria and pH buffering by organic acids: Response to changes in p_{CO_2} [J]. *Chemical Geology*, 1989, 74(3/4): 277-287.
- [206] 徐妍, 杨雪飞, 唐浩, 等. 川中地区龙王庙组花斑白云岩储层特征及成因机理[J]. *天然气地球科学*, 2023, 34(3): 402-417. [Xu Yan, Yang Xuefei, Tang Hao, et al. Reservoir characteristics and genetic mechanism of mottled dolomite of Longwangmiao Formation in central Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2023, 34(3): 402-417.]
- [207] 蒋华川, 文龙, 周刚, 等. 四川盆地东部龙王庙组白云岩稀土元素特征及成岩流体示踪[J]. *天然气地球科学*, 2023, 34(7): 1187-1202. [Jiang Huachuan, Wen Long, Zhou Gang, et al. Rare earth elements characteristics and diagenetic fluids of dolomites in the Longwangmiao Formation, eastern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2023, 34(7): 1187-1202.]
- [208] 沈安江, 胡安平, 梁峰, 等. 碳酸盐岩储层模拟与地球化学实验技术进展及应用[J]. *中国石油勘探*, 2022, 27(4): 16-29. [Shen Anjiang, Hu Anping, Liang Feng, et al. Progress and application of carbonate reservoir simulation and geochemical experiment technology[J]. *China Petroleum Exploration*, 2022, 27(4): 16-29.]
- [209] 李茜, 朱光有, 李婷婷, 等. 川中地区寒武系洗象池组白云岩 Mg 同位素特征与成因机制[J]. *石油学报*, 2022, 43(11): 1585-1603. [Li Xi, Zhu Guangyou, Li Tingting, et al. Mg isotopic characteristics and genetic mechanism of dolomite of Cambrian Xixiangchi Formation in central Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(11): 1585-1603.]
- [210] Fahad M, Abrar M, Shah K H, et al. Plasma diagnostic by optical emission spectroscopy on dolomite and cross-validation using scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy and electron probe micro-analysis[J]. *Plasma Physics Reports*, 2020, 46(3): 283-292.
- [211] Goemann K, Abersteiner A, Kamenetsky V S. Practical aspects of X-ray mapping in electron probe microanalysis of minerals[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2022, 28(Suppl. 1): 510-512.
- [212] Schiffman P, Roeske S, Botto N. Electron microprobe analysis of minerals[M]//Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Amsterdam: Elsevier, 2013: 293-306.
- [213] Yang S Y, Jiang S Y, Mao Q, et al. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2022, 43(2): 186-200.
- [214] Liu Y K, He W Y, Zhang J Y, et al. Multielement imaging reveals the diagenetic features and varied water redox conditions of a lacustrine dolomite nodule[J]. *Geofluids*, 2022, 2022(1): 9019061.
- [215] 谭茂, 吴鹏, 韩润生, 等. 会泽超大型铅锌矿床“矿石—接触带—围岩”白云石微区原位地球化学特征及其指示意义[J]. *矿物学报*, 2022, 42(3): 315-328. [Tan Mao, Wu Peng, Han Runsheng, et al. Geochemical characteristics of in-situ micro-analyzed dolomites in "ore-contact zone-wall rock" of the Huize super-large lead-zinc deposit and their indicative significances[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(3): 315-328.]
- [216] Bertin E P. Electron-probe microanalysis[M]//Bertin E P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Boston: Springer, 1975: 903-945.
- [217] Yang Z, Zhong D K, Whitaker F, et al. Syn-sedimentary hydro-

