

古代碳酸盐岩同位素保持性及其地质应用

朱忠发

(成都地质矿产研究所)

一 简要回顾

北京大学郑淑惠指出：“古代碳酸盐岩的地质应用，只有解决了矿物同位素数据的保存性问题，才能更好地阐明地质过程”^①。很多地球化学家研究现代、亚近代和古代沉积时，不但研究全岩，而且研究沉积物组份、胶结物和各种生物化石的碳、氧稳定同位素组成，并且进行彼此间的对比，进而探讨矿物岩石同位素变化规律和地质应用。罗宾·巴瑟斯特(1977)主要依据 Grose, Friedman, Land 和 Chouquette 的资料，全面地总结了现代和亚近代沉积方面的研究成果，主要研究大气淡水环境和海底环境成岩作用中稳定同位素的变化与矿物、组构间关系，指出矿物变化和组构变化伴随有碳和氧的较轻同位素的逐渐富集。在大气淡水成岩环境中，沉积物初始碳、氧同位素变轻幅度与次生沉淀方解石数量成正相关，同时碳同位素变化幅度比氧同位素大。在海底早期成岩环境中， $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的变轻幅度与新生变形程度成正相关，尤其是 $\delta^{13}\text{C}$ 具有很好的稳定性质。目前关于深地壳成岩作用中石灰岩的同位素保持性资料很少，知道的东西十分有限。

对此，应用沉积物的稳定同位素组成变化，能否阐明现代沉积作用、沉积条件和沉积环境呢？已有的研究证实，海相碳酸钙的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 取决于水的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 变化，水温和生物类别；深海的骨骼砂、细屑物的 $\delta^{13}\text{C}$ 比较稳定，而海浪带、近滨海以及海浪带外的骨骼砂其 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围很大，三者间难以分开。应用 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值辨认藻针状体等也遇到困难。然而海水 $\delta^{18}\text{O}$ 和盐度关系成稳定正相关却勿容置疑。

古代碳酸盐稳定同位素及相关性、保持性研究均差，分歧较大。一般认为 $\delta^{18}\text{O}$ 随地质年代变老而变轻； $\delta^{13}\text{C}$ 亦有相同的变化趋势，但随 $\delta^{18}\text{O}$ 变轻仅有微弱变化趋势。J. A. Dikson 等人(1980)指出，在马恩岛德比哈文地层中，全岩和沉积组分的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 均较稳定。成岩组

① ①北京大学地学教研室郑淑惠副教授主编的“稳定同位素地球化学”讲义(一、二、三册)

分的带状圈层的粗晶方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 1.2—3.8‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为 -2.6—-12.4‰。 $\delta^{13}\text{C}$ 分散度显然比 $\delta^{18}\text{O}$ 要小。如果与上述罗宾·巴瑟斯特援引 Grose(1964)的百慕大更新世地层大气淡水成岩作用的研究成果比较, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化幅度刚好颠倒过来。J. R. Allan, R. K. Mathews(1982)在西印度群岛巴巴多斯更新世石灰岩的大气淡水成岩作用研究中,发现陆上暴露面的石灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 具有宽可变性, $\delta^{18}\text{O}$ 具有窄可变性。为此,他们选择了密西西比系至白垩系的五个具有陆上暴露面的碳酸盐短剖面进行类似研究,并得到了肯定的证实。然而笔者的研究发现,连续沉积剖面在特殊沉积条件下亦具有此一性质。更为重要的分歧是对不同成岩作用、成岩后生作用同位素分馏影响程度的认识,往往由于缺乏地质背景材料,对这些同位素数据又难以判别其保持性,而且古代碳酸盐的稳定同位素多经交换变化,比现代、亚近代沉积物的稳定同位素更复杂,在没有足够的对照研究之前,怀疑古代碳酸盐稳定同位素的保持性及其地质应用的可能性是不言而喻的。

总之,目前对碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 初始同位素保持性看法相当分歧,故对古代碳酸盐岩稳定同位素化学的地质应用意见尚不一致。造成这种局面的原因很多,但从研究方法而言,则是由于它们大多脱离地质背景进行支离破碎的对比判别所致。

二. 研究方法和结果

(一) 研究方法

在成岩阶段和成岩后生阶段,岩石矿物都要发生同位素交换。因此,同位素的地质应用与原岩同位素保持性问题,是很多地球化学家探讨的课题。本文将地球化学方法与地质学分析相结合,综合研究古代碳酸盐岩稳定同位素组成的纵、横向分布规律与地质环境、地质作用和地质条件的相关性,并进而对比判别古代碳酸盐岩同位素保持性。

大量研究表明,只要沉积碳酸盐经历的地质作用相似,原岩初始同位素的变化就好象在不等式两边加或减同一数值一样,仍然保持其原始差异。本文根据我国南方二叠系与三叠系地层界线层段,以及早、中三叠世间绿豆岩顶底板的碳、氧同位素特征,论证不同成岩作用、后生作用等引起的同位素交换,以及碳酸盐同位素保持性,并讨论如何应用这些变化过的数据去解决地质问题。

(二) 研究结果

1 二叠系与三叠系界线(杨遵仪,1984;朱忠发,1988)

