

## 栖霞组沉积地球化学特征及其环境意义

施春华<sup>1,3</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 颜佳新<sup>2</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放实验室, 贵阳 550002;

2. 中国地质大学 地球科学学院, 武汉 430074; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

**摘要:** 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。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。本文以来宾地区铁桥剖面为重点, 通过对栖霞组灰岩的地球化学分析, 结合沉积学、古生态学特征, 认为栖霞组沉积于贫氧的沉积背景, 是在海水深度和海域的局限程度等沉积条件发生周期性变化的情况下形成的。古氧相地球化学指标  $V/(V+Ni)$ 、 $Ce/La$ 、 $U/Th$  值都适用于该组以钙质沉积为主的沉积物。黄铁矿矿化程度(DOP值)变化较大, 反映该区多变的古氧相特征。

**关键词:** 栖霞组; 缺氧沉积; 地球化学; DOP值

**中图分类号:** P588.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2004)02-0144-05

华南栖霞组是全球石炭纪—二叠纪冰期极地冰盖逐渐消融、全球大规模海侵背景中形成的一套特殊的碳酸盐岩地层。该层分布广泛, 岩性岩相及地层厚度变化小, 从下到上大致由一大的海侵沉积序列组成<sup>[1]</sup>。沙庆安等<sup>[2]</sup>、吕炳全等<sup>[3]</sup>与吴胜和等<sup>[4]</sup>研究过栖霞组的沉积环境, 认为华南栖霞组属于缺氧的沉积环境。

古氧相(Palaeo-oxygenation facies)指反映地层(或沉积物)沉积形成时沉积环境水体中, 特别是水体中溶氧量特征及其变化的各种岩石、生物和地球化学等特征的综合, 为沉积相的重要组成部分<sup>[5]</sup>。在进行古氧相分析时可根据地层中保存的生物古生态学特征、遗迹学特征、沉积地球化学特征、有机相特征等来研究。随着对缺氧沉积研究的深入, 古氧

相的地球化学分析方法越来越受重视。R. A. Berner等<sup>[6]</sup>与 R. Raiswell等<sup>[7]</sup>认为可以依据早期成岩作用过程中黄铁矿形成过程与沉积环境的关系, 用有机碳和黄铁矿中硫的重量比值(C/S)及黄铁矿矿化程度(DOP)作为古氧相地球化学指标。J. R. Hatch等<sup>[8]</sup>对北美堪萨斯州上宾夕法尼亚系黑色页岩的研究表明, 痕量元素  $V/(V+Ni)$  值能有效反映环境的氧化还原条件。B. J. Jones等<sup>[9]</sup>指出在判别古氧相地球化学时微量元素比值( $U/Th$ 、 $V/Cr$ 、 $Ni/Co$ 等)最可靠, 且它们之间有一定的对比关系(表1)。吴明清等<sup>[10]</sup>以铈异常作为一个寻迹古海洋氧化还原条件变化的化学示踪剂实例, 白顺良等<sup>[11]</sup>通过对华南泥盆纪缺氧沉积的稀土元素地球化学特征研究指出, 铈异常可用  $Ce/La$  值代替。

表1 古氧相地球化学指标对比<sup>[8,9]</sup>Table 1 Geochemical indexes of paleo-oxygenation facies<sup>[8,9]</sup>

古氧相	溶氧量/ $mL \cdot L^{-1}$	DOP	$U/Th$	$V/(V+Ni)$	$V/Cr$	$Ni/Co$
厌氧	出现黄铁矿	$>0.75$	$>1.25$	0.60~0.89	$>4.25$	$>7.00$
极贫氧	0.0~0.2					
贫氧	0.2~2.0	0.42~0.75	1.25~0.75	0.46~0.60	4.25~2.00	7.00~5.00
富氧	$>2.0$	$<0.42$	$<1.25$	$<0.46$	$<2.00$	$<5.00$

收稿日期: 2003-06-30 收到, 2004-02-09 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49002030)和国家重点基础研究发展规划项目(G1999043200)