- thermal dolomites in a lacustrine rift basin: Petrographic and geochemical evidence from the Lower Cretaceous Erlian Basin, northern China[J]. *Sedimentology*, 2020, 67(1): 305-329.
- [218] Vanghi V, Borsato A, Frisia S, et al. High-resolution synchrotron X-ray fluorescence investigation of calcite coralloid speleothems: Elemental incorporation and their potential as environmental archives[J]. *Sedimentology*, 2019, 66(7): 2661-2685.
- [219] Kopp O C, Reeves D K, Rivers M L, et al. Synchrotron X-ray fluorescence analysis of zoned carbonate gangue in Mississippi Valley-type deposits (U. S. A.) [J]. *Chemical Geology*, 1990, 81(4): 337-347.
- [220] Śliwiński M G, Kitajima K, Kozdon R, et al. Secondary ion mass spectrometry bias on isotope ratios in dolomite-ankerite, part I: $\delta^{18}\text{O}$ matrix effects[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(2): 157-172.
- [221] Lin J, Liu Y S, Yang Y H, et al. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios[J]. *Solid Earth Sciences*, 2016, 1(1): 5-27.
- [222] Pan L Y, Shen A J, Zhao J X, et al. LA-ICP-MS U-Pb geochronology and clumped isotope constraints on the formation and evolution of an ancient dolomite reservoir: The Middle Permian of northwest Sichuan Basin (SW China) [J]. *Sedimentary Geology*, 2020, 407: 105728.
- [223] Lu J, Chen W, Zhang W, et al. Determination of carbon isotopes in carbonates (calcite, dolomite, magnesite, and siderite) by femtosecond laser ablation multi-collector ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(2): 278-288.
- [224] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1/2): 34-43.
- [225] Seo J H, Guillong M, Aerts M, et al. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(1/2): 35-44.
- [226] Günther D, Audétat A, Frischknecht R, et al. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(4): 263-270.
- [227] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to *in situ* U-Pb zircon geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(1/2): 47-69.
- [228] 吴石头,王亚平,许春雪. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区分析标准物质研究进展[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 503-511. [Wu Shitou, Wang Yaping, Xu Chunxue. Research progress on reference materials for *in situ* elemental analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 503-511.]
- [229] Jia H B, Duan D F, Wang J Q, et al. Revealing mineralization process of the Lehong carbonate-hosted Zn-Pb deposit: Insights from *in-situ* LA-ICP-MS analysis and fluid inclusion study of dolomite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2025, 179: 106530.
- [230] 罗涛,卿丽媛,刘金雨,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定碳酸盐矿物中元素组成[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(5): 996-1006. [Luo Tao, Qing Liyuan, Liu Jinyu, et al. Accurate determination of elemental contents in carbonate minerals with laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(5): 996-1006.]
- [231] Zhu M Y, Lu M, Zhang J M, et al. Carbon isotope chemostratigraphy and sedimentary facies evolution of the Ediacaran Doushantuo Formation in western Hubei, South China [J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 7-28.
- [232] 胡作维,黄思静,黄可可,等. 四川东部华蓥山三叠系海相碳酸盐岩对海水信息的保存性评估[J]. *中国地质*, 2010, 37(5): 1374-1382. [Hu Zuwei, Huang Sijing, Huang Keke, et al. Preservative evaluation of coeval seawater information for the Triassic marine carbonate rocks in the Huaying Mountain, eastern Sichuan[J]. *Geology in China*, 2010, 37(5): 1374-1382.]
- [233] 刘丽红,杜小弟,徐守礼,等. 四川盆地中南部寒武系白云岩特征及形成机制[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2017, 47(3): 775-784. [Liu Lihong, Du Xiaodi, Xu Shouli, et al. Characteristics and formation of the Cambrian dolomite in middle-south Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2017, 47(3): 775-784.]
- [234] Zhou X W, Cao H Y, Luo J, et al. Diagenetic fluids and multi-phase dolomitizations of Lower Paleozoic carbonate reservoirs, offshore Bohai Bay Basin, northern China[J]. *Minerals*, 2024, 15(1): 35.
- [235] Land L S. The application of stable isotopes to studies of the origin of dolomite and to problems of diagenesis of clastic sediments[M]//Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, et al. *Stable isotopes in sedimentary geology*. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1983, 10: 4.1-4.22.
- [236] 毛玲玲,伊海生,季长军,等. 柴达木盆地新生代湖相碳酸盐岩岩石学及碳氧同位素特征[J]. *地质科技通报*, 2014, 33(1): 41-48. [Mao Lingling, Yi Haisheng, Ji Changjun, et al. Petrography and carbon-oxygen isotope characteristics of the Cenozoic lacustrine carbonate rocks in Qaidam Basin[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2014, 33(1): 41-48.]
- [237] 张帅,伊海生,夏国清,等. 羌塘盆地南部布曲组含油白云岩中自生文石胶结物的鉴定及其成因探讨[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(6): 772-778. [Zhang Shuai, Yi Haisheng, Xia Guoqing, et al. Mineral and genesis study of authigenic aragonite in sucrosic dolomites from Middle Jurassic Buqu Formation in southern Qiangtang Basin, Tibet[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(6): 772-778.]
- [238] Wang J Y, Tarhan L G, Jacobson A D, et al. The evolution of the marine carbonate factory[J]. *Nature*, 2023, 615(7951):

- 265-269.
- [239] 黄思静, 张雪花, 刘丽红, 等. 碳酸盐成岩作用研究现状与前瞻[J]. 地学前缘, 2009, 16(5): 219-231. [Huang Sijing, Zhang Xuehua, Liu Lihong, et al. Progress of research on carbonate diagenesis[J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(5): 219-231.]
- [240] 黄思静. 上扬子台地晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究[J]. 地质学报, 1997, 71(1): 45-53. [Huang Sijing. A study on carbon and strontium isotopes of Late Paleozoic carbonate rocks in the Upper Yangtze Platform[J]. Acta Geologica Sinica, 1997, 71(1): 45-53.]
- [241] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 161(1/2/3): 59-88.
- [242] McArthur J M, Howarth R J, Bailey T R. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age[J]. The Journal of Geology, 2001, 109(2): 155-170.
- [243] Korte C, Kozur H W, Bruckschen P, et al. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(1): 47-62.
- [244] 黄思静, 石和, 沈立成, 等. 西藏晚白垩世锶同位素曲线的全球对比及海相地层的定年[J]. 中国科学: 地球科学, 2004, 34(4): 335-344. [Huang Sijing, Shi He, Shen Licheng, et al. Global correlation for strontium isotope curve in the Late Cretaceous of Tibet and dating marine sediments[J]. Science China Earth Sciences, 2004, 34(4): 335-344.]
- [245] Stein M, Starinsky A, Agnon A, et al. The impact of brine-rock interaction during marine evaporite formation on the isotopic Sr record in the oceans: Evidence from Mt. Sedom, Israel[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(12): 2039-2053.
- [246] 刘嘉庆, 李忠, 颜梦珂, 等. 塔里木盆地塔中地区下奥陶统白云岩的成岩流体演化: 来自团簇同位素的证据[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(1): 68-82. [Liu Jiaqing, Li Zhong, Yan Mengke, et al. Diagenetic fluid evolution of dolomite from the Lower Ordovician in Tazhong area, Tarim Basin: Clumped isotopic evidence[J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(1): 68-82.]
- [247] Chang B, Li C, Liu D, et al. Massive formation of early diagenetic dolomite in the Ediacaran ocean: Constraints on the “dolomite problem”[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(25): 14005-14014.
- [248] Lloyd M K, Ryb U, Eiler J M. Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 242: 1-20.
- [249] Lu C J, Murray S T, Klaus J, et al. Dual clumped isotopes ($\delta 47$ and $\delta 48$) reveal non-equilibrium formation of freshwater cements[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2024, 379: 145-157.
- [250] Huang K J, Shen B, Lang X G, et al. Magnesium isotopic compositions of the Mesoproterozoic dolostones: Implications for Mg isotopic systematics of marine carbonates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 164: 333-351.
- [251] Li F B, Teng F Z, Chen J T, et al. Constraining ribbon rock dolomitization by Mg isotopes: Implications for the ‘dolomite problem’[J]. Chemical Geology, 2016, 445: 208-220.
- [252] Peng Y, Shen B, Lang X G, et al. Constraining dolomitization by Mg isotopes: A case study from partially dolomitized limestones of the middle Cambrian Xuzhuang Formation, North China[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17(3): 1109-1129.
- [253] 高庭. Mg同位素的高精度测定及其在大陆风化过程中的地球化学行为[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016. [Gao Ting. High-precision measurement of Mg isotopes and their geochemical behaviors during continental weathering[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.]
- [254] Ning M, Huang K J, Lang X G, et al. Can crystal morphology indicate different generations of dolomites? Evidence from magnesium isotopes[J]. Chemical Geology, 2019, 516: 1-17.
- [255] Ning M, Yang F, Ma H R, et al. Precipitation of Marinoan cap carbonate from Mn-enriched seawater[J]. Earth-Science Reviews, 2021, 218: 103666.
- [256] 乔占峰, 张天付, 贺训云, 等. 塔里木盆地蓬莱坝组层状白云岩储层发育规律[J]. 地球科学, 2023, 48(2): 673-689. [Qiao Zhanfeng, Zhang Tianfu, He Xunyun, et al. Development and exploration direction of bedded massive dolomite reservoir of Lower Ordovician Penglaiba Formation in Tarim Basin[J]. Earth Science, 2023, 48(2): 673-689.]
- [257] 乔占峰, 张哨楠, 沈安江, 等. 基于激光U-Pb定年的埋藏白云岩形成过程: 以塔里木盆地永安坝剖面下奥陶统蓬莱坝组为例[J]. 岩石学报, 2020, 36(11): 3493-3509. [Qiao Zhanfeng, Zhang Shaonan, Shen Anjiang, et al. Laser ablated U-Pb dating-based determination of burial dolomitization process: A case study of Lower Ordovician Penglaiba Formation of Yonganba outcrop in Tarim Basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(11): 3493-3509.]
- [258] 潘立银, 郝毅, 梁峰, 等. 白云岩储层成因的激光原位U-Pb定年和同位素地球化学新证据: 以四川盆地西北部中二叠统栖霞组白云岩储层为例[J]. 石油学报, 2022, 43(2): 223-233. [Pan Liyin, Hao Yi, Liang Feng, et al. New evidence of laser in-situ U-Pb dating and isotopic geochemistry for the genesis of dolomite reservoir: A case study of dolomite reservoir from Middle Permian Qixia Formation in northwestern Sichuan Basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 43(2): 223-233.]
- [259] 周进高, 于洲, 吴东旭, 等. 基于激光U-Pb定年技术的白云岩储集层形成过程恢复: 以鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组为例[J]. 石油勘探与开发, 2022, 49(2): 285-295. [Zhou Jingao, Yu Zhou, Wu Dongxu, et al. Restoration of formation processes of dolomite reservoirs based on laser U-Pb dating: A case study of Ordovician Majiagou Formation, Ordos Basin, NW

