

《沉积地球化学应用讲座》(五)

第五讲 稳定同位素在其他岩类研究中的应用

《沉积地球化学应用讲座》编写组

(成都地质学院沉积地质矿产研究所)

一、稳定同位素在硅质岩研究中的应用

目前,稳定同位素在硅质岩研究中的应用,主要有以下两个方面。

(一) 判别硅质岩的形成环境

在一定温度下,硅质岩的氧同位素组成是水介质氧同位素组成的函数($\delta^{18}\text{OSiO}_2 = \delta^{18}\text{O}_w + A$,在一定温度下 A 为常数),而水介质的氧同位素组成在又是盐度的函数($\delta^{18}\text{O}_w = BS + C$, S 代表盐度, B、C 是常数)。因此,根据硅质岩的氧同位素组成可以推断形成介质的盐度,进而判别形成环境类型。

O'Neil(1973)对不同环境条件下形成的硅质岩氧同位素分布范围作了总结(图 1)结果表明,淡水环境中形成的硅质岩, $\delta^{18}\text{O}$ 都小于(SMOW 标准,下同);现代海洋环境形成的硅质岩, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 30—35‰之间;而盐度较高的盐湖中形成的硅质岩, $\delta^{18}\text{O}$ 值可在 40‰以上。

(二) 判断硅质岩的形成机制

在海相地层中,常夹有不同颜色、形态和产状的硅质岩。这些硅质岩的成因常常众说纷云。原因是推断成因时没有可靠的判别标志。自稳定同位素引入硅质岩的研究后,这个问题似可得到较好地解决。

如贵州瓮福磷矿陡山沱组地层中所夹的乳白色硅质岩,过去一直存在着原生和次生两种观点。我们对该硅质岩作了氧同位素分析,结果 $\delta^{18}\text{O}$ 在 16‰左右(SMOW 标准)。有资料证明同期海相原生硅质岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的最低值在 23‰以上(SMOW 标准, Knauth 等, 1976)。两者比较,说明所测定的硅质岩不是原生的。结合其形态,产状以及海水进退的环境标志的分析,我们认为它是在准同生或早期成岩阶段,由大气淡水或混合的半咸水交代碳酸盐沉积物形成的。

唐朝晖^①对秦岭南带板状和团块状两种产状的硅质岩的氧同位素作了系统分析,结果见表1。它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($<24\text{‰}$ SMOW标准)都低于世界其他地区同期海相硅质岩(志留纪原生海相硅质岩 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 30‰ SMOW标准)。作者结合当时的古地理背景(图2)认为:在湿的气候条件下,活跃的大陆风化,使丰富的硅质通过地表或地下径流注入受碳酸盐建隆的海湾中。由于物理化学条件的变化,部分氧化硅聚沉海底,从而形成板状硅质岩;剩余的氧化硅则向海方向运移,与起障壁作用的碳酸盐沉积物相遇,并使其硅化,从而形成团块状硅质岩。不管是沉积成因的板状硅质岩,还是交代成因的团块状硅质岩,由于形成时都受到大气淡水的渗合和影响,所以, $\delta^{18}\text{O}$ 值普遍较低。

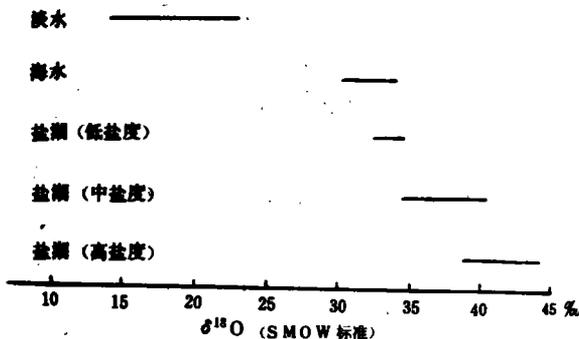


图1 不同环境中硅质岩氧同位素分布 (据 O'Neil, 1973)