(1) 连续沉积界线剖面的稳定同位素

二叠系与三叠系在我国南方绝大多数地区为连续沉积,其间普遍存在生物过渡层。根据地层古生物研究,两系间界线划在 *Otoceras* sp. 带化石之底部。过渡层一般指长兴组(P_2c)燧石灰岩或大隆组(P_2d)硅质岩之上,下三叠统 *Claraia wangi*, *Ophiceras* sp. 层位之下的那段地层,其下部以二叠纪孑遗生物为主;中部兼有二叠纪、三叠纪生物;上部则二叠纪孑遗分子消失,三叠纪新生属种出现,过渡层的生物属种单调,数量极为贫乏,但其层位稳定、分布广,全区可作对比。

过渡层的岩石、生物类型随晚二叠世末期沉积相区的不同而有变化,在长兴相区由薄层泥岩与石灰岩韵律互层组成,它的底部或下部夹腕足生物层和白色粘土层;在大隆相区由硅质岩与灰岩的韵律互层或硅质页岩夹硅质岩、硅质灰岩组成,底部常夹白色粘土层和火山凝

灰岩。总的看来,过渡层的岩性组合和厚度变化较大,在有些地区宏观上难以辨认,只有经过古生物学和稳定同位素化学研究后才能确定。

过渡层岩石以海底早期成岩作用为主,表生成岩为辅。无论是什么成岩类型,过渡层底部与上二叠统顶部的稳定同位素化学都不相同,但又密切相关。海底早期成岩类型的过渡层,其底部灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 与下伏地层的 $\delta^{18}\text{O}$ 相同(-7--8‰),且向上逐渐向三叠纪的广海相石灰岩(-5--6‰)靠近(表1); $\delta^{13}\text{C}$ 较下伏层的值锐减 1.5—3.3‰,多为 1 --1‰ 区间值,而过渡层的 $\delta^{13}\text{C}$ 自下而上基本上在 0--2.87‰内调整。

总的说来,过渡层中具弱到强的新生变形的海底早期成岩石灰岩,其 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 循一定规律稳定变化。根据两系间同位素组成差异划分的过渡层底界,与地层古生物学、沉积学所划分的基本一致。准同期表生成岩类型的过渡层,主要由白云质灰岩、白云岩组成,与下伏地层的界线仍然十分清楚,只不过是过渡层岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 提高 3—4‰,为-4--4.5‰,而与下伏地层的 $\delta^{18}\text{O}$ (-7--8‰)不同; $\delta^{13}\text{C}$ 仍在界线发生巨变,与海底早期成岩类型的过渡层相同。这种情况可以解释成在表生成岩条件下,碳酸盐沉积物白云石化是由大气淡水就地溶解、交代、再沉积完成的,因而只导致 $\delta^{18}\text{O}$ 变重, $\delta^{13}\text{C}$ 基本不变的特征。

表1 二叠系与三叠系间稳定同位素组成及其变化表

Table 1. The composition and changes of stable isotopes at Permian-Triassic boundary sections.

地 区 取样 层位及位置	遵义		金沙		桐梓		綦江		威丰		长兴*		仁怀		云阳		长寿		宣恩		
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$																			
T ₁	3m	-1.210	-5.32								0.4	-8.3									
	2m	-2.410	-5.76								1.0	-5.6			2.070						
	1m	-0.718	-6.52								-2.1	-7.7			1.989	-4.502	-0.101	-6.12			
		0.281	-7.58	0.511	-7.624	-0.789	-7.523	-2.47	-8.17	0.283	-8.00			-0.011	-4.031	-0.601	-4.507	-0.632	-8.00	0.928	-6.817
P ₂	1m	1.659	-7.174	2.094	-6.984	1.269	-7.524	-1.027	-7.70	0.837	-7.628	0.1	-8.0	2.039	-7.472	2.743	-4.068	2.224	-4.873		
	2m							-1.342	-7.50			3.8	-7.2								
	3m											4.1	-5.2								

* 长兴资料引自陈锦石等。

在綦江观音桥,二叠系与三叠系之间,存在不稳定的风化侵蚀面,所以,以前认为二者为不连续沉积。但是两系间稳定同位素的特征段(即 $\delta^{13}\text{C}$ 的跳跃变化段),却位于侵蚀面之上的深灰色钙质泥岩中。古生物双壳类 *Clavaria* sp. 高于泥岩层位的事实也表明侵蚀面上的深灰色钙质泥岩是过渡层沉积,与同位素资料吻合。

由此可见,根据过渡层剖面的稳定同位素组成变化,不但能够分开不同成岩条件下的二叠与三叠系界线,而且对于判别间断面的时代以及寻找隐蔽过渡层都是十分有效的。

(2)不连续沉积剖面界线的稳定同位素

两系之间为不连续沉积的剖面虽然很少,但毕竟有之,主要表现为:

①缺失过渡层,既无腕足生物层,也无稳定同位素特殊过渡段,有时甚至连白色粘土层,火山凝灰岩也找不到;上下地层的岩性、沉积构造迥然不同。

②上二叠统顶部为白云岩和白云质灰岩,具有表生成岩作用特点。

③晚二叠世末期为陆相,早三叠世为海相。

这种类型的剖面中,稳定同位素将二叠与三叠系界线位置表现得十分清楚。 $\delta^{18}\text{O}$ 在界线上下突变, $\delta^{13}\text{C}$ 在界线上下常有的锐减段缺失。以四川长寿西山剖面为例,晚二叠世末期的