- China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2022, 49 (2): 285-295.]
- [260] Xiong S F, Jiang S Y, Zhao J X, et al. Dating Precambrian sedimentary carbonate strata by *in situ* U-Pb isotopes of dolomite [J]. Precambrian Research, 2023, 393: 107088.
- [261] Ni Z Y, Zhao J X, Feng Y X, et al. Geochemical, isotopic, and U-Pb geochronological constraints on multiple dolomitization and petroleum charging events in Precambrian carbonate reservoirs in the Sichuan Basin, China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2024, 165: 106908.
- [262] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter[J]. Chemical Geology, 1999, 161(1/2/3): 181-198.
- [263] 邓文峰, 韦刚健, 李献华. 不纯碳酸盐碳氧同位素组成的在线分析[J]. 地球化学, 2005, 34(5): 495-500. [Deng Wenfeng, Wei Gangjian, Li Xianhua. Online analysis of carbon and oxygen isotopic compositions of impure carbonate[J]. Geochimica, 2005, 34(5): 495-500.]
- [264] Machel H G. Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal[M]//Braithwaite C J R, Rizzi G, Darke G. The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs. London: Geological Society Special Publication, 2004: 7-63.
- [265] Elsenheimer D, Valley J W. Submillimeter scale zonation of $\delta^{18}\text{O}$ in quartz and feldspar, Isle of Skye, Scotland[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(15): 3669-3676.
- [266] 蒋少涌, 陈唯, 赵葵东, 等. 基于LA-(MC)-ICP-MS的矿物原位微区同位素分析技术及其应用[J]. 质谱学报, 2021, 42(5): 623-640. [Jiang Shaoyong, Chen Wei, Zhao Kuidong, et al. In situ micro-analysis of isotopic compositions of solid minerals using LA-(MC)-ICP-MS methods and their applications[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(5): 623-640.]
- [267] Ying Y C, Chen W, Simonetti A, et al. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite: Constraints from in situ trace element and C-Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 280: 340-359.
- [268] Chen W, Lu J, Jiang S Y, et al. In situ carbon isotope analysis by laser ablation MC-ICP-MS[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(24): 13415-13421.
- [269] Franchi I A, Wright I P, Gibson E K, et al. The laser microprobe: A technique for extracting carbon, nitrogen, and oxygen from solid samples for isotopic measurements[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B4): 514-524.
- [270] Dickson J A D, Smalley P C, Råheim A, et al. Intracrystalline carbon and oxygen isotope variations in calcite revealed by laser microsampling[J]. Geology, 1990, 18(9): 809-811.
- [271] Powell M D, Kyser T K. Analysis of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in calcite, dolomite, rhodochrosite and siderite using a laser extraction system[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 1991, 94(1): 55-66.
- [272] Smalley P C, Maile C N, Coleman M L, et al. LASSIE (laser ablation sampler for stable isotope extraction) applied to carbonate minerals[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 1992, 101(1/2): 43-52.
- [273] 强子同, 马德岩, 顾大镛, 等. 激光显微取样稳定同位素分析[J]. 天然气工业, 1996, 16(6): 86-89. [Qiang Zitong, Ma Dayan, Gu Dayong, et al. Stable isotope analysis by laser micro-sampling[J]. Natural Gas Industry, 1996, 16(6): 86-89.]
- [274] 何道清. 碳酸盐岩碳、氧同位素分析激光显微取样技术[J]. 西南石油学院学报, 2003, 25(1): 12-15. [He Daoqing. The laser micro-sampling technique for analysis of C and O isotope in carbonate[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 2003, 25(1): 12-15.]
- [275] 伊海生, 陈志勇, 季长军, 等. 羌塘盆地南部地区布曲组砂糖状白云岩埋藏成因的新证据[J]. 岩石学报, 2014, 30(3): 737-746. [Yi Haisheng, Chen Zhiyong, Ji Changjun, et al. New evidence for deep burial origin of sucrosic dolomites from Middle Jurassic Buqu Formation in southern Qiangtang Basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(3): 737-746.]
- [276] 罗平, 苏立萍, 罗忠, 等. 激光显微取样技术在川东北飞仙关组鲕粒白云岩碳氧同位素特征研究中的应用[J]. 地球化学, 2006, 35(3): 325-330. [Luo Ping, Su Liping, Luo Zhong, et al. Application of laser micro-sampling technique to analysis of C and O isotopes of oolitic dolomites in Feixianguan Formation, northeast Sichuan[J]. Geochimica, 2006, 35(3): 325-330.]
- [277] Arthur M A, Dean W E, Schlanger S O. Variations in the global carbon cycle during the Cretaceous related to climate, volcanism, and changes in atmospheric CO_2 [M]//Sundquist E T, Broecker W S. The carbon cycle and atmospheric CO_2 : Natural variations Archean to present. Washington: American Geophysical Union, 1985: 504-529.
- [278] Keith M L, Weber J N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(10/11): 1787-1816.
- [279] Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, et al. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time[J]. Geology, 1982, 10(10): 516-519.
- [280] Holser W T. Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during Phanerozoic time[M]//Holland H D, Trendall A F. Patterns of change in earth evolution: Report of the Dahlem workshop Berlin 1983, May 1-6. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984: 123-143.
- [281] Popp B N, Podosek F A, Brannon J C, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in Permo-Carboniferous sea water from the analyses of well-preserved brachiopod shells[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(7): 1321-1328.
- [282] Veizer J, Fritz P, Jones B. Geochemistry of brachiopods: Oxy-