第一作者简介: 施春华(1976—), 女, 博士研究生, 沉积地球化学专业. E-mail: monica@etang.com

本文在借鉴前人研究成果的基础上,以来宾剖面栖霞组碳酸盐岩地球化学分析为重点,结合研究区沉积学、古生态学、遗迹学等背景资料,研究本区栖霞组缺氧沉积的地球化学特征。

## 1 沉积学与古生态学特征

在确定缺氧沉积时,沉积学、古生态学和地球化学等方面资料的综合也极为重要<sup>[8]</sup>。由于栖霞组沉积在空间上极为稳定,在确定沉积环境氧化还原条件时更有必要考虑区域沉积学和古生态特征。栖霞组具如下特征:(1)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<sup>[9]</sup>,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贝类和戟贝类。其次为个体小、壳薄的小嘴贝类和石燕类。该类腕足分布广,生态适应能力强。常与海百合茎、苔藓虫、纤维海绵等共生,与国外同期缺氧盆地生物组合极为相似<sup>[16]</sup>。(2)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* 遗迹组构与 *Chondrites* 遗迹组构。反映极贫氧至厌氧环境的 *Zoophycos* 遗迹极为发育,时而出现 *Chondrites*<sup>[1]</sup>。(3)反映沉积环境贫氧至厌氧特征的水平层理和层

纹极为普遍。虽然大多数层纹遭受过后期成岩作用的改造,但原生沉积特征的差异仍十分清楚。在碳质页岩中,常发育黄铁矿结核或晶粒。

## 2 样品采集与分析方法

分析样品采自来宾铁桥剖面栖霞组下段 30 层以内的纹层灰岩、江西慈化栖霞灰岩及浏阳永和栖霞灰岩。黄铁矿矿化程度 (DOP) 值采用 R. Raiswell 和 F. Buckley 的计算公式<sup>[7]</sup>:  $DOP = w(\text{Fe}_{\text{黄铁矿}}) / [w(\text{Fe}_{\text{HCl}}) + w(\text{Fe}_{\text{黄铁矿}})]$ 。黄铁矿中的铁用 Charles 逐步分离法提取<sup>[12]</sup>,  $\text{Fe}_{\text{HCl}}$  用 R. A. Berner 热盐酸溶解法测定<sup>[13]</sup>。Ni、Co、Cr 含量测定采用原子吸收光谱法,其余采用 X 射线荧光法测定。

## 3 结果与讨论

分析结果如表 2、表 3 所示。由表可见,江西慈化洪桥剖面 8 个样品的  $V/(V+Ni)$  值较低(小于或等于 0.60),来宾铁桥剖面 22 个样品的  $V/(V+Ni)$  值都小于 0.30,指示水体分层不强烈的贫氧环境;所有 Ce/La 比值都大于 1.5,30 个数据中有 26 个数据 U/Th 值大于 0.75,亦指示环境缺氧的特点,而 Ni/Co(小于 2.5)、V/Cr(小于 1.5)值例外。

表 2 栖霞组沉积环境古氧相地球化学特征

Table 2 Geochemical data for the palaeo-oxygenation faces in the Qixia Formation

序号	样品号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	V/(V+Ni)	U/Th	Ce/La	Ni/Co	V/Cr	DOP
1	LB-5-1	2.19	0.64	52.6	0.84	0.66	35.57	2.11	2.27	0.94	0.93
2	LB-5-2	5.09	1.29	50.24	0.85	0.70	3.47	2.05	2.00	0.44	0.71
3	LB-5-3	1.25	0.46	53.19	0.84	0.71	45.28	1.89	2.21	0.87	0.96
4	LB-5-4	3.98	1.40	50.53	1.03	0.64	10.92	1.96	2.19	0.58	0.95
5	LB-5-5	1.44	0.31	53.78	0.73	0.55	71.15	2.41	1.78	1.01	0.92
6	LB-7-1	14.29	2.37	41.96	2.39	0.73	0.71	1.82	2.34	0.89	0.69
7	LB-8-1	23.26	3.97	24.82	11.95	0.79	0.44	1.46	2.09	0.62	0.39
8	LB-9-1	19.83	2.21	39.60	2.19	0.71	0.77	1.57	1.84	0.70	0.45
9	LB-10-1	6.07	0.69	49.94	1.25	0.59	9.09	1.78	2.38	0.84	0.55
10	LB-12-1	9.70	1.68	46.39	1.81	0.65	0.39	1.88	2.02	1.12	0.41
11	LB-13-1	17.95	1.70	42.26	1.59	0.66	1.40	1.70	1.85	1.10	0.47
12	LB-14-1	7.85	1.00	49.35	1.35	0.59	0.98	2.02	1.68	0.92	0.53
13	LB-15-1	7.25	1.27	49.05	1.55	0.61	0.54	2.01	1.97	1.19	0.74
14	LB-17-1	3.20	0.76	52.01	1.09	0.68	2.52	1.71	1.62	1.32	0.73
15	LB-19-1	12.02	0.91	45.21	1.76	0.64	3.42	2.44	2.02	0.90	0.87
16	LB-20-1	3.14	0.72	52.30	1.08	0.58	2.64	2.13	1.80	1.18	0.81