长兴组燧石灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -4.87% , 上覆下三叠统层纹状泥灰岩、泥灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 自界线向上 2m 范围内稳定为 -6 — -6.12% 。与连续沉积剖面界线上下同位素组成比较, 缺少 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -7 — -8% 、 $\delta^{13}\text{C}$ 巨变为负值的特征段。陕西镇巴, 四川丰都、石柱等地, 上二叠统顶部为白云岩、白云质灰岩, 估计其稳定同位素特征与长寿西山剖面相似。这种类型剖面界线上下古生物稀少, 凭籍一般方法划开界线困难, 如果籍助稳定同位素化学组成变化规律划分界线则较易解决。

十分清楚, 大气淡水成岩作用对碳酸盐沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 初始值改变较大, 以二叠系灰岩为例, 表生成岩比海底早期成岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 提高 3—4‰; 在三叠系灰岩中, 表生成岩比海底早期成岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 提高 1.5—2‰。然而 $\delta^{13}\text{C}$ 在表生成岩和海底早期成岩中几乎没有什么变化。

我们发现, 在连续沉积的情况下, 由于介质的物理化学性质变化, 也出现类似陆上暴露面的稳定同位素特征, 即 $\delta^{13}\text{C}$ 的宽可变性, $\delta^{18}\text{O}$ 的窄可变性 (J. R. Allan, R. K. Matthews, 1982)。因此, 唯一可以标志陆上暴露面的稳定同位素性状, 只能是 $\delta^{18}\text{O}$ 数值区间的不同。

基于上述, 可以认为海底早期成岩阶段和准同期表生成岩阶段的同位素分馏, 并没有改变沉积物在沉积时期获得的初始同位素差异, 否则应用这些数据划分的两系地层间的界线, 将与用古生物地层学划分的界线难以吻合。

2 绿豆岩等时面顶底板的稳定同位素地球化学

绿豆岩标志层是上扬子台地及其邻区早、中三叠世间天然的理想等时面, 对其顶底板沉积相, 顶底板碳、氧稳定同位素, 以及绿豆岩岩石学、粘土矿物学、元素地球化学已做了十分详细的研究。读者可参见吴应林等著《上扬子台地及其邻区三叠纪岩相古地理与沉积矿产》一书(即将出版), 及上扬子地台早、中三叠世间绿豆岩顶底板沉积相(朱忠发、王光新, 1986)。

绿豆岩顶底板沉积相展布格局, 在上扬子地台西部(即上扬子台地)呈圈层环带状分布。外圈层是块状膏质微晶白云岩, 唯在康滇古陆东侧于白云岩圈之外有紫红色砂泥岩分布; 中圈层外带是条带状白云质硬石膏岩, 内带是条纹条带状菱镁矿硬石膏岩夹瘤状杂卤石岩; 里圈层是卤泥质条纹条带状硬石膏岩。就碳酸盐而言, 显然是分作两圈, 外圈为白云岩, 里圈为菱镁矿岩。在上扬子地台东部顶底板沉积相呈狭窄的北东向盆、台相平行分布。盆地相是狭窄带状的、间歇干化的海湾, 以沉积层纹状钙质泥质硬石膏岩为主, 地表露头膏盐溶失, 以去膏化泥岩、泥灰岩为主。本相区南延是广海槽盆层纹状泥灰岩, 瘤状灰岩和复理石砂页岩。该相区东面的台地相, 与上扬子台地相相似, 但主要是块状膏质微晶白云岩, 其南延于西大明山, 相变为鲕状灰岩、灰岩夹白云岩(图 1.2)。

表2 上扬子地台早中三叠世间绿豆岩顶底板碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析数据^①

Table 2. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ data for the carbonate rocks from the top and bottom of 'mung bean rock' units between the Lower and Middle Triassic on the Upper Yangzi Platform.

样号	岩类	底 板		顶 板			
		岩石名称	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$	岩石名称	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$
20②	原生	层纹状灰岩	0.592	-6.357	泥 岩		
55③	沉积	瘤状灰岩	0.191	-6.731	燧石灰岩	2.699	-5.919
56	沉积	石灰岩	0.505	-6.103	瘤状灰岩		
57	沉积	有孔虫灰岩	2.143	-5.665	有孔虫灰岩	3.223	-5.251
2	白	白云岩			石灰岩	-6.04	-9.51
7	白	石灰岩	-4.00	-9.61	石灰岩	-4.41	-9.83
18	白	石灰岩	-4.53	-8.96	石灰岩	-5.09	-8.45
23	白	石灰岩	-2.47	-13.52	黑色泥岩		
26	白	石灰岩	-3.78	-13.08	石灰岩	-5.67	-13.60
27	去	石灰岩	-3.14	-13.21	石灰岩	-3.59	-13.56
28	白	石灰岩	-6.00	-15.08	泥岩夹灰岩		
29	白	石灰岩	-5.00	-11.43	石灰岩	-6.76	-10.28
30	白	石灰岩	-4.17	-10.43	石灰岩	-5.47	-10.22
31	云	石灰岩	-2.62	-11.56	白云岩	-0.950	-3.494
32	白	角砾岩			石灰岩	-9.68	-6.60
33	化	白云岩			石灰岩	-5.33	-13.00
34	白	石灰岩			钙质泥岩	-7.15	-11.56
36	去	白云岩			石灰岩	-7.84	-11.22
37	白	石灰岩	-4.43	-7.14	石灰岩	-6.21	-7.55
38	碗	石灰岩	-4.47	-8.09	石灰岩	-5.41	-8.35
39	白	石灰岩	-3.01	-1.792	石灰岩	-2.803	-10.997
40	散	石灰岩	+0.49	-8.63			
41	白	石灰岩	-2.02	-14.29	石灰岩	-1.98	-14.08
42	盐	石灰岩	+0.58	-7.22	黑色泥岩		
43	白	石灰岩	-1.93	-10.84	石灰岩	-2.93	-13.46
44	化	石灰岩	-4.956	-9.957	白云岩		
45	灰	石灰岩	-1.94	-12.12	石灰岩	-3.12	-12.32
46	灰	石灰岩	-3.26	-14.37	石灰岩	-0.49	-14.23
48	灰	石灰岩	+1.69	-6.67	黑色泥岩		
49	岩	石灰岩	-5.58	-8.96	泥质白云岩		
50	白	石灰岩	-2.68	-10.00	石灰岩	-1.75	-10.80
51	白	白云岩			白云岩		
52	白	石灰岩	-1.65	-11.30	黑色泥岩		
53	白	石灰岩	-4.738	-9.523	石灰岩	-4.72	-9.14
54	白	白云岩			石灰岩	-1.898	-2.205

