

文章编号: 1009-3850(2001)02-0072-06

广西来宾栖霞组缺氧沉积环境的地球化学特征

施春华, 黄 秋, 颜佳新

(中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 地层的岩石地球化学特征是判断其形成环境氧化还原条件的重要手段之一。笔者对广西来宾铁桥剖面栖霞组中层纹状灰岩和含泥质灰岩进行岩石地球化学分析, 结合栖霞组沉积学和古生态学特征, 对栖霞组沉积环境进行了探讨。岩石微量元素含量、黄铁矿矿化率的 DOP 值、痕量元素 V/Cr 、 Ni/Co 、 U/Th 、 $V/(V+Ni)$ 等比值的研究结果显示, 研究区具有缺氧沉积成因的地球化学特征, 是由温度引起的季节性贫氧。

关键词: 栖霞组; 缺氧沉积环境; 地球化学

中图分类号: P534.46

文献标识码: A

Geochemistry of the dysaerobic sedimentary environments of the Qixia Formation in Laibing, Guangxi

SHI Chun-hua, HUANG Qiu, YAN Jia-xin

(Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: The geochemical signatures of sediments and/or rocks in the oxygen-deficient environments may be employed as important indicators for the interpretation of palaeoredox conditions. The analyses of twelve laminated limestones and argillaceous limestones samples collected from the Qixia Formation in the Tieqiao section, Laibing, Guangxi, integrated with sedimentological and palaeoecological data, have reflected that the carbonate successions in the study area were accumulated in a dysaerobic environment; the pyrite-bearing black

收稿日期: 2000-09-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49002030)

shales and carbonaceous and argillaceous limestones may be formed in an anaerobic environment, and the bioclastic massive limestones should be generated in an oxygen-rich environment. Most of the geochemical indices for the interpretation of palaeoredox conditions inferred from ancient shales, for example, DOP, $V/(V+Ni)$, Ce/La and U/Th ratios are all valid for the interpretation of carbonate rocks. The spatio-temporal distribution of the palaeoredox conditions during the Qixian is always bound up with sea-level changes as well as palaeoclimatic changes.

Key words: Qixia Formation; dysaerobic sedimentary environment; geochemistry

1 前言

华南栖霞组是在全球石炭纪—二叠纪冰期极地冰盖逐渐消融及全球大规模海侵背景中形成的一套特殊的碳酸盐沉积。沉积环境的古氧相特征是沉积环境和古海洋特征恢复的重要内容,近年来其古氧相特征及成因成为研究的热点^[1~4],主要包括岩相特征(如黑色页岩、硅质结核和团块、纹层状灰岩)、遗迹组构、沉积古地理特征(低能,局限)及有机相特征(浅海缺氧无定形有机相)等。江纳言(1994)^[5],颜佳新(1998)^[6]等对下扬子地区栖霞组微量元素特征亦做了分析。目前常用的古氧相地球化学指标主要包括:①依据早期成岩作用过程中黄铁矿形成与沉积环境的关系,包括有机碳和有机硫含量比值(C/S)及黄铁矿矿化程度(DOP)^[7];②利用元素铀钍在不同环境中的变化关系,包括 U/Th 比值及自生铀含量(AU);③各种痕量元素比值,如 V/Cr , Ni/Co , Ni/V 和 $(Cu+Mo)/Zn$ 等;④稀土元素特征,如铈异常^[8]。笔者以广西来宾铁桥剖面栖霞组碳酸盐地球化学分析为重点,结合栖霞期沉积学和古生态学资料研究该剖面栖霞组缺氧沉积的地球化学特征。

2 样品分析方法

本次分析样品均采自广西来宾铁桥剖面栖霞组下段 30 层以内的纹层灰岩。黄铁矿矿化程度(DOP)值采用 Raiswell 和 Buckley (1987)^[9] 提出的计算公式: $DOP = Fe_{\text{黄铁矿}} / (Fe_{\text{HCl}} + Fe_{\text{黄铁矿}})$ 。黄铁矿中的铁用 Charles (1982)^[10] 逐步分离法提取; Fe_{HCl} 用 Berner (1970) 热盐酸溶解法测定。其中 Ni 、 Co 和 Cr 含量测定采用原子吸收光谱法,而其余采用 X 射线荧光法测定。