续表 2

序号	样品号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	V/(V+Ni)	U/Th	Ce/La	Ni/Co	V/Cr	DOP
17	LB-22-2	4.34	0.26	52.01	0.99	0.53	1.94	1.96	2.18	0.92	0.56
18	LB-24-1	19.55	1.57	38.71	3.39	0.74	3.15	1.85	3.02	0.95	0.62
19	LB-26-1	1.26	0.12	54.37	0.66	0.54	19.85	2.67	1.74	1.11	0.59
20	LB-27-1	1.99	0.20	53.78	0.88	0.53	23.04	2.23	1.57	0.96	0.53
21	LB-29-1	5.56	0.71	51.12	0.80	0.51	9.64	2.39	2.45	0.82	0.80
22	LB-30-1	2.27	0.52	53.19	0.91	0.51	4.88	2.48	1.83	0.87	0.72
41	CH-7	16.36	0.03	39.30	9.03	0.61	19.82	1.83	2.52	1.65	0.96
42	CH-8	11.2	0.02	44.92	5.63	0.53	11.77	2.02	2.09	1.44	0.77
43	CH-9	1.66	0.01	53.93	1.21	0.42	4.39	2.85	1.66	1.37	0.60
44	CH-10	2.51	0.01	52.89	1.90	0.42	3.07	2.90	1.60	1.58	0.33
45	CH-11	1.50	0.01	53.78	1.14	0.40	5.60	2.79	1.69	1.55	0.72
46	CH-12	9.95	0.01	45.51	5.73	0.49	3.27	2.42	2.54	1.41	0.57
47	CH-13	5.62	0.09	49.94	3.30	0.45	6.30	2.26	1.84	1.63	0.24
48	CH-14	5.99	0.04	50.24	2.74	0.48	8.27	2.16	1.83	1.49	0.25

注:SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO 的单位为重量%; 常量微量元素由湖北地质局测试中心测定,精度为 0.01;DOP 值由中南民族学院化学系测定;微量元素比值为质量分数比

表 3 栖霞组灰岩的 DOP 值

Table 3 DOP data of carbonates in the Qixia Formation

序号	样号	DOP	序号	样号	DOP	序号	样号	DOP
23	LB-31-1	0.76	36	LB-61-1	0.16	57	LY-9	0.94
24	LB-32-1	0.84	37	LB-62-1	0.9	58	LY-10	0.98
25	LB-33-1	0.61	38	LB-68-1	0.43	59	Yhj-1	0.88
26	LB-33-2	0.92	39	LB-69-1	0.56	60	Yhj-2	0.97
27	LB-53-1	0.89	40	LB-70-1	0.76	61	Yhj-3	0.97
28	LB-54-1	0.87	49	LY-1	0.92	62	C-53-1	0.54
29	LB-55-1	0.59	50	LY-2	0.95	63	C-62-1	0.29
30	LB-56-1	0.92	51	LY-3	0.87	64	C-53-2	0.74
31	LB-57-1	30.9	52	LY-4	0.93	65	C-57-1	0.69
32	LB-58-1	0.9	53	LY-5	0.76	66	C-57-2	0.28
33	LB-58-1	0.75	54	LY-6	0.57	67	C-58-1	0.12
34	LB-59-1	0.78	55	LY-7	0.96	68	C-59-1	0.61
35	LB-60-1	0.76	56	LY-8	0.8	69	C-60-2	0.73

巢湖平顶山剖面栖霞组碳质或钙质页岩中,V/Cr 值与之大体相同,但均具有反映缺氧环境的正铈异常。湖北巴东水布垭剖面栖霞组碳酸盐岩 V/Cr 值也与之相似<sup>[14]</sup>(均小于 1.0)。相反,一些较纯灰岩中,V/Cr 值较高(大多数大于 1.0,3 个样大于 2.0)<sup>[15]</sup>。据 J. R. Hatch 等资料,北美堪萨斯上宾夕

法尼亚系黑色页岩中,Cr 含量一般与 U、V、Mo、Cd、Zn 及有机质含量等一起随沉积环境氧化还原程度的变化而变化,但少数样品中出现反向变化。进一步的有机质组成和物源分析发现,Cr 含量变化趋势异常的样品与其含较丰富海相藻类有机质有关。众所周知,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。栖霞组的有机地球化学研究表明,主峰碳多为 $^{17}\text{C}$ 或 $^{19}\text{C}$ ,表明母质来源以海洋生物尤以藻类为主<sup>[2,15]</sup>。因此本组内较低的V/Cr值可能一方面与灰岩中有机质含量较低而V含量也较低有关;另一方面可能与栖霞期海藻大量发育、海相藻类生物对Cr的富集有关。古氧相地球化学指标Ni/Co值标准由B. J. Jones等<sup>[9]</sup>提出后,不少学者用以成功解释沉积环境的特征。但本次研究发现其意义值得进一步研究。本次30个贫氧环境中灰岩样品Ni/Co值均小于3.0,这可能与重金属Ni含量偏低有关,与沉积背景中有机质含量和类型亦有关系。