样号	岩类	底 板		顶 板			
		岩石名称	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$	岩石名称	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$
1	层	白云岩	-2.54	-2.18	碎屑岩		
2	纹	白云岩	-2.47	-2.41	石灰岩		
3	状	白云岩	-2.79	-2.55	碎屑岩		
4	泥	白云岩	-1.29	-2.69	碎屑岩		
19	质	白云岩	+0.77	-1.57	白云岩	-0.93	-2.09
21	泥	白云岩	-1.46	-3.27	白云岩	-1.70	-3.20
33	晶	白云岩	+1.73	-3.15	石灰岩		
47	白	白云岩			白云质灰岩	-0.843	-4.841
49	岩	石灰岩			泥质白云岩	0.689	-4.721
51	白	白云岩	-2.21	-2.90	白云岩	-4.76	-5.68
16	夹	白云岩	-3.42	-6.13			
17	状	白云岩	-3.71	-5.07			
24	层	白云岩	-0.46	-4.77	白云岩	+0.33	-4.79
25	质	白云岩	-0.77	-4.72			
36	晶	白云岩	+1.293	-2.430	石灰岩		
44	白	石灰岩			白云岩	-1.152	-7.416
54	岩	白云岩	+0.146	-0.863	石灰岩		
8	原	菱镁岩	-0.45	-3.82	菱镁岩	-5.23	-1.84
9	生	菱镁岩	-4.34	-4.39			
10	菱	菱镁岩	-4.00	-4.49	菱镁岩	-8.74	-4.22
12	硬	硬石膏岩			菱镁岩	-19.71	-13.71
13	石	石 膏			白云岩?	-12.81	-14.10
14	菱	菱镁岩	-6.92	-9.52			
15	菱	菱镁岩	-5.36	-7.52			

①该表汇总了1979年许晴华教授等所作“我国西南早中三叠世间“绿豆岩”等时面上下的碳、氧稳定同位素地球化学”中数据。

②该样点原层位有误,重新取样分析予以改正。

③55号取样点在小比例尺图上几乎与56号点位重合,未予标出。

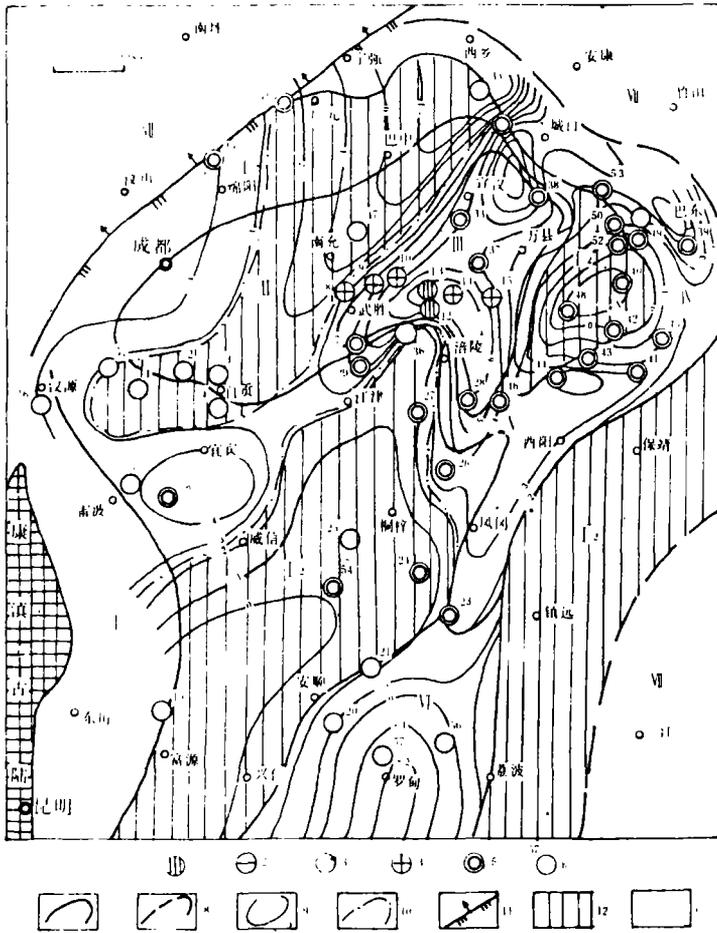


图1 绿豆岩底板 $\delta^{13}C$ 等值线与底板古地理叠合图

1. 硬石膏, 2. 原生石灰岩, 3. 白云岩, 4. 菱镁岩, 5. 去白云石化去硫酸盐化次生灰岩, 6. $\delta^{13}C$ 样点编号, 与表 2 编号一致。7. 沉积相区线(或古地理单元线), 8. 推断沉积相区线, 9. $\delta^{13}C$ 等值线, 10. 萨布哈台地高地线, 11. 推覆断裂带, 12. 萨布哈台地内高地区, 13. 萨布哈台地内低地区。