3 分析结果与讨论

广西来宾铁桥栖霞组灰岩的 22 个样品中 Si , Al , Fe , Ca , Mg , Na , K , Ni , Co , Cr , Sr , P , Mn , Ba , U , Th , V , Ce , La , B 的含量和 DOP 值及各元素比值列表 1。

3.1 黄铁矿矿化程度(DOP)

岩石(主要指页岩)的黄铁矿矿化程度的 DOP 值自从 Raiswell (1987) 提出可作为识别沉

表 1 广西来宾栖霞组缺氧地球沉积化学特征

Table 1 Geochemical data for the anoxic sediments from the Qixia Formation in Laibing, Guangxi

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Sr	P	Ma	Ba	U	Th	Co	Ni	V	Cr	Ce	La	V/(V+Ni)	U/Th	Ce/La	Ni/Co	V/Cr	DOP
LB-5-1	2.19	0.64	52.6	0.32	0.84	0.05	0.16	296	50.5	57	24.3	14.94	0.42	4.5	10.2	19.4	20.7	25.1	11.9	0.66	35.57	2.11	2.27	0.94	0.93
LB-5-2	5.09	1.29	50.24	0.79	0.85	0.05	0.29	370	50.5	69	39.9	6.48	1.87	4.3	8.6	20.2	45.8	19.1	9.3	0.70	3.47	2.05	2.00	0.44	0.71
LB-5-3	1.25	0.46	53.19	0.41	0.84	0.05	0.07	367	48.0	75	21.4	11.32	0.25	3.3	7.3	18.0	20.8	16.1	8.5	0.71	45.28	1.89	2.21	0.87	0.96
LB-5-4	3.98	1.40	50.53	0.63	1.03	0.06	0.19	304	63.6	114	27.4	12.12	1.11	4.8	10.5	18.8	32.4	17.6	9.0	0.64	10.92	1.96	2.19	0.58	0.95
LB-5-5	1.44	0.31	53.78	0.32	0.73	0.04	0.04	400	50.1	214	18.7	9.25	0.13	5.0	8.9	10.7	10.6	11.1	4.6	0.55	71.15	2.41	1.78	1.01	0.92
LB-7-1	14.29	2.37	41.96	2.00	2.39	0.06	0.35	293	125.6	448	39.1	1.41	1.98	5.3	12.4	33.6	37.7	27.3	15.0	0.73	0.71	1.82	2.34	0.89	0.69
LB-8-1	23.26	3.97	24.82	0.34	11.95	0.06	0.66	234	110.0	641	51.4	1.62	3.68	6.9	14.4	52.9	84.7	26.5	18.1	0.79	0.44	1.46	2.09	0.63	0.39
LB-9-1	19.83	2.21	39.60	1.16	2.19	0.05	0.35	251	83.5	418	33.3	1.29	1.68	6.2	11.4	27.9	39.7	22.2	14.1	0.71	0.77	1.58	1.84	0.70	0.45
LB-10-1	6.07	0.69	49.94	0.73	1.25	0.04	0.07	520	79.0	372	23.7	2.09	0.23	5.0	11.9	17.3	20.7	18.7	10.5	0.60	9.09	1.78	2.38	0.84	0.55
LB-12-1	9.70	1.68	46.39	1.06	1.81	0.07	0.20	341	207.6	652	37.1	0.76	1.93	6.3	12.7	23.9	21.3	27.4	14.6	0.65	0.39	1.88	2.02	1.12	0.41
LB-13-1	17.95	1.70	42.26	0.94	1.59	0.05	0.20	258	1320	417	30.2	2.02	1.44	6.7	12.4	24.2	22.0	32.3	20.2	0.66	1.40	1.70	1.85	1.10	0.47