表1 西秦岭南带志留系硅质岩氧同位素组成

样品号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)(SMOW)	岩石各称	产状
I Z ₂	23.96	微晶硅质岩	板状
IV Z ₆	21.98		
IV Z ₅	23.02		
ZK-3	20.00		
GZ ₄	20.28	泥晶硅质岩	团块状
VI Z ₁	20.61		

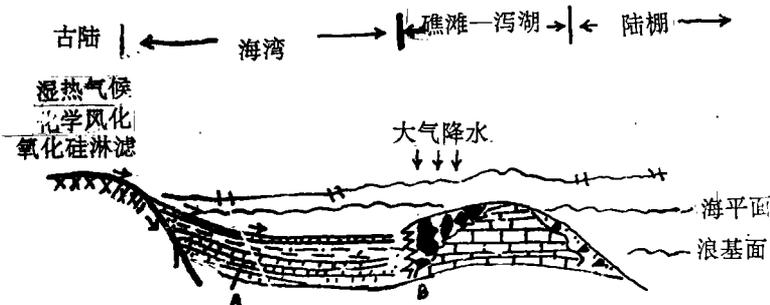


图2 西秦岭南带志留系硅质岩成模式
A—板状硅质岩
B—团块状硅质岩

利用氧同位素资料研究硅质岩的成因,要注意硅质岩氧同位素变化的年代趋势。海相原生硅质岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值随地质时低的变化而变化,时代越老, $\delta^{18}\text{O}$ 值越低(表2),这就是所谓的“年代趋势”。研究某一时代硅质岩的成因,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值要与同时代的原生海相硅质岩比较,否则

① 唐朝晖硕士论文,1987年

就有可能得出错误的结论。至于引起硅质岩氧同位素年代趋势的原因,目前尚有不同的解释。有人认为,硅质岩形成后,在漫长的地质演化过程中与大气淡水发生了同位素交换(Degehs等,1962);有人认为,地质历史中海水本身的同位素组成发生了系统变化(Perry,1967);而更多的人认为,地质历史中海水的温度发生了系统变化(Knauth等,1976;Anderson,1984)。事实上,三种因素都可能存在。

表2 不同时代硅质岩的氧同位素组成

时 代	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}(\text{SMOW})$	产地及样品数	资 料 来 源
侏罗—中新世	37.5	DSDP 样品, 14 个平均	Y. Kolodny 等 (1976)
中始新世	32.3	以色列南部 4 个平均	
中白垩世	32.03	同 上 14 个平均	
侏 罗 纪	30.08	美加州北部 1 个样品	
三 叠 纪	27.4	美犹他州 15 个平均	
晚石炭世	31.6	2 个均平	L. P. Knauth 等 (1976)
早石炭世	30.9	17 个平均	
泥 盆 纪	30.0	7 个平均	
志 留 纪	30.0	9 个平均	
奥 陶 纪	24.56	10 个平均	
寒 武 纪	25.6	7 个平均	
前寒武纪	23.4	7 个平均	

二、稳定同位素在磷质岩研究中的应用

(一) 磷灰石的 PO_4 中的氧同位素

事实表明,磷灰石 PO_4 中氧同位素抗交换能力很强,因此,利用磷灰石的 PO_4 中氧同位素资料能够比较可靠地恢复其形成时的环境条件。这包括两个方面,即环境的同位素组成和环境温度。目前主要用于环境温度的恢复。

Longinelli 等(1973a)根据 27 个现代生物介壳磷灰石氧同位素组成和与之平衡的海水的氧同位素组成,建立了下面关系式:

$$t^{\circ}\text{C} = 111.4 - 4.3(\delta_p - \delta_w)$$

其中 t 为磷灰石形成的温度, δ_p 为磷灰石 PO_4 的氧同位素组成, δ_w 为平衡海水的氧同位素组成。事实表明,上式对各种环境中形成的磷灰石都是成立的(Longinelli 等, 1973b; Kolodny 等 1983)。