值得指出的是,大多数古氧相微量元素地球化学指标所依据的岩性大多为泥质岩类,泥质和有机质含量均较高。本次研究样品均系碳酸盐岩。与大多数黑色页岩相比,本组岩石普遍贫金属元素。但如上所述,除Ni/Co与V/Cr外,大多数适用于泥质岩的指标同样适用于含有机质和泥质的碳酸盐岩。

来宾地区40个碳酸盐岩样品中有37个DOP值大于0.42,平均值为0.71;8个菊花石围岩样中有5个DOP值大于0.42,平均值为0.50;表明来宾地区栖霞期总体缺氧。

江西慈化栖霞灰岩的8个样品中有5个DOP值大于0.42,平均值为0.55,表明该区缺氧的沉积环境。该区8个样品的DOP值变化趋势表现出一定的周期性(图1),亦反映出沉积环境含氧量发生周期性变化的特点<sup>[7]</sup>。这与野外观察到的沉积旋回地质特征相一致。这种特征在华南其它地区栖霞灰岩中都有表现。

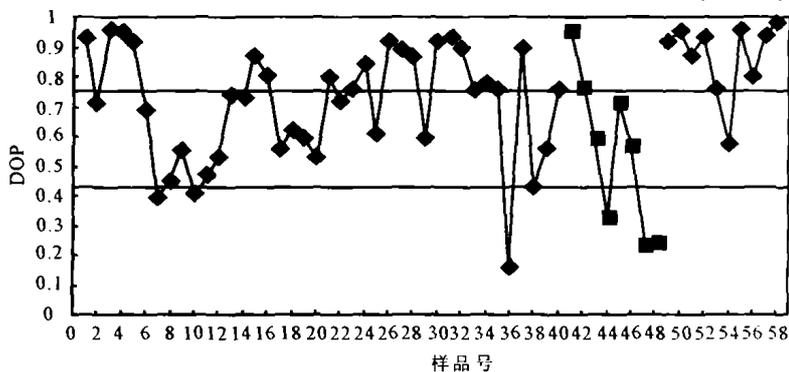


图1 华南栖霞灰岩的DOP值的周期变化

Fig. 1 Periodic change of DOP values for the Qixia carbonates in South China

浏阳地区10个栖霞组碳酸盐岩样品的DOP值均大于0.42,平均值为0.87,指示环境缺氧的特点。据文献报导<sup>[16]</sup>,硫酸盐还原反应与有机质产率和沉

积速率等呈正相关。野外地质资料表明,浏阳地区碳酸盐岩颜色较其它灰岩深,表明含丰富的有机质,还原性较强,导致该区环境缺氧。

以上特征表明,来宾、慈化、浏阳地区碳酸盐岩的DOP值都反映了环境缺氧的特征;它们与含氧量的关系为浏阳<来宾<慈化;还原强度变化趋势则与之相反。DOP值在三个剖面上变化的周期性(图1)表明沉积环境的含氧量也具周期性变化。

## 4 结 论

缺氧沉积中以有机质含量较高为特征,但含较丰富有机质的沉积物并不一定就是缺氧环境,也可以是高生物产率或快速沉积的产物<sup>[7,8]</sup>。因此缺氧沉积的确定需要综合地球化学、沉积学和古生态学等多方面的资料。研究表明,栖霞期为一沉积速率较快时期<sup>[1]</sup>,呈现总体缺氧的特征。古氧相地球化学指标V/(V+Ni)、Ce/La、U/Th等都指示本区栖霞组缺氧的沉积特征。V/Cr、Ni/Co比值与前人资料有出入,有待于进一步研究。

研究区的黄铁矿矿程度(DOP值)也反映环境缺氧的特征。根据三个剖面岩样的DOP值大小,判别其沉积环境的含氧量的关系为:浏阳<来宾<慈化,其还原强度变化趋势则与之相反。DOP值在三个剖面上的变化周期性表明沉积环境的含氧量也发生周期性变化,波动于富氧至厌氧相之间。形成了栖霞组复杂而多变的古氧相特征。结合研究区的古生态学、沉积学特征,我们认为研究区的缺氧环境可能是由于生物过度繁荣和快速沉积及海平面变化

所致。

## 参考文献(Reference):

- [1] 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.  
Yan Jiaxin, Du Yuansheng. The influence of glaciation on low latitude shelf carbonate sedimentary environment and sedimentation—Three cases from South China[J]. Geological Science and Technology Information, 1994, 13(3): 48-56. (in Chinese with English abstract)
- [2] 沙庆安,吴望始,傅家谟. 黔桂地区二叠系综合研究——兼论含油气性[M]. 北京: 科学出版社, 1990.