LB-14-1	7.85	1.00	49.35	0.50	1.35	0.03	0.09	424	143.6	325	22.6	1.08	1.10	5.9	9.9	14.0	15.2	17.0	8.4	0.59	0.99	2.02	1.68	0.92	0.53
LB-15-1	7.25	1.27	49.05	0.95	1.55	0.04	0.12	412	255.9	642	28.9	0.72	1.33	6.0	11.8	18.8	15.8	20.1	10.0	0.61	0.54	2.01	1.97	1.19	0.75
LB-17-1	3.20	0.76	52.01	0.43	1.09	0.04	0.07	399	129.2	615	20.9	1.56	0.62	5.8	9.4	18.1	13.7	20.7	12.1	0.68	2.52	1.71	1.62	1.32	0.73
LB-19-1	12.02	0.91	45.21	1.39	1.76	0.05	0.07	1060	63.5	459	24.9	2.02	0.59	5.5	11.1	19.8	22.0	41.2	16.9	0.64	3.42	2.44	2.01	0.90	0.87
LB-20-1	3.14	0.72	52.30	0.35	1.08	0.05	0.08	567	68.1	282	24.2	1.93	0.73	5.5	9.9	13.5	11.4	19.8	9.3	0.58	2.64	2.13	2.13	1.80	0.81
LB-22-2	4.34	0.26	52.01	0.25	0.99	0.04	0.01	1400	33.9	100	17.3	1.32	0.68	4.9	10.7	12.0	13.0	25.7	13.1	0.53	1.94	1.96	2.18	0.92	0.56
LB-24-1	19.55	1.57	38.71	1.10	3.39	0.05	0.09	1600	160.3	150	28.4	3.43	1.09	5.1	15.4	43.9	46.2	26.5	14.3	0.74	3.15	1.85	3.02	0.95	0.62
LB-26-1	1.26	0.12	54.37	0.05	0.66	0.04	0.01	1420	49.4	111	48.5	3.97	0.20	5.0	8.7	10.1	9.1	10.4	3.9	0.54	19.85	2.67	1.74	1.11	0.59
LB-27-1	1.99	0.20	53.78	0.13	0.88	0.05	0.03	1090	63.9	145	16.4	5.99	0.26	4.4	6.9	7.7	8.0	12.5	5.6	0.53	23.04	2.23	1.57	0.96	0.53
LB-29-1	5.56	0.71	51.12	0.39	0.80	0.05	0.07	914	214.8	144	24.1	3.18	0.33	5.8	14.2	14.8	18.1	12.9	5.4	0.51	9.64	2.39	2.45	0.82	0.80
LB-30-1	2.27	0.52	53.19	0.25	0.91	0.04	0.13	622	110.5	76	19.0	2.05	0.42	5.2	9.5	9.9	11.4	11.9	4.8	0.51	4.88	2.48	1.83	0.87	0.72

DOP 值由中南民族学院化学系测定,其余由湖北武汉综合岩磁测试中心测定;SiO₂·K₂O 为质量百分数,其余元素为 10⁻⁶

积环境的古氧相特征以来,被广泛应用于各种不同的沉积环境中,众多研究者指出:当 DOP 值 < 0.4 时为正常海相富氧环境, $0.5 \sim 0.7$ 时为贫氧(氧含量极低,但又不出现 H_2S)环境, DOP 值 > 0.70 时为厌氧(出现 H_2S)环境。根据 Raiswell(1987)的定义,广西来宾灰岩样品中有 11 个样品的 DOP 值 < 0.70 ,表明底部水为受限的贫氧环境;有 11 个样品的 DOP 值 > 0.70 ,其值表明底部水为封闭的厌氧环境。菊花石 6 个样品的 DOP 值都小于 0.7,亦表明贫氧的环境,这与菊花石的成因相吻合。灰岩样品中有 3 个 DOP 值表示为富氧环境,这与地质资料中的生物碎屑块状灰岩相呼应。