Kolodny 等对七个温度和 δ_w 各不相同的水体中产出的鱼骨和鱼牙齿(羟磷灰石)作了氧同位素测定(表 3、图 3)。从中可以看出,利用上式计算的温度和平均实测温度非常吻合。现以贝加尔湖为例作简要说明。苏联贝加尔湖是世界最大的淡水湖之一。水深 200m 以上部分,温度随季节变化而变化。冬季 2°C 左右,夏季升至 12°C 。水深 200m 以下者,温度相对稳定,一般为 $3.2-4^{\circ}\text{C}$ 。表层水的 δ_w 约为 -16‰ ,同位素成分随深度的变化不超过 2‰ 。图 4 是贝加尔湖的剖面示意图,图右数字是鱼生活的实测温度范围,图左数字是对应 δ_p 和计算温度。从中可以看出

(1)计算温度和平均实测温度比较吻合;(2)计算温度的相对大小与实测温度完全一致。当然,计算温度与实测温度之间还有一定的偏差。造成这种偏差除分析误差外,还有以下两个因素:(1)计算温度时用的是 δ_w ,但湖水的氧同位素组成随深度不同还有变化;(2)鱼的季节性垂向迁移。

表3 鱼骨和鱼齿磷灰石中 PO_4 的氧同位素成分(据 Kolodny 等 1983)

样品编号	地点	$\delta^{18}O_{H_2O}$	$\delta^{18}O_{PO_4}$	Δ	t ($^{\circ}C$) (实测温度)	t_{avg} $^{\circ}C$	t ($^{\circ}C$) (计算温度)
P ₁	基尼烈斯湖(巴勒)	-2.1	19.4	21.6	13—30		18.5
P ₂	基尼烈斯湖(巴勒)	-2.1	19.0	21.6	13—30	21.5	18.5
P ₄	基尼烈斯湖(巴勒)	-2.1	18.5	20.6	13—30		22.8
P ₆	地中海阿卡湾	1.5	22.3	20.8	18—28	23	22.0
FT ₁	埃拉特湾(印尼)	1.9	23.3		21—24		
FT ₃	埃拉特湾(印尼)	1.9	22.7		21—24		
FT ₇	埃拉特湾(印尼)	1.9	22.6	20.5	21—26	23.5	23.2
FT ₂	埃拉特湾(印尼)	1.9	22.2		21—26		
FT ₁₀	埃拉特湾(印尼)	1.9	23.2		21—26		
FT ₄	埃拉特湾(印尼)	1.9	22.3		21—26		
FT _{11a}	拜尔代维勒泻湖(埃及)	1—7.5	25.2		11—30		
FT _{11b}	拜尔代维勒泻湖(埃及)	1—7.5	23.6	20	11—30	25	25
FT _{11c}	拜尔代维勒泻湖(埃及)	1—7.5	24.0		11—30		
FT _{11d}	拜尔代维勒泻湖(埃及)	1—7.5	25.0		11—30		
FT ₁	伊拉里湖(苏)	-13.3	11.1	24.4		4.2	6.4
FTB ₁	贝加尔湖(苏)	-15.9	6.0	22	1—1.8	9.5	16.8
FTB ₂	贝加尔湖(苏)	-15.9	7.3	23.3	4.9	6.5	11.2
FTB ₃	贝加尔湖(苏)	-15.9	9.0	25	3.8	5.5	3.9
FTB ₄	贝加尔湖(苏)	-15.9	9.2	25.2	3.4	3.5	3.0
FTX	格劳恩湖(苏)	-8	14.9	22.9	14		13
	格劳恩湖		16.7				
D ₆	达恩鱼塘(巴勒)	-7.5	15.4	22.9	15±1.5	15	13±2
DX	达恩鱼塘(巴勒)		16.7				