- Sha Qing'an, Wu Wangshi, Fu Jiamo. Comprehensively study and oil-bearing behaviour of Permian in area of Guizhou and Guangxi[M]. Beijing: Science Press, 1990. (in Chinese)
- [3] 吕炳全, 瞿建忠. 下扬子地区早二叠世海进和上升流形成的缺氧环境的沉积[J]. 科学通报, 1989, 22: 1721-1724.  
Lv Bingquan, Qu Jianzhong. Deposition of anoxic environment formed by transgression and upwelling of Early Permian in the Lower Yangtze[J]. Chinese Science Bulletin, 1989, 22: 1721-1724. (in Chinese).
- [4] 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): 29-36.  
Wu Shenghe, Feng Zengzhao, He Youbin. Study on anoxic environments of Permian in the Middle and Lower Yangtze[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994, 12(2): 29-36. (in Chinese with English abstract)
- [5] 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.  
Yan Jiaxin, Zhang Haiqing. Palaeo-oxygenation facies: A new research field in sedimentology[J]. Geological Science and Technology Information, 1996, 15(3): 7-13. (in Chinese with English abstract)
- [6] Berner R A, Raiswell R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks[J]. Geology, 1984, 12: 365-368.
- [7] Raiswell R, Buckley F. Degree of pyritization of iron as a palaeoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1988, 58(5): 812-819.
- [8] Hatch J R, 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: 65-82.
- [9] Jones B J, Manning A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111: 111-129.
- [10] 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元素示踪剂[J]. 科学通报, 1992, 37(3): 242-244.  
Wu Mingqing, Ouyang Ziyuan. Ce anomaly—A chemical element tracer indicate the variation of redox condition on palaeo-ocean. [J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 37(3): 242-244. (in Chinese)
- [11] Bai S L, Bai Z Q, Ma X P. Devonian events and biostratigraphy of South China. Chapter 3: Ce/La ratio as marker of palaeoredox[M]. Beijing: Peking University Press, 1994. 21-24. (in Chinese)
- [12] Lord C J. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials[J]. J. Sediment Petrol., 1982, 52(2): 664-666.
- [13] Berner R A. Sedimentary pyrite formation[J]. Am. J. Sci., 1970, 268(1): 1-23.
- [14] 颜佳新, 伍明, 李方林, 方念乔. 湖北省巴东栖霞组沉积成岩作用地球化学特征研究[J]. 沉积学报, 1998, 16(4): 78-84.  
Yan Jiaxin, Wu Ming, Li Fanglin, Fang Nianqiao. Geochemistry of sedimentation and diagenesis in Qixia Formation (Early Permian) of Badong, Hubei Province [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(4): 78-84. (in Chinese with English abstract)
- [15] 江纳言, 贾蓉芳, 王子玉. 下扬子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.  
Jiang Nayan, Jia Rongfang, Wang Ziyu. Palaeogeography and geochemistry of Permian in the Lower Yangtze [M]. Beijing: Petroleum Industrial Press, 1994. (in Chinese)
- [16] Lin S, Morse J W. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments[J]. American Journal of Science, 1991, 291(1): 55-89.

### Sedimentary Geochemistry of the Qixia Formation and its Environmental Implication

SHI Chun-hua<sup>1,3</sup>, HU Rui-zhong<sup>1</sup>, YAN Jia-xin<sup>2</sup>

1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Faculty of Graduate Students, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China

**Abstract:** Palaeo-oxygenation facies feature is an important content for recovery of sedimentary environments and palaeocean. Geochemistry of sediments and/or rocks in anoxic environments is commonly an important indicator for the interpretation of palaeoredox conditions. Analyses of limestone samples collected from the Qixia Formation, integrated with their sedimentary and palaeoecological characteristics, have confirmed that the carbonate successions in the study area were accumulated in a dysaerobic environment. It is suggested that most geochemical indices, for example, U/Th, V/(V+Ni) and Ce/La are valid for the interpretation of argillaceous limestones. The DOP data vary widely, indicating a changeable feature of the palaeo-oxygenation facies.

**Key words:** Qixia Formation; anoxic sediment; geochemistry; DOP