- gen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(8): 1679-1696.
- [283] 黄思静. 上扬子二叠系—三叠系初海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物绝灭事件[J]. *地球化学*, 1994, 23(1): 60-68. [Huang Sijing. Carbon isotopes of Permian and Permian-Triassic Boundary in Upper Yangtze Platform and the mass extinction[J]. *Geochimica*, 1994, 23(1): 60-68.]
- [284] 吴素娟, 黄思静, 孙治雷, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组砂岩中的白云石胶结物及形成机制[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 32(6): 569-575. [Wu Sujuan, Huang Sijing, Sun Zhilei, et al. Dolomite cement and its formation mechanism in the Triassic Yanchang sandstone, Ordos Basin, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2005, 32(6): 569-575.]
- [285] 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐岩成岩作用和白云岩成因的研究现状和存在问题[J]. *地球科学进展*, 2007, 22(5): 495-503. [Huang Sijing, Qing Hairuo, Hu Zuowei, et al. The diagenesis and dolomitization of the Feixianguan carbonates of Triassic in NE Sichuan Basin: An overview[J]. *Advances in Earth Science*, 2007, 22(5): 495-503.]
- [286] 胡作维. 川东北地区三叠系飞仙关组白云岩的形成机制研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010. [Hu Zuowei. Dolomitization of the Triassic Feixianguan Formation, northeastern Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010.]
- [287] Murray R C. Origin of porosity in carbonate rocks[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1960, 30(1): 59-84.
- [288] 文华国, 周刚, 郑荣才, 等. 四川盆地开江—梁平台棚东侧长兴组礁白云岩沉积—成岩—成藏系统[J]. *岩石学报*, 2017, 33(4): 1115-1134. [Wen Huaguo, Zhou Gang, Zheng Rongcai, et al. The sedimentation-diagenesis-reservoir formation system of reef dolomites from Changxing Formation in the eastern of Kaijiang-Liangping platform-shelf, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(4): 1115-1134.]
- [289] 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用: 金属活化热液成矿作用及找矿[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985: 267. [Zhang Ligang. Application of stable isotopes in geological sciences: Metal activation hydrothermal mineralization and prospecting[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1985: 267.]
- [290] Allan J R, Wiggins W D. Dolomite reservoirs: Geochemical techniques for evaluating origin and distribution[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1996, 14(3/4): 262-263.
- [291] Wang G W, Hao F, Li P P, et al. Use of rare earth element geochemistry to constrain the source of dolomitizing fluid for dolomitization of the Lower Triassic Feixianguan Formation, Jian-nan area, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 138: 282-291.
- [292] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1947: 562-581.
- [293] Northrop D A, Clayton R N. Oxygen-isotope fractionations in systems containing dolomite[J]. *The Journal of Geology*, 1966, 74(2): 174-196.
- [294] Sheppard S M F, Schwarcz H P. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1970, 26(3): 161-198.
- [295] Vasconcelos C, McKenzie J A, Warthmann R, et al. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments[J]. *Geology*, 2005, 33(4): 317-320.
- [296] Carmichael I S E, Nicholls J, Smith A L. Silica activity in igneous rocks[J]. *American Mineralogist*, 1970, 55(1/2): 246-263.
- [297] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 51(12): 5547-5558.
- [298] Hamza M S, Epstein S. Oxygen isotopic fractionation between oxygen of different sites in hydroxyl-bearing silicate minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(2): 173-182.
- [299] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 316. [Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000: 316.]
- [300] Urey H C, Epstein S, McKinney C, et al. Method for measurement of paleotemperatures[J]. *GSA Bulletin*, 1948, 59(12): 1359-1360.
- [301] Urey H C, Lowenstam H A, Epstein S, et al. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States[J]. *GSA Bulletin*, 1951, 62(4): 399-416.
- [302] Milliken K L, Land L S, Loucks R G. History of burial diagenesis determined from isotopic geochemistry, Frio Formation, Brazoria County, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 1981, 65(8): 1397-1413.
- [303] Kelley D S, Karson J A, Früh-Green G L, et al. A serpentinite-hosted ecosystem: The lost city hydrothermal field[J]. *Science*, 2005, 307(5714): 1428-1434.
- [304] Clayton R N, Friedman I, Graf D L, et al. The origin of saline formation waters: 1. Isotopic composition[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1966, 71(16): 3869-3882.
- [305] Emiliani C, Edwards G. Tertiary ocean bottom temperatures [J]. *Nature*, 1953, 171(4359): 887-888.
- [306] Miller K G, Katz M E. Oligocene to Miocene benthic foraminiferal and abyssal circulation changes in the North Atlantic[J]. *Micropaleontology*, 1987, 33(2): 97-149.
- [307] Dix G R, Sharma S, Al-Aasm I S, et al. Hydrothermal dolomite in the timiskaming outlier, central Canadian shield: Proxy for Late Ordovician tectonic activity[J]. *American Journal of Science*, 2010, 310(5): 405-423.
- [308] Qing H, Bosence D W J, Rose E P F. Dolomitization by pene-