(二)磷灰石中 CO_3 和 SO_4 的碳、硫同位素

沉积磷灰石碳、硫同位素的应用,是以研究现代海洋沉积物氧化-还原环境的分带性是有有机质分解的结果。在氧化带上部,有机质强烈氧化,游离氧形成氧化物。在弱氧化带游离氧消耗殆尽,氮、铁和锰从高价态转化为低价态。当铁、锰转化为低价态所释放出的氧也被耗尽时, SO_4 开始还原,这一作用的起始点被视为还原带的上限。从氧化带到还原带,氧化还原反应会导致碳、硫同位素强烈分馏,同时会使孔隙水中的 ΣCO_2 和 $[SO_4]$ 发生变化。图 5 是这些变化的理想模式。根据这一模式,可以判别磷灰石的形成环境和形成方式。

Mcarthur 等(1986)对世界许多磷块岩矿乐的磷灰石样品作了碳、硫同位素分析并对分析结果进行了成因解释。

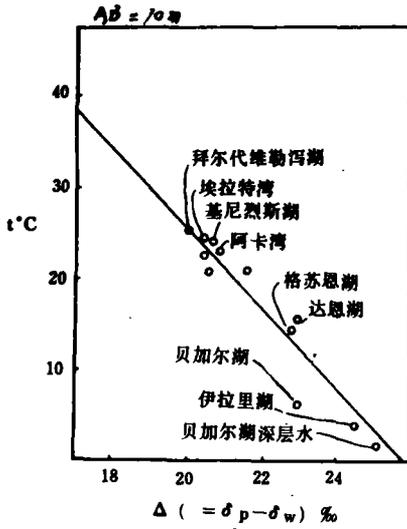


图3 生物磷灰石氧同位素与温度的关系

英国怀特岛、美国布莱克高原、太平洋查塔姆海山、南非、秘鲁和东澳陆棚上的非球粒磷块岩,及纳米比亚和加利福尼亚陆棚上的球粒磷块岩的碳、硫同位素的分布都很集中(图6)。 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 0.8 至 -1.68% 之间(PDB 标准,下同), ($\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_{\text{磷灰石}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{同时代碳酸盐}}$) 介于 $+2$ 至 -2% 之间(DT 标准)。根据模式, 这些磷块岩中的磷灰石应形成于氧化至弱氧化环境。形成方式可能有两种:(1)直接从孔隙水中沉淀;(2)交代碳酸盐沉积物。并推断前一种方式只发生在氧化带的上带;后一种方式可发生在氧化—弱氧化带的任何部位。

摩洛哥边缘陆棚上的磷块岩中含少量黄铁矿($<2\%$), $\Delta^{34}\text{S} = 1.1-3.4\%$, 表明已有 SO_4^{2-} 还原。 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 -2.6 至 -3.8% 之间, 表明还原作用还不强烈。综合上述两点, 可以认为摩洛哥陆棚上的磷灰石是在氧化/还原界面附近形成。 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高, 说明有碳酸盐矿物的溶解(即无机碳的缓冲), 由此又可推断磷灰石的形成方式以交代碳酸盐为主。

秘鲁塞丘拉沙漠地区的磷灰石, $\delta^{13}\text{C}$ 为 -7 至 -10% , $\Delta^{34}\text{S}$ 大于 5% , 说明其形成于典型的还原环境。