I. 萨布哈台地; I₁. 滨岸陆屑萨布哈, I₂. 碳酸盐萨布哈; II. 滨岸盐湖; III. 大陆盐湖; IV. 间歇干化海湾; V. 古水道; VI. 广海盆地; VII. 未研究区。

Fig. 1. Map showing the coincidence of $\delta^{13}C$ isoline with the palaeogeography of the bottom of 'mung bean rock' units.

1=anhydrite; 2=primary limestone; 3=dolostone; 4=magnesite rock; 5=dedolomitized and desulphatized secondary limestone; 6=number of sampling location for $\delta^{13}C$; 7=the boundary of sedimentary facies regions (or the boundary of palaeogeographic units); 8=the inferred boundary of sedimentary facies regions; 9= $\delta^{13}C$ isoline; 10=the boundary of the highs within sabkha platform; 11=nappe fracture zone; 12=the high regions within sabkha platform.

I = sabkha platform; I₁ = littoral terrigenous sabkha, I₂ = carbonate sabkha; II = littoral salt lake; III = continental salt lake; IV = intermittent desiccation bay; V = ancient channel; VI = open marine basin; VII = the unstudied area.

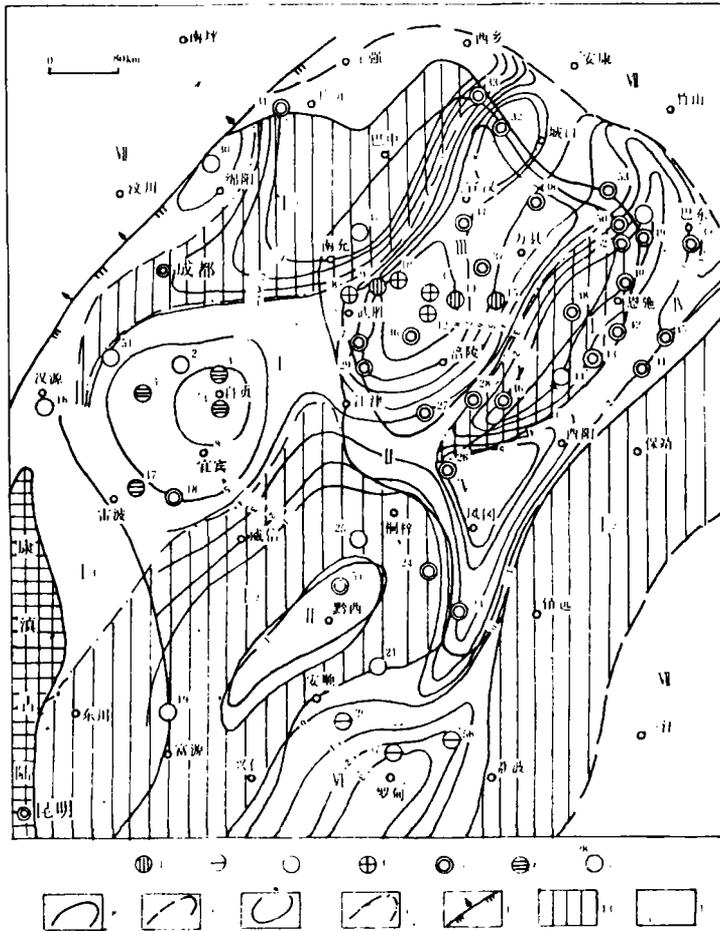


图2 绿豆岩顶板 $\delta^{13}C$ 等值线与顶板古地理叠合图

1. 硬石膏, 2. 原生石灰岩, 3. 白云岩, 4. 菱镁岩, 5. 去白云石化去硫酸盐化次生灰岩, 6. 碎屑岩, 7. $\delta^{13}C$ 样点编号, 与表2编号一致, 8. 沉积相区线(或古地理单元线), 9. 推测沉积相区线, 10. $\delta^{13}C$ 等值线, 11. 萨布哈台地内高地界线, 12. 推覆断裂带, 13. 萨布哈台地内高地区, 14. 萨布哈台地内低地区。

I. 萨布哈台地: I₁. 滨岸陆屑萨布哈; I₂. 碳酸盐萨布哈。II. 滨岸盐湖, III. 大陆盐湖, IV. 间歇干化海湾, V. 古水道, VI. 广海盆地, VII. 未研究区。

Fig. 2. Map showing the coincidence of $\delta^{13}C$ isoline with the palaeogeography of the top of 'mung bean rock' units.