- saline sea water in Early Jurassic peritidal platform carbonates, Gibraltar, western Mediterranean[J]. *Sedimentology*, 2001, 48 (1): 153-163.
- [309] Zhou L, Wang G W, Zhang Y, et al. Characteristics and origin of Lower Triassic Feixianguan Formation dolostones on the west side of Kaijiang-Liangping Trough, northeastern Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 147: 105956.
- [310] 郑荣才,耿威,郑超,等. 川东北地区飞仙关组优质白云岩储层的成因[J]. *石油学报*, 2008, 29(6): 815-821. [Zheng Rongcai, Geng Wei, Zheng Chao, et al. Genesis of dolomite reservoir of Feixianguan Formation in Lower Triassic of northeast Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2008, 29(6): 815-821.]
- [311] 郑荣才,胡忠贵,冯青平,等. 川东北地区长兴组白云岩储层的成因研究[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(4): 78-84. [Zheng Rongcai, Hu Zhonggui, Feng Qingping, et al. Genesis of dolomite reservoir of the Changxing Formation of Upper Permian, northeast Sichuan Basin[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2007, 27(4): 78-84.]
- [312] 郑荣才,文华国,郑超,等. 川东北普光气田下三叠统飞仙关组白云岩成因:来自岩石结构与Sr同位素和Sr含量的证据[J]. *岩石学报*, 2009, 25(10): 2459-2468. [Zheng Rongcai, Wen Huaguo, Zheng Chao, et al. Genesis of dolomite of the Feixianguan Formation Lower Triassic in the NE Sichuan Basin; evidences from rock structure and strontium content and isotopic composition[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(10): 2459-2468.]
- [313] Rotenberg E, Davis D W, Amelin Y, et al. Determination of the decay-constant of ^{87}Rb by laboratory accumulation of ^{87}Sr [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 85: 41-57.
- [314] Geske A, Zorlu J, Richter D K, et al. 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*, 2012, 332-333: 45-64.
- [315] Lazar B, Halicz L, Karasiński J, et al. Mg isotopes as monitors of water sources and dolomitization process in Late Miocene lacustrine bodies of the eastern Mediterranean margins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2025, 394: 164-181.
- [316] Paytan A, Griffith E M, Eisenhauer A, et al. A 35-million-year record of seawater stable Sr isotopes reveals a fluctuating global carbon cycle[J]. *Science*, 2021, 371(6536): 1346-1350.
- [317] Vollstaedt H, Eisenhauer A, Wallmann K, et al. The Phanerozoic $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 249-265.
- [318] Wang J Y, Jacobson A D, Sageman B B, et al. Stable Ca and Sr isotopes support volcanically triggered biocalcification crisis during Oceanic Anoxic Event 1a[J]. *Geology*, 2021, 49(5): 515-519.
- [319] Veizer J, Compston W. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(9): 1461-1484.
- [320] McArthur J M, Burnett J, Hancock J M. Strontium isotopes at K/T boundary[J]. *Nature*, 1992, 355(6355): 28-28.
- [321] Jacobsen S B, Kaufman A J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/2/3): 37-57.
- [322] Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1968, 5: 361-376.
- [323] Eiler J M. "Clumped-isotope" geochemistry: The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3/4): 309-327.
- [324] Eiler J M, Schauble E. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth's atmosphere[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4767-4777.
- [325] Wang Z R, Schauble E A, Eiler J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4779-4797.
- [326] Huntington K W, Lechler A R. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics[J]. *Tectonophysics*, 2015, 647-648: 1-20.
- [327] Kim S T, O'Neil J R, Hillaire-Marcel C, et al. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg^{2+} concentration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(19): 4704-4715.
- [328] Eiler J M. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(25/26): 3575-3588.
- [329] Gasparini M, Morad D, Mangel X, et al. Dolomite recrystallization revealed by $\delta_{47}\text{U-Pb}$ thermochronometry in the Upper Jurassic Arab Formation, United Arab Emirates[J]. *Geology*, 2023, 51(5): 471-475.
- [330] Came R E, Azmy K, Tripathi A, et al. Comparison of clumped isotope signatures of dolomite cements to fluid inclusion thermometry in the temperature range of 73-176°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 199: 31-47.
- [331] Isabel Millán M, Machel H, Bernasconi S M. Constraining temperatures of formation and composition of dolomitizing fluids in the Upper Devonian Nisku Formation (Alberta, Canada) with clumped isotopes[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2016, 86(2): 107-112.
- [332] Swart P K, Lu C J, Moore E W, et al. A calibration equation between δ_{48} values of carbonate and temperature[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2021, 35(17): e9147.
- [333] 李世恩,关平. 湖相碳酸盐碳、氧同位素与团簇同位素的研究进展[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2023, 59(6): 1052-1068. [Li Shien, Guan Ping. Advances in carbon and oxygen