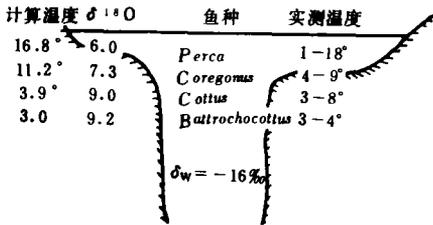


图4 贝加尔湖剖面示意图

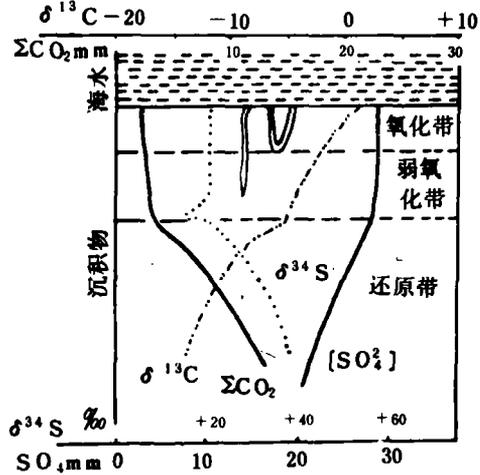


图5 $\delta^{13}\text{C}$ 、 ΣCO_2 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $[\text{SO}_4]$ 随沉积埋藏深度变化的理想模式

三、稳定同位素在粘土岩研究中的应用

组成粘土岩的粘土矿物多具层状结构, 普遍含有结晶水。结构水和结晶水中氢、氧同位素组成与粘土矿物形成的环境条件密切相关, 因此, 可用来研究粘土岩的成因, 追溯成岩演化历史。

(一) 判别粘土矿物的形成环境和形成条件

粘土矿物与平衡水介质之间氧同位素相对富集系数 ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{粘}-\text{水}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{粘}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$) 的变化主要与温度有关。温度越高, 相对富集系数越小, 两者的同位素组成愈接近(图 7)。

粘土矿物与平衡水介质之间氢同位素相对富集系数 ($\Delta\text{D}_{\text{粘}-\text{水}} = \delta\text{D}_{\text{粘}} - \delta\text{D}_{\text{水}}$) 的变化主要取决于粘土矿物基本结构层的变化, 温度的变化影响较小(图 8)。

如果粘土矿物是在大陆风化条件下形成的则其同位素组成取决于风化介质的同位素组成和温度。在同样温度但同位素组成不同的大气淡水环境中形成的粘土矿物, 氢、氧同位素组成落在一条直线上, 该直线的方程为:

$$\delta\text{D}_{\text{粘}} = 8\delta^{18}\text{O}_{\text{粘}} + A, \quad A \text{ 为常数。}$$

由于其斜率与淡水线 ($\delta\text{D}_{\text{水}} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$) 的相同, 因此, 两者相互平行。任何一种粘土矿物, 每一形成温度均可构成一条

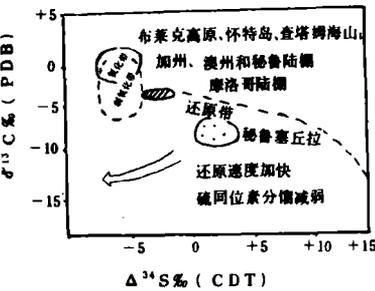


图 6 各种磷灰石 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta^{34}\text{S}$ 分布

直线。形成温度越高, 直线越靠近淡水线(图 9)。

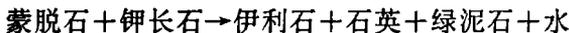
如取自北美台地粘土岩中的高岭石和三水铝石样品(图 10), 氢、氧同位素均呈线性分布, 且回归方程直线的斜率为 8。这证明了它们形成于大气淡水环境(不管其沉积环境是陆相还是海相), 而且形成时温度变化不大。

如果粘土矿物是海底自生的, 其同位素组成应与海底水保持平衡。因此, 海底自生粘土矿物的氧同位素组成较高。海底温度 (1°C) 条件下的蒙脱石, $\delta^{18}\text{O}$ 约为 30.6‰, 伊利石 27.7‰, 高岭石 26.2‰, 绿泥石 23.00‰ (Savin, 1970)。

(二) 判别粘土矿物的成岩演变历史

前面提到, 在地表低温条件下, 粘土矿物几乎不与环境发生同位素交换。但高温条件下, 则有明显的交换。实验表明, 100°C 时, 有少量氧和相当数量的氢与环境发生同位素交换, 380°C 时, 有大量的氧和绝大部分的氢与环境发生同位素交换。