3.2 痕量元素特征

近来众多的研究结果表明,许多金属元素可吸附于有机质表面而沉积于海底。对于多数微量元素来说,它们主要以硫化物、黄铁矿吸附和有机质络合物的形式存在,其富集程度与黑色岩系形成的缺氧条件有直接关系^[11]。在水体中如果 O_2/H_2S 界面位于海底和海底之下,金属元素在沉降过程中可因有机质的氧化分解而重新回到海水中,如果 O_2/H_2S 界面在水体中上升,则大多数金属元素滞留于沉积中,在黑色岩系中常富集的元素有 Ni, Co, Cu, Zn, U, V, Mo 和 Cr 等,但它们的富集机理并不相同。沉积物中的 Ni 和 Mo 在硫酸盐还原菌的作用下,形成了富硫化氢的海底环境,这就可能导致亲硫元素与 Ni, Mo 与 S 结合成溶胶状金属硫化物沉积聚集,沉积物中的 Ni, Co, Cu, Zn 的含量与其有机质含量有关,它们能与氨基酸形成络合物,沉积物中有机质越多其所含的上述元素就越丰富,而 U, V, Mo 和 Cr 则与沉积环境氧化还原条件有关。现代海洋生物化学特征已经证实,某些生物富集金属有显著的专一性。黑色岩系中的 V 就是由海洋浮游生物被囊动物生命活动需要而富集的。大量浮游生物残体沉入海底后,生物作为 V 的富集体加入沉积物,在 pH 值较低的强还原环境中, V 大量聚积并保存下来。而 Ni 的活性不受氧化还原条件的限制,但在缺氧条件下,常造成 $V/(V+Ni)$ 值大于 0.5。由此可根据上述两类痕量元素之间的比值判别是高有机质堆积速率还是缺氧沉积条件导致富有机质的黑色岩系形成。

Jones 等(1994)认为在古氧相地球化学判别方面这些值是最可靠的,并提出它们之间的对比关系(表 2)。Hatch 等(1992)^[12]对北美堪萨斯州上宾西法尼亚系黑色页岩的研究表明,痕量元素 $V/(V+Ni)$ 比值与 DOP 值均为氧化还原条件的反映,高的 $V/(V+Ni)$ 值痕量元素 $V/(V+Ni)$ 比值与 DOP 值均为氧化还原条件的反映,高的 $V/(V+Ni)$ 值($0.84 \sim 0.89$)反映水体分层,底层水体中出现 H_2S 的厌氧环境;中等比值($0.54 \sim 0.82$)反映为水体分层不强烈的厌氧环境;低值时($0.46 \sim 0.60$)为水体分层弱的贫氧环境。饶雪峰等(1990)^[13]应用上述微量元素的比值成功地解释了湘西、湘中黑色岩系的形成环境。本次样品的测试结果表明,所有 $V/(V+Ni)$ 比值和 18 个(共 22 个数据) U/Th 比值都指示出环境缺氧的特点。而 $V/(V+Ni)$ 比值均小于 0.80,结合岩样中黄铁矿不发育的特点,它们具贫氧的沉积环境特征。另外,大多数古氧相痕量元素地球化学指标提出所依据的岩性大多为泥质岩类。而本次研究样品均系碳酸盐岩。故样品的 Ni/Co 和 V/Cr 比值均较低,这与栖霞期海藻大量发育、海相藻类生物对 Cr 的富集相关。另 $V/(V+Ni)$ 比值不高,可能与灰岩中有机质含量和 V 含量较低有关。从而使得其比值较低。湖北水布垭剖面栖霞组古氧相地球化学特征 V/Cr 比值也与此相似。本次来宾样品研究中发现 Ni/Co 的比值也较低(均小于