1 = anhydrite, 2 = primary limestone, 3 = dolostone, 4 = magnesite rock, 5 = dedolomitized and desulphatized secondary limestone, 6 = clastic rock, 7 = number of sampling location for $\delta^{13}C$, 8 = the boundary of sedimentary facies regions (or the boundary of palaeogeographic units), 9 = the inferred boundary of sedimentary facies regions, 10 = $\delta^{13}C$ isoline, 11 = the boundary of the highs within sabkha platform, 12 = nappe fracture zone, 13 = the high regions within sabkha platform, 14 = the low regions within sabkha platform.

I = sabkha platform; I₁ = littoral terrigenous sabkha, I₂ = carbonate sabkha, II = littoral salt lake, III = continental salt lake, IV = intermittent desiccation bay, V = ancient channel, VI = open marine basin, VII = the unstudied area.

十分清楚,西部广阔台地的外圈层是滨岸潮上萨布哈,中圈层外带是滨岸盐湖,内带是大陆盐湖。东部盆台结构,实际是由一个间歇干化海湾与一个潮上萨布哈台地组成。它们是在缓慢的海退和干燥气候条件下由浅海碳酸盐台地长期演化而来,即海平面间歇下降过程中,台地暴露海面的部分,在强烈蒸发作用下逐渐形成萨布哈台地→部分干化的海湾→迅速脱离海体的滨岸盐湖;最后形成与海体完全隔断的大陆盐湖。

图 1、2 表明,绿豆岩底板(顶板)同位素等值线图不仅能够表现其沉积古地理景观,甚至能把一些重要的微环境反映出来。例如在白云岩区、硬石膏区和菱镁岩区,可以识别出不同形态、范围的高地和低地、台地盐湖与部分干化的海湾之间的古水流联系,以及湖水(或古卤水)迁移方向等。以前,上述问题常常是沉积相的难题,以古水流联系为例,绿豆岩以上 3m,和绿豆岩以下 3m 层段沉积相的古水道特征,仅正安城北清楚,其它剖面难作结论。然而 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线分布却显示出在研究区北部和东南部许多剖面上都存在古水道。又如自贡宜宾地区绿豆岩沉积时期,是不是个相对咸化的古低地,单凭岩心分析很难结论。图 1 上可见,宜宾以南出现 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -4% 的封闭区,中心偏离自贡,绿豆岩顶板 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-5\text{—}-6\%$ 的封闭区,中心在自贡,清楚表明有一范围较大的古卤水相对汇聚的咸化区。又如黔北隆起的轴向、形态,说法不一,有说东西,也有说北东,证据很少。在图 1.2 上,黔北隆起的 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线,无论是绿豆岩底板或顶板都呈北东向延伸,而且范围大致稳定,这就解决了上述争论。再如绿豆岩顶板时期黔北隆起上形成的一块范围窄小的硬石膏区,与图 2 中该区的 $\delta^{13}\text{C}-1\%$ 圈闭区一致,这说明稳定同位素资料能再现某些微环境。

在恢复或重建古地理景观的研究中,同位素资料可起到很好的作用,其成果亦有较大说服力。例如图 1、2 中,黔南桂西是广海相区,其 $\delta^{13}\text{C}$ 以正值为特征。其它各区(萨布哈、盐湖和间歇干化海湾相区等) $\delta^{13}\text{C}$ 以负值为特征。而且,盐湖区的 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线呈圈闭状;干化海湾区的 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线呈槽状。主要盐湖区 $\delta^{13}\text{C}$ 数值最小;萨布哈坪台区 $\delta^{13}\text{C}$ 数值最大。

不但 $\delta^{13}\text{C}$ 再现古地理清晰, $\delta^{18}\text{O}$ 再现古地理也不错,只是在去白云化去硫酸盐化作用强烈的地区, $\delta^{18}\text{O}$ 才不能用作古地理再建。例如川中至川东钻井控制地区、黔南桂西广海地区的 $\delta^{18}\text{O}$ 等值线分布,实际与 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线圈闭形态相似。然而广大的萨布哈区、间歇干化海湾区的 $\delta^{18}\text{O}$,由于受去白云化去石膏化作用不均匀,岩石的原始沉积物同位素保持性差,现有岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成有了变化,已不能再现其原来的沉积环境了。

我们认为,同位素等值线图中控制点的数量,以能阐明稳定同位素的变化规律为宜。因为:

(1)制作同位素等值线图时,应强调全部数据的变化趋势和控制其变化的因素,不宜按样品的多少机械联线。例如宣汉至垫江地区和自贡、宜宾地区均为低值异常集中,在沉积相分布图上它们又是相同或相连的相区,因此可将二者连成一统一的 $\delta^{13}\text{C}$ 低值异常区,而无需再在其间多采样品控制。

此外,必须考虑稳定同位素数值的变化与沉积相区的关系。如奉节、利川、黔江地区;桐梓、黔西、富源地区;巴中、南充、成都地区,都是 $\delta^{13}\text{C}$ 高值异常集中区,它们与萨布哈坪台的块状膏质微晶白云岩区大体一致。宣汉—垫江;自贡、宜宾等低值异常区,与滨岸盐湖白云岩区和大陆盐湖的菱镁岩区大体一致。因此,在实际工作中就必须考虑沉积相格局,相同的相区取样可以稀少,过渡相区取样应该密集。同时,还要考虑稳定同位素变化的若干规律,例如在盐湖相区沿东西方向, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 具有大致对称的变化,在广海相区沿东西方向具有同