- isotopes and clumped isotope of lacustrine carbonates[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2023, 59(6): 1052-1068.]
- [334] Lu C J, Zou H Y, Wang G W, et al. Clumped isotopes of paired dolomite and calcite constraining alteration histories of ancient carbonate successions[J]. *Chemical Geology*, 2023, 617: 121264.
- [335] Chang B, Defliese W F, Li C, et al. Effects of different constants and standards on the reproducibility of carbonate clumped isotope (δ_{47}) measurements: Insights from a long-term dataset[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(8): e8678.
- [336] Lu C J, Koeshidayatullah A, Li F, et al. A clumped isotope diagenetic framework for the Ediacaran dolomites: Insights to fabric - specific geochemical variabilities[J]. *Sedimentology*, 2024, 71(2): 546-572.
- [337] Guo Y R, Kong K, Liu X, et al. Fluid-mediated exchange reaction induces clumped isotope resetting: Insights from aragonite dolomitization experiments[J]. *Chemical Geology*, 2024, 653: 122036.
- [338] 甯濛, 黄康俊, 沈冰. 镁同位素在“白云岩问题”研究中的应用及进展[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 3690-3708. [Ning Meng, Huang Kangjun, Shen Bing. Applications and advances of the magnesium isotope on the 'dolomite problem'[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(12): 3690-3708.]
- [339] Galy A, Belshaw N S, Halicz L, et al. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208(1/2/3): 89-98.
- [340] Young E D, Galy A. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 197-230.
- [341] Carder E A, Galy A, McKenzie J A, et al. Magnesium isotopes in bacterial dolomites: A novel approach to the dolomite problem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 2005, 69(10): A213.
- [342] Tipper E, Galy A, Gaillardet J, et al. The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 250(1/2): 241-253.
- [343] 葛璐, 蒋少涌. 镁同位素地球化学研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 367-374. [Ge Lu, Jiang Shaoyong. Recent advances in research on magnesium isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 367-374.]
- [344] 柯珊, 刘盛遨, 李王晔, 等. 镁同位素地球化学研究新进展及其应用[J]. *岩石学报*, 2011, 27(2): 383-397. [Ke Shan, Liu Sheng'ao, Li Wangye, et al. Advances and application in magnesium isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(2): 383-397.]
- [345] 董爱国, 韩贵琳. 镁同位素体系在河流中的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2017, 32(8): 800-809. [Dong Aiguo, Han Guilin. A review of magnesium isotope system in rivers[J]. *Advances in Earth Science*, 2017, 32(8): 800-809.]
- [346] Teng F Z. Magnesium isotope geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 219-287.
- [347] Azmy K, Lavoie D, Wang Z R, et al. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: Implications for the origin of dolomites and limestones[J]. *Chemical Geology*, 2013, 356: 64-75.
- [348] Geske A, Goldstein R H, Mavromatis V, et al. The magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signature of dolomites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 149: 131-151.
- [349] Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, et al. Mg isotopic composition of carbonate: Insight from speleothem formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201(1): 105-115.
- [350] Wimpenny J, Burton K W, James R H, et al. The behaviour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 304(1/2): 260-269.
- [351] Fantle M S, Higgins J. 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*, 2014, 142: 458-481.
- [352] Higgins J A, Schrag D P. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 5039-5053.
- [353] Higgins J A, Schrag D P. The Mg isotopic composition of Cenozoic seawater: Evidence for a link between Mg-clays, seawater Mg/Ca, and climate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 416: 73-81.
- [354] Li W Y, Teng F Z, Ke S, et al. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6867-6884.
- [355] Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, et al. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: An excellent geo-standard for Mg isotope analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(19): 2828-2836.
- [356] Wimpenny J, Colla C A, Yin Q Z, et al. Investigating the behaviour of Mg isotopes during the formation of clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 178-194.
- [357] Schauble E A. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 844-869.
- [358] Li W Q, Chakraborty S, Beard B L, et al. Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 333-334: 304-316.
- [359] Saulnier S, Rollion-Bard C, Vigier N, et al. Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study

- [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 91: 75-91.
- [360] Saenger C, Wang Z R. Magnesium isotope fractionation in biogenic and abiogenic carbonates: Implications for paleoenvironmental proxies[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 90: 1-21.
- [361] Pinilla C, Blanchard M, Balan E, et al. Equilibrium magnesium isotope fractionation between aqueous Mg^{2+} and carbonate minerals: Insights from path integral molecular dynamics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 163: 126-139.
- [362] Wang W Z, Qin T, Zhou C, et al. Concentration effect on equilibrium fractionation of Mg-Ca isotopes in carbonate minerals: Insights from first-principles calculations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208: 185-197.
- [363] Blättler C L, Miller N R, Higgins J A. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 419: 32-42.
- [364] Yang K F, Fan H R, Pirajno F, et al. Magnesium isotope fractionation in differentiation of mafic-alkaline-carbonatitic magma and Fe-P-REE-rich melt at Bayan Obo, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 157: 105466.
- [365] 夏攀, 甯濛, 文华国, 等. 镁同位素示踪碳酸盐岩沉积—成岩过程: 对恢复深时海水镁同位素组成的启示[J]. *沉积学报*, 2021, 39(6): 1546-1564. [Xia Pan, Ning Meng, Wen Huaguo, et al. Tracing carbonate deposition-diagenesis process using magnesium isotopes: Implications for reconstructing deep-time seawater magnesium isotopic composition[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021, 39(6): 1546-1564.]
- [366] Chang V T C, Makishima A, Belshaw N S, et al. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(4): 296-301.
- [367] Teng F Z, Wadhwa M, Helz R T. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261(1/2): 84-92.
- [368] Galy A, Yoffe O, Janney P E, et al. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(11): 1352-1356.
- [369] Bolou-Bi E B, Vigier N, Brenot A, et al. Magnesium isotope compositions of natural reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33(1): 95-109.
- [370] Huang F, Glessner J, Ianno A, et al. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(1/2): 15-23.
- [371] Immenhauser A, Buhl D, Richter D, et al. Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave: Field study and experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(15): 4346-4364.
- [372] Teng F Z, Li W Y, Ke S, et al. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 4150-4166.
- [373] Yang W, Teng F Z, Zhang H F. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(3/4): 475-482.
- [374] Liu S A, Teng F Z, He Y S, et al. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: Implication for Mg isotopic composition of the continental crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(3/4): 646-654.
- [375] Bao Z A, Zong C L, Chen K Y, et al. Chromatographic purification of Ca and Mg from biological and geological samples for isotope analysis by MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 448: 116268.
- [376] Wombacher F, Eisenhauer A, Heuser A, et al. Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(5): 627-636.
- [377] Wombacher F, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(19): 5797-5818.
- [378] Pearce C R, Saldi G D, Schott J, et al. Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium: Evidence from Mg isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 92: 170-183.
- [379] Beinlich A, Mavromatis V, Austrheim H, et al. Inter-mineral Mg isotope fractionation during hydrothermal ultramafic rock alteration: Implications for the global Mg-cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 392: 166-176.
- [380] Lavoie D, Jackson S, Girard I. Magnesium isotopes in high-temperature saddle dolomite cements in the Lower Paleozoic of Canada[J]. *Sedimentary Geology*, 2014, 305: 58-68.
- [381] Shalev N, Farkaš J, Fietzke J, et al. Mg isotope interlaboratory comparison of reference materials from earth-surface low-temperature environments[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(2): 205-221.
- [382] Shalev N, Bontognali T R R, Vance D. Sabkha dolomite as an archive for the magnesium isotope composition of seawater[J]. *Geology*, 2021, 49(3): 253-257.
- [383] Hu Z Y, Hu W X, Liu C, et al. Conservative behavior of Mg isotopes in massive dolostones: From diagenesis to hydrothermal reworking[J]. *Sedimentary Geology*, 2019, 381: 65-75.
- [384] Hu Z Y, Li W Q, Hohl S V, et al. Evaporite sequences as archives for Mg isotope compositions of seawater: Evidence from a tethys marginal shelf basin in the Anisian[J]. *Chemical Geology*, 2024, 668: 122346.
- [385] 沈安江, 胡安平, 程婷, 等. 激光原位 U-Pb 同位素定年技术及其在碳酸盐岩成岩—孔隙演化中的应用[J]. *石油勘探与开*