4. 0)。而湖北水布垭剖面栖霞组古氧相地球化学特征 Ni/Co 的比值均大于7. 0。由此看来, V/Cr 和 Ni/Co 的比值标准在碳酸盐岩古氧相判别中的可靠性仍值得进一步研究。

表 2 古氧相地球化学指标对比表

Table 2 Comparison of geochemical indices for the interpretation of palaeoredox conditions

古 氧 相	溶氧量 (ml/L)	DOP	U/Th	$AU/10^{-6}$	V/Cr	Ni/Co
厌 氧 极贫氧	出现黄铁矿 0. 0~0. 2	> 0. 75	> 1. 25	> 12. 00	> 4. 25	> 7. 00
贫 氧	0. 2~2. 0	0. 42~0. 75	1. 25~0. 75	12. 00~5. 00	4. 25~2. 00	7. 00~5. 00
富 氧	> 2. 0	< 0. 42	< 0. 75	< 5. 00	< 2. 00	< 5. 00

3. 3 其它特征

在稀土元素方面, 铈异常是一种可靠而又有效的方法^[14]。许多学者的研究结果表明, 浅海陆棚环境或相对封闭环境中的沉积物与深海环境相比, 其稀土组成中一般不具 Ce 异常或异常程度较小, 其原因主要是浅海陆架上海水的中 Ce 地球化学行为与其它稀土元素相似, 且在浅海局限环境中还原条件使得 Ce^{3+} 不易被氧化而分离, 以及受大气淡水的影响较大, 海水本身不具 Ce 的负异常或具弱的负异常; 而在深海洋盆的碱性介质氧化环境中, Ce^{3+} 易被氧化, Ce 相对于其它稀土元素选择性的移出, 海水中明显亏损 Ce^{113} 。白顺良(1994) 等认为铈异常值可用 Ce/La 比值代替, Ce/La 值为 1. 8 和 2. 0 时, 可分别代表铈异常值为 -0. 1 和 0。当 $Ce/La < 1. 5$ 时为富氧环境, 1. 5~1. 8 时为贫氧环境 (dysoxic), 大于 2. 0 时为厌氧环境。颜佳新(1998) 通过对湖北巴东地区栖霞组缺氧沉积环境的地球化特征的研究进一步表明, Ce/La 比值在古氧相判别中可靠性较好。本次研究结果表明, 所有样品的 Ce/La 比值均大于 1. 5, 有 11 个样品 Ce/La 比值大于 2. 0, 它们都具贫氧沉积环境特征。

在古生态特征方面, 栖霞期生物以悬食底栖为主, 多为对水体中含氧量要求不高的广适型分子, 如腕足类, 主要为壳体狭窄、表面积较大、壳薄营底栖自由躺卧的长身类和戟贝类; 其次为个体小、壳薄的小嘴贝类和石燕类。该类腕足分布广, 生态适用能力强。并与海百合茎、苔藓虫、纤维海绵等共生, 这些都反映缺氧沉积环境。遗迹学研究表明, 在缺氧沉积背景下, 随水体中溶氧量的逐渐降低地层内将依次出现 *Planolites* 遗迹组构, *Zoophycos* 遗迹组构和 *Chondrites* 遗迹组构。在华南栖霞组内反映贫至厌氧环境的 *Zoophycos* 遗迹极为发育, *Chondrites* 也时有发现。栖霞组岩石中水平层理和层纹级为发育, 在碳质页岩中常发现有黄铁矿结核或晶粒, 反映其沉积环境具贫氧至厌氧的特征。栖霞组与普遍富含灰岩, 缺乏代表高能沉积环境的颗粒岩, 富含有机质, 沉积和发育反映贫氧沉积环境的生物群则表明其沉积于一整体受局限的低能贫氧沉积环境。