样的对称变化。有了这些认识,制图时就要把这些重要判断反映出来。

(2)稳定同位素研究及其等值线图的编制应采用循序渐进,取样从稀疏至加密的工作方法。第一步是将已有的全部数据标在图上,编制一张初步的等值线图;第二步是在上阶段成果基础上,找出取样最少区、自感疑问区加密取样,以进一步修正完善等值线图。例如,在巴中、南充、成都高值区,因为膏盐分布不少,对其高值有所怀疑,于是我们便加密一个样(47号)测试检查;又如在桐梓、黔西、富源地区和黔南桂西地区样点稀少,我们便分别加密36号样、54号样和56、57号样(纠正原来的20号取样),结果只加密有限的样品,便进一步证实了这些地区的异常性质和分布形态,并与沉积相分布,绿豆岩岩石学、粘土矿物学和元素地球化学等方面研究成果有很高的吻合程度。

下面我们将讨论稳定同位素保持性问题。对此问题目前有不同的看法和结论,笔者认为形成这些分歧有以下几方面原因。

1. 研究方法不同,导致不同结论。前述表2中,原生石灰岩、去白云化去硫酸盐化次生石灰岩、白云岩、菱镁岩的碳、氧稳定同位素数据似是各不相关,但若把这些数据投影到沉积相图上,则出现明显的规律性(图1,2)。当然个别样点(如图1,2中的16、44号样的白云岩)的 $\delta^{18}\text{O}$ 似与原生石灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 无区别,但是二者的 $\delta^{13}\text{C}$ 区别甚大。岩石学研究表明这两处白云岩都部分去白云石化,因此它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 发生变化,并向原生石灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值靠近。另一方面,原岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 远比 $\delta^{18}\text{O}$ 抗拒交换的能力强,故保持了白云岩与原生石灰岩间的差别。菱镁岩的稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 自成体系,由大变小,而与白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化方向恰好相反。

2. 计算统计方法不一。例如层纹状白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 普遍比原生石灰岩高出2—4‰, $\delta^{13}\text{C}$ 低1—4‰,二者间变化幅度大、分散度高。其实这是不同沉积相区或同一相区的不同位置所赋予原岩不同初始值所致。另外,有的人在计算白云岩与石灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的差值时,常常不管相区、位置,只用白云岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的最大值与原生石灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的最小值相减即得(或用原生石灰岩的最大值与白云岩的最小值相减),这样得到的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 变化幅度就相当大,甚至难以置信。从图1,2中可见, $\delta^{13}\text{C}$ 变化相当均匀,相区与相区间变化相当平稳而有规律。又如白云岩与菱镁岩的稳定同位素差值可达20‰以上,单纯从数值上看不易理解,若从沉积相图上分析则一目了然,白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 最大值在台缘高地上,菱镁岩的最小值在大陆盐湖湖心。因此,如果不考虑样品所在的沉积相区及其在该相区所处的位置,只用机械办法统计处理,则很难得出符合实际情况的结论。

3. 全面深入分析研究不够。去白云岩化去硫酸盐化作用、重结晶作用以及后期热液变质作用等,对 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 均有分馏影响。其中以对 $\delta^{18}\text{O}$ 影响最大,破坏原岩同位素性质的差异最明显,不能用作古地理再造,但对 $\delta^{13}\text{C}$ 改变不大。对此,笔者曾在贵阳、仁怀等地同一层位、不同岩石类型(即膏质微晶白云岩,去白云化去硫酸盐化次生灰岩)、不同样点取样测试验证,发现它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值 $<1\%$;而梁平东五井绿豆岩的深部层位和地表层位的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值亦在1‰左右。所以把 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线图的等值距选作1‰或略大于1‰用作古地理恢复是合适的。显然,如果 $\delta^{13}\text{C}$ 差值 $>1\%$,再以1‰为等值线距作图,则曲线便在差值范围变化,就难以反映古地理情况了。

在研究区内,凡未受去白云化去硫酸盐化作用和后生淋溶作用严重影响的原生石灰岩、白云岩、菱镁岩,其初始的氧、碳同位素差异均未被改变,完全能用来重建沉积环境。

虽然现在还难以判定原岩同位素初始值是多少?在成岩作用中又改变多少?但是,通过

对比研究以后,我们也已认识到由成岩作用引起的同位素分馏相当均匀稳定。海底早期成岩与表生成岩不同,而且时代层位不同的沉积,在成岩阶段 $\delta^{18}\text{O}$ 的交换都不相同。我们还发现去白云化去硫酸盐化等后生作用引起的同位素分馏不甚均匀,尤其是对 $\delta^{18}\text{O}$ 改变甚大。这表明同位素的地质应用,不能离开区地质研究,不宜在任何情况下都把 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 置于同等地位。

为了证实上述看法,我们对川中至川东地区深埋地下的菱镁岩取岩心样(后生变化很少),发现其 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线变化规律相似,从沉积区边缘至中心, $\delta^{18}\text{O}$ 从 -1.84 至 -13.71% , $\delta^{13}\text{C}$ 从 -0.45% 到 -19.71% ,故二者的组成变化规律都能用来恢复沉积环境。在黔南桂西原生石灰岩沉积区,虽然地层裸露,但岩石后生风化不厉害,岩石以泥晶至微晶结构为主,它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 等值线形态十分相似,也均能用来恢复沉积环境。然而在这个区域的白云岩区,由于去白云石化去硫酸盐化作用的影响, $\delta^{18}\text{O}$ 组成随去白云岩化去硫酸盐化分布不规则而呈现不均匀的变化,连不成等值线,故难以用来恢复沉积环境,但 $\delta^{13}\text{C}$ 变负程度小,初始差异性状未被改变,尚可用作古地理恢复之用。