在埋藏成岩阶段, 同位素的变化常伴有粘土矿物的转变。如图 11 所示, δD 的变化曲线与伊利石的生成曲线几乎是平行的。根据这种关系可以间接地反映粘土矿物的成岩转变。在粘土矿物的成岩转变中, 特别是蒙脱石向伊利石的转变, 往往伴有脱硅、脱水作用:



脱去的硅可以形成次生加大胶结物或微粒石英, 脱去的水可促使油气运移。

埋藏成岩阶段, 粘土矿物与成岩水的同位素交换有以下三种情况。

当水/岩比高时, 成岩水的同位素组成将保持不变, 粘土矿物的同位素随深度作曲线变化。深度愈大(即温度愈高), 粘土矿物的同位素组成愈靠近成岩水的同位素组成(图 12a)。

当水/岩比低时, 粘土矿物的同位素组成基本不变, 成岩水的同位素组成作规律变化(图 12b)。

当水/岩比中等时, 粘土矿物和成岩水的同位素组成都要发生变化(图 12c)。

根据上述关系, 可以判别粘土矿物埋藏成岩阶段, 成岩水的流动状态。成岩水循环活跃, 水/岩比就高, 反之, 水/岩比就低。

美国湾岸地区佛里奥油气产层粘土矿物的氧同位素呈图 13 所示的变化,表明成岩水循环中等活跃。

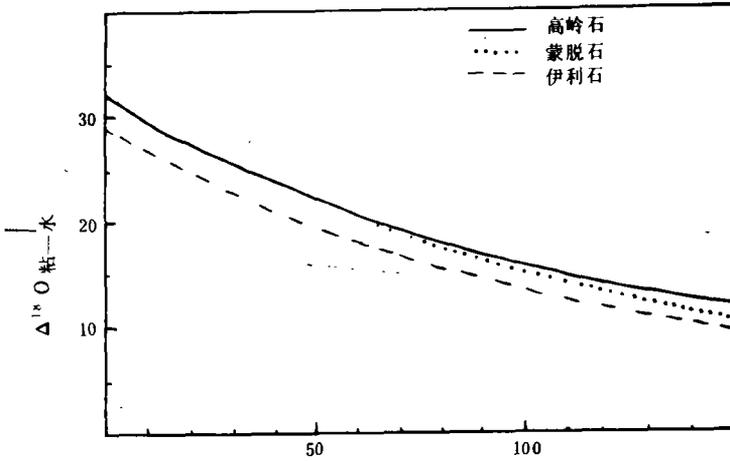
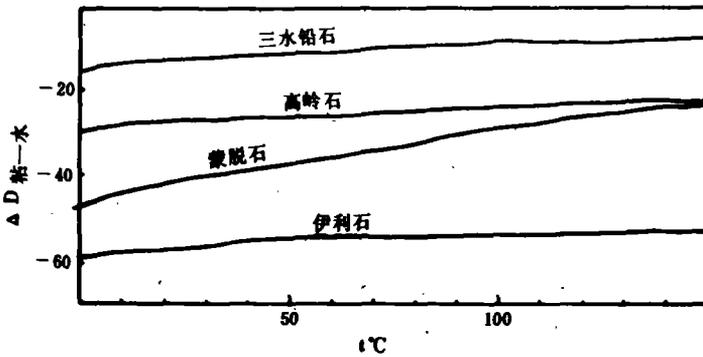