- 发, 2019, 46(6): 1062-1074. [Shen Anjiang, Hu Anping, Cheng Ting, et al. Laser ablation in situ U-Pb dating and its application to diagenesis-porosity evolution of carbonate reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(6): 1062-1074.]
- [386] Drost K, Chew D, Petrus J A, et al. An image mapping approach to U-Pb LA-ICP-MS carbonate dating and applications to direct dating of carbonate sedimentation[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(12): 4631-4648.
- [387] Godeau N, Deschamps P, Guihou A, et al. U-Pb dating of calcite cement and diagenetic history in microporous carbonate reservoirs: Case of the Urgonian Limestone, France[J]. *Geology*, 2018, 46(3): 247-250.
- [388] Kaurova O K, Ovchinnikova G V, Gorokhov I M. U-Th-Pb systematics of Precambrian carbonate rocks: Dating of the formation and transformation of carbonate sediments[J]. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2010, 18(3): 252-268.
- [389] 张友, 李强, 朱可丹, 等. 基于激光原位 U-Pb 定年和元素面扫描的白云岩储层关键成岩期次定量研究: 以塔东古城地区鹰山组为例[J]. *中国石油勘探*, 2022, 27(4): 181-194. [Zhang You, Li Qiang, Zhu Kedan, et al. Quantitative study on key diagenetic periods of dolomite reservoir based on laser in-situ U-Pb dating and element area scanning: A case study of the Ordovician Yingshan Formation in Gucheng area, eastern Tarim Basin[J]. *China Petroleum Exploration*, 2022, 27(4): 181-194.]
- [390] 胡安平, 沈安江, 陈亚娜, 等. 基于 U-Pb 同位素年龄和团簇同位素(δ_{47})温度约束的四川盆地震旦系灯影组构造—埋藏史重建[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(5): 896-905. [Hu Anping, Shen Anjiang, Chen Yana, et al. Reconstruction of tectonic-burial evolution history of Sinian Dengying Formation in Sichuan Basin based on the constraints of in-situ laser ablation U-Pb date and clumped isotopic thermometer(δ_{47}) [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(5): 896-905.]
- [391] 李茜, 胡安平, 沈安江, 等. 白云岩的成因、储集空间及实验技术研究新进展[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(5): 1456-1482. [Li Xi, Hu Anping, Shen Anjiang, et al. Recent advances in the study of the origin and reservoir space of dolomites and emerging experimental techniques[J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(5): 1456-1482.]
- [392] 陈永权, 周新源, 杨文静. 白云石形成过程中的热力学与动力学基础及白云岩形成环境划分[J]. *海相油气地质*, 2009, 14(1): 21-25. [Chen Yongquan, Zhou Xinyuan, Yang Wenjing. Thermodynamic and kinetic principle in dolomitization process and the division of dolomitization diagenetic environment[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(1): 21-25.]
- [393] Bénézech P, Berninger U N, Bovet N, et al. Experimental determination of the solubility product of dolomite at 50-253 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 224: 262-275.
- [394] Cheng J R, Meng X Q, Zhang E L, et al. An Early Holocene primary dolomite layer of abiotic origin in Lake Sayram, central Asia[J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(23): e2021GL096309.
- [395] Hsu K J. Solubility of dolomite and composition of Florida ground waters[J]. *Journal of Hydrology*, 1963, 1(4): 288-310.
- [396] Sherman L A, Barak P. Solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca-Mg-HCO₃/CO₃ solutions at 25°C and 0.1 MPa carbon dioxide[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(6): 1959-1968.
- [397] Chen C, Zhong H T, Wang X Y, et al. Thermodynamic and kinetic studies of dolomite formation: A review[J]. *Minerals*, 2023, 13(12): 1479.
- [398] 陈圆圆, 于炳松. 碳酸盐岩溶解—沉淀热力学模型及其在塔北地区的应用[J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 219-230. [Chen Yuanyuan, Yu Bingsong. Dissolution-precipitation thermodynamic models of carbonate rock and the application in the northern part of Tarim Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 219-230.]
- [399] Compton J S. Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite[J]. *Geology*, 1988, 16(4): 318-321.
- [400] Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232(2/3/4): 362-407.
- [401] Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, et al. Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis[J]. *Science*, 2001, 293(5529): 484-487.
- [402] Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps [J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3/4): 443-467.
- [403] Ritger S, Carson B, Suess E. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1987, 98(2): 147-156.
- [404] Hemingway B S, Robie R A. Enthalpy and Gibbs energy of formation of dolomite, CaMg(CO₃)₂, at 298.15 K from HCl solution calorimetry[M]. Reston: U. S. Geological Survey, 1994.
- [405] BERMAN R G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂[J]. *Journal of Petrology*, 1988, 29(2): 445-522.
- [406] Shock E L, Sassani D C, Willis M, et al. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes[J]. *Geochimica et Cosmochimica*, 1997, 61(5): 907-950.
- [407] Rock P A, Mandell G K, Casey W H, et al. Gibbs energy of formation of dolomite from electrochemical cell measurements and theoretical calculations[J]. *American Journal of Science*, 2001, 301(2): 103-111.
- [408] Land L S. Failure to precipitate dolomite at 25°C from dilute

- solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4(3): 361-368.
- [409] Nordstrom D K. Improving internal consistency of standard state thermodynamic data for sulfate ion, portlandite, gypsum, barite, celestine, and associated ions[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, 7: 624-627.
- [410] Holland T J B, Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 1998, 16(3): 309-343.
- [411] Morrow D W. Diagenesis 1. Dolomite-Part 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation[J]. *Geoscience Canada*, 1982, 9(1): 3-92.
- [412] Lippmann F. Syntheses of $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Norsethite) at 20 °C and the formation of dolomite in sediments[M]//Müller G, Friedman G M. Recent developments in carbonate sedimentology in central Europe. Berlin, Heidelberg: Springer, 1968: 33-37.
- [413] Wang X Y. Equilibrium between dolomitization and dedolomitization of a global set of surface water samples: A new theoretical insight on the dolomite inorganic formation mechanism[J]. *Marine Chemistry*, 2021, 235: 104017.
- [414] 范明,徐良发,刘伟新,等. 碳酸盐岩白云岩化作用实验地质学研究[J]. *石油实验地质*, 2012, 34(6): 635-640. [Fan Ming, Xu Liangfa, Liu Weixin. Experiment geology research of carbonate dolomitization[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2012, 34(6): 635-640.]
- [415] Olszak-Humienik M, Jablonski M. Thermal behavior of natural dolomite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 2239-2248.
- [416] Han Z Z, Li J, Zhao Y Y, et al. Dissolved Mn^{2+} promotes microbially-catalyzed protodolomite precipitation in brackish oxidized water[J]. *Chemical Geology*, 2024, 650: 121986.
- [417] Jones G D, Whitaker F F, Smart P L, et al. Fate of reflux brines in carbonate platforms[J]. *Geology*, 2002, 30(4): 371-374.
- [418] Liu F, Anh V V, Turner I, et al. A finite volume simulation model for saturated-unsaturated flow and application to Gooburrum, Bundaberg, Queensland, Australia[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2006, 30(4): 352-366.
- [419] Xiao Y T, Jones G D, Whitaker F F, et al. Fundamental approaches to dolomitisation and carbonate diagenesis in different hydrogeological systems and the impact on reservoir quality distribution[C]//Proceedings of International Petroleum Technology Conference. Kuala Lumpur: IPTC, 2013: IPTC-16579-MS.

Current Methodologies and Emerging Trends in Dolomite Research: Review and Perspectives

NING Meng^{1,2,3,4}, LIANG ZiHeng¹, FENG YanJie¹, XIA Pan¹, SHEN Bing⁵, WEN HuaGuo^{1,2,3,4}

1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. Key Laboratory of Deep-Time Geography and Environment Reconstruction and Applications of Ministry of Natural Resources, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

4. Branch of Key Laboratory of Carbonate Reservoirs of CNPC, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

5. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education; School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: [Significance] The enduring "dolomite problem", which has puzzled geologists for generations, remains a cornerstone of geoscientific inquiry. Dolomite formation mechanisms have resulted in breakthroughs in sedimentary diagenetic theories and also play a crucial role in predicting carbonate hydrocarbon reservoirs. [Progress] Traditional petrological-geochemical approaches remain pivotal in dolomite research, including: (1) mineral characterization techniques (e. g., X-ray diffraction, cathodoluminescence and scanning electron microscopy) effectively reveal dolomite crystal structures, ordering degrees and microtextural features; (2) infrared and Raman spectroscopy facilitate high-precision differentiation of dolomite from calcite and high-Mg calcite by molecular vibration pattern recognition, and also identify microscopic bonding ion configurations; (3) major-traceelement and rare earth element analyses provide crucial geochemical constraints for deciphering dolomitizing fluid properties, redox conditions and Mg sources; (4) carbon and oxygen isotopic analysis traces fluid-mixing processes and reconstructs paleotemperatures, complemented by strontium isotopic systems that constrain the evolution pathways of paleoseawater; (5) thermodynamic calculation, sedimentary-diagenetic experiments and numerical simulation methods provide a multi-scale research approach to resolving kinetic barriers and reconstructing the dolomite formation process. However, traditional approaches have proven to be insufficient for precisely unraveling fluid evolution sequences during dolomitization due to the complexities caused by multistage diagenetic overprinting and uncertainties in reconstructing paleoseawater geochemical compositions. Recent technological advancements provide novel insights, promoting research into micro, quantitative and dynamic process analysis. Magnesium isotopes enable quantitative modeling of Mg^{2+} transport pathways, while microscale *in-situ* techniques (e. g., LA-ICP-MS, EPMA) achieve submicron spatial resolution ($<10\ \mu\text{m}$), overcoming the limitation of bulk-rock methods to the characterization of multiphase diagenetic events. Concurrently, carbonate clumped isotope (δ_{47}) thermometry and U-Pb geochronology provide unique advantages in constraining the temperature and absolute timing of dolomitization processes. [Conclusions and Prospects] It is recommended that future research place a high priority on the following areas: quantitative crystallographic analysis; multi-isotope systematics tracing techniques; *in-situ* and microanalytical elemental mapping; and machine learning-driven big data fusion. Establishing a multidisciplinary framework that combines mineralogical characterization, elemental geochemical tracing and isotopic chronostratigraphy will be essential. By integrating multiscale analytical techniques, multi-source data fusion and intelligent modeling approaches, it is possible to refine the paradigm of dolomite research and achieve significant theoretical advances.

Key words: dolomite problem; mineralogical analysis; isotope geochemistry; in-situ analysis; magnesium isotopes; clumped isotopes