去白云化去硫酸盐化作用,可形成去白云化去硫酸盐化白云岩,也可形成去白云化去硫酸盐化灰岩,因此其 $\delta^{18}\text{O}$ 变化不均、幅度大。例如 17、18 号样位置相距很近,前者为块状去白云化去硫酸盐化白云岩, $\delta^{18}\text{O}$ 为 -5.77% ;后者去白云化去硫酸盐化比较彻底,已为次生灰岩,其 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -8.91% 。假定 17、18 样的原岩初始值相同,成岩同位素分馏相似,那么,在后生成岩作用中的同位素变化幅度为 2.84% 。又如 1 号样白云岩与 51 号样去白云化去硫酸盐化白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 相差 3.5% 。44 号样白云岩与 43、46 号样去白云化去硫酸盐化灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 相差 $6-7\%$ 。我们还发现绿豆岩顶、底板碳酸盐由去白云化去硫酸盐化引起的 $\delta^{18}\text{O}$ 的方向性变化,即底板 $\delta^{18}\text{O}$ 大,顶板 $\delta^{18}\text{O}$ 小,与原岩同位素初始值大小有关,这可由那些 $\delta^{18}\text{O}$ 变化幅度大且不均匀的样点,多分布在间歇干化海湾和盐湖区而得以说明。

然而,同样是这种作用,对 $\delta^{13}\text{C}$ 改变就小得多而且较为均匀。同样以 17、18 号样比较, $\delta^{13}\text{C}$ 相差 0.82% ;44 与 43、46 号样相差 $0.66-1.78\%$ 。更主要的是将 $\delta^{13}\text{C}$ 作成等值线图,与沉积相图吻合程度极好,生动表明它们具有较高的稳定同位素保持性。

三、 结 论

古代碳酸盐经过成岩作用,地表风化作用,虽然原岩初始同位素已达成新的平衡,但一般来说,并未破坏原岩初始同位素之间的初始差异。去白云化去硫酸盐化作用虽破坏了原岩初始氧同位素这一性状,但对碳同位素的初始差异,因其抗拒交换力强,而尚未能到全部破坏的程度。

判断古代碳酸盐岩稳定同位素的保持性方法,以地质研究同稳定同位素地球化学对比分析为最好。要进行系统的全面的地质研究,以区域对比为主,零星的支离破碎的对比常常带来片面性。

古代碳酸盐岩同位素地质应用的关键,是同位素交换不均匀性,要排除一切控制同位素交换不均匀作用波及的地区,才能收到显著效果。

主要参考文献

- [1]许靖华等,1983年,我国西南早中三叠世间“绿豆岩”等时面上下的碳、氧稳定同位素地球化学,中国地质科学院成都地质矿产研究所所刊第4号。
- [2]朱忠发、王光新,1986,上扬子地台早中三叠世间绿豆岩顶底板沉积相,石油与天然气地质,第7卷第4期。
- [3]朱忠发,1988,二叠系与三叠系的稳定同位素化学和两系界线划分,中国地质科学院成都地质矿产研究所所刊第九号。
- [4]吴应林、朱忠发、王吉礼等,《上扬子台地及其邻区三叠纪岩相古地理与沉积矿产》,重庆人民出版社(已送厂)。
- [5]杨遵仪等,1984,华南二叠系—三叠系界线及生物地层分带,国际交流地质学术论文集。
- [6]罗宾·巴瑟斯特,1977,《碳酸盐沉积物及其成岩作用》,中国科学院地质所《碳酸盐沉积物及其成岩作用》翻译组,科学出版社。
- [7]J. R. Allan, R. K. Matthews, 1985,早期大气成岩作用同位素标志,国外地质第2期。
- [8]J. A. Dickson, 1980,在石灰岩成岩作用期碳和氧同位素的变化, *Sedimentology*, Vol. 27, No. 1.
- [9]J. Veizer, J. Hoefs, 沉积碳酸盐岩中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的长期变化趋势,氧同位素译文集,科学技术出版社。

Stable Isotope Preservation in Ancient Carbonate Rocks and Its Geological Applications

Zhu Zhongfa

(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources)

Abstract

This paper discusses the preservation of stable isotopes from carbonate rocks based on stable isotope analysis at Permian-Triassic boundary sections in South China, and from the top and bottom of the 'mung bean rock' units between the Lower and Middle Triassic. The results are examined in combination with the regional geological setting and stratigraphy, palaeontological features, and sedimentary facies and environments.

Though initial isotope values from open marine, sabkha and salt lake deposits show some variation during early submarine diagenesis, epidiagenesis, neometamorphism and anadiagenesis, the original isotope signature generally remains clearly preserved. For example, $\delta^{13}\text{C}$ values remain unaltered. $\delta^{18}\text{O}$ values, however, show great changes. The unbalanced variations in $\delta^{18}\text{O}$ values may be attributed to dedolomitisation and desulphatisation processes. It is important not to ignore this factor when applying stable isotope analysis methods in ancient carbonate rocks to stratigraphic devesion, and the reconstruction of sedimentary environments and sea-level fluctuations.