3. 4 水柱分层特征

众所周知, 导致底层水贫氧、缺氧, 金属元素的富集是由于水体中温跃层与密度层的存在。广西来宾栖霞组 22 个样品分析结果表明, 在沉积过程中水体存在不同程度的分层现象。高的金属含量及较大的 DOP 值与 $V/(V+Ni)$ 值表明水体明显分层。华南栖霞期海侵范围极广, 陆源物质注入对沉积环境的影响极小, 密度跃层对古氧相变化影响不大。古地磁资料表明, 华南栖霞期位于古赤道附近的季风带上, 所以说温跃层的存在是造成栖霞期水体

与分层含氧量发生变化的主要因素。栖霞期古氧相变化受气候温度的影响。属于一种季节性的缺氧。这与美国内华达州 Big Soda 湖缺氧相似^[16]。

4 结论

综合地层沉积学研究表明, 栖霞期实际上为一沉积速率较慢的时期。结合沉积学和地球化学等方面资料的综合表明:

(1) 本次所测栖霞组层纹状灰岩和含泥质灰岩样品的沉积环境应为贫氧沉积环境, 而本组内发育含黄铁矿的黑色页岩和含碳泥质灰岩可能形成于厌氧沉积条件, 含生物碎屑的块状灰岩则应为富氧沉积条件的产物。

(2) 在页岩古氧相地球化学判别指标中的 DOP, $V/(V+Ni)$, Ce/La 和 U/Th 比值同样适用于碳酸盐岩; 而 V/Cr 和 Ni/Co 比值在碳酸盐中的可靠性还值得进一步研究。

(3) 栖霞期古氧相的时空结构与海平面变化具有密切的联系, 受海平面变化的影响; 而海平面升降受气温的影响。栖霞期藻类有机质发育与中等水体分层也表明温跃层是水体分层的重要机制。栖霞组的沉积环境为季节性的贫氧。

参考文献:

- [1] 颜佳新, 张海清. 古氧相——一个新的沉积学研究领域[J]. 地质科技情报, 1996, 15(3): 7—13.
- [2] 吕炳全, 翟建军. 下扬子地区早二叠世海进和上升流形成的缺氧环境沉积[J]. 科学通报, 1989, 34(22): 1721—1724.
- [3] 吴胜和, 冯增昭, 何幼斌. 中下扬子地区二叠纪缺氧环境研究[J]. 沉积学报, 1994, 12(2): 29—35.
- [4] 颜佳新, 杜远生. 冰川发育对赤道地区碳酸盐沉积环境和沉积作用的影响[J]. 地质科技情报, 1994, 13(3): 48—56.
- [5] 江纳言, 等. 下扬子地区二叠纪古地理和地球化学环境[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994. 1—26.
- [6] 颜佳新, 徐四平, 李方林. 湖北巴东栖霞组缺氧沉积环境的地球化学特征[J]. 岩相古地理, 1998, 18(6): 27—32.
- [7] MORSE J W and BERNER R A. What determines sedimentary C/S ratios[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(6): 1073—1077.
- [8] WRIGHT J, SCHRADER H and HOLSER W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 631—644.
- [9] RAISWERTL R, BUCKLEY F, BERNER R A and ANDERSON T F. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, 58(5): 812—819.
- [10] LORD C J. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1982, 52(2): 664—666.
- [11] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系的地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1): 26—39.
- [12] HATCH J R and LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1—3): 21—24.
- [13] 饶雪峰, 范德廉. 湘中桃江中奥陶统黑色岩系的岩石地球化学及成因[J]. 岩石学报, 1990, 8(3): 78—86.
- [14] 吴明清, 欧阳自远. 铈异常——一个寻迹古海洋氧化还原条件变化的化学示踪剂[J]. 科学通报, 1992, 37(3): 242—244.
- [15] 俞剑华, 王海峰. 皖南赣北早中奥陶世含笔石黑色岩系浅海沉积成因的地球化学元素信息[J]. 南京大学学报(地球科学), 1994, 6(2): 103—109.
- [16] RICHARD L S and RONALD S O. Big Soda Lake (Nevada): Pelagic sulfate reduction[J]. *Limnology and Oceanography*, 1987, 32(4): 794—803.