图 7 粘土矿物和平衡介质之间氧同位素相对富集系数与温度的关系



8 粘土矿物和平衡介质之间氢同位素相对富集系数与温度的关系

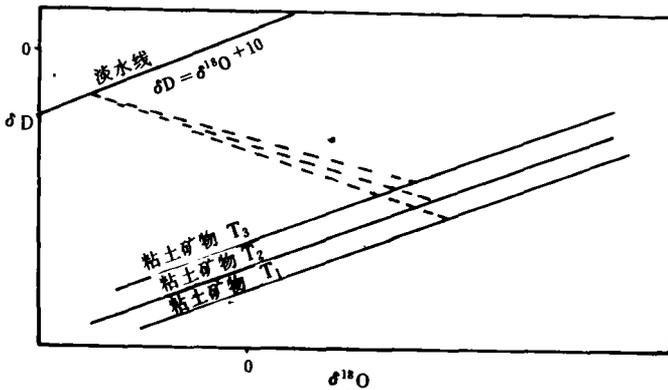


图 9 风化粘土矿物氢、氧同位素组成与淡水线的关系

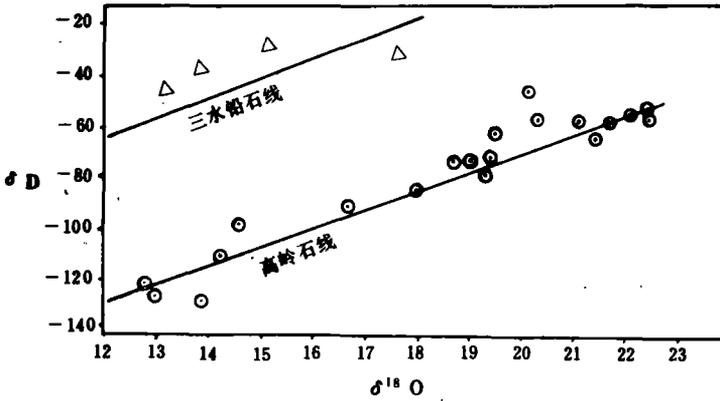


图 10 北美台地粘土矿物的氢、氧同位素组成(据 S. M. Savin, 1980)

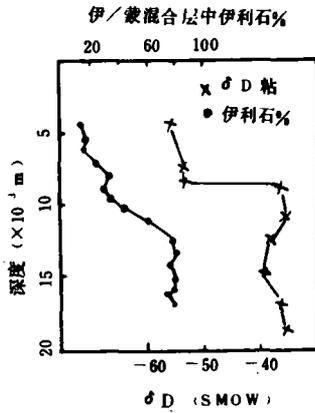


图 11 氢同位素与粘土矿物转变的关系 (据 Anderson, 1984)

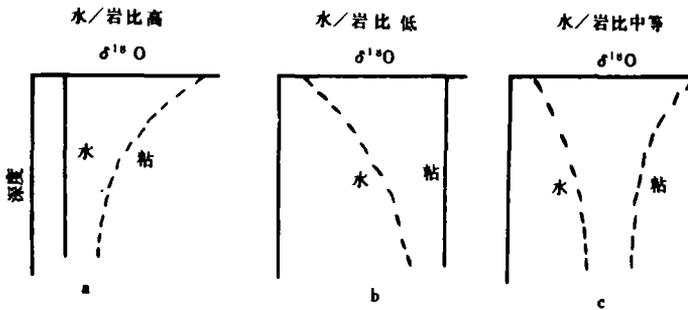


图 12 埋藏成岩阶段水/岩比对粘土矿物氧同位素的影响(据 Anderson, 1984)

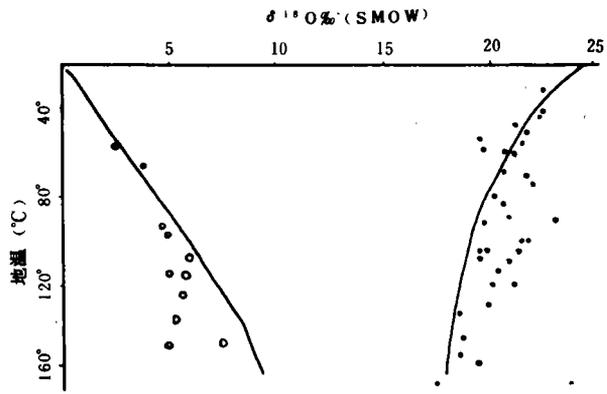


图 13 美国佛里奥组粘土矿物和成岩水的氧同位素组成(据 Anderson)