

湘黔地区早寒武世黑色页岩有机 碳同位素组成变化及其意义

陈 兰, 钟 宏, 胡瑞忠, 肖加飞

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

【摘 要】 对扬子地台湘黔地区早寒武世黑色页岩有机碳同位素的组成变化进行野外地质观察与室内分析研究表明:研究区灯影组白云岩主要为碳酸盐台地沉积环境,牛蹄塘组黑色页岩主要为陆棚沉积环境,湖南地区有可能水体更深,过渡到斜坡相沉积区。通过分析,湘黔地区黑色页岩有机碳含量(TOC)为0.05%~12.31%,平均为4.97%。有机碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)组成的变化幅度很大,从-29.49‰~-34.41‰(PDB),平均为-31.78‰,最大偏移量为4.3‰。牛蹄塘组黑色页岩的 $\delta^{13}C_{org}$ 和TOC含量变化也很大,具有明显的3个升降旋回,代表海平面具有海进海退变化特征。而下伏地层灯影组白云岩 $\delta^{13}C_{org}$ 值相对比较高,代表海平面下降。研究区两个典型剖面的有机碳同位素变化曲线反映了该期海平面变化,海洋原始生产率以及上涌洋流的变化情况,揭示湘黔地区早寒武世的古海洋信息。

【关键词】 早寒武世;黑色页岩;有机碳同位素;古海洋;湘黔地区

中图分类号:P534.41 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2006)01-0081-05

0 引 言

中国南方早古生代广泛分布富有机质的黑色页岩,并伴有Mo, Ni, PGE, V, Au, Ag等稀有和贵金属元素,因此具有重要的理论意义和潜在的经济价值。Clarke^[1]提出早古生代的黑色页岩模式和现今黑海相似,代表一种深水滞留盆地沉积。刘宝珺等^[2]对早古生代黑色页岩进行了层序地层学研究,认为代表一套海侵体系域沉积,并伴有凝缩段的磷块岩沉积。姜月华等^[3]认为我国南方古生界至少有

4次大规模的缺氧事件发生,均在地质记录中表现出相似的沉积特征,即黑色页岩的大量分布。李有禹^[4]根据黑色硅质岩的主量、微量和稀土元素分布特征,提出湘西一带硅质岩是一种典型的喷流岩,并构成湘西北钼镍多金属矿床的容矿岩系。吴朝东等^[5]及Goldberg *et al*^[6]详细报道了黑色页岩多种形态硫的特征。由此可知,早古生代这套黑色页岩在层序地层、硫同位素、微量和稀土元素等方面都留下了记录,那么在有机碳同位素方面是否也具有明显的变化呢?研究针对湘黔地区早寒武世黑色页岩的两个典型剖面,试图从有机碳同位素组成变化揭示

其古沉积环境、海平面变化等信息。

1 区域地质背景

晚震旦世到早寒武世,中国南方长期处于构造拉张背景,自北而南的构造格局依次为秦岭海、扬子地台、华南海和华夏古陆(图 1a)^[3,7~9]。在这一长期构造格局下,扬子地台南、北边缘始终保持着被动大陆边缘的性质^[3]。选取扬子地台两个典型剖面,即贵州遵义地区松林剖面和湖南张家界地区柑子坪剖面,其下寒武统地层自下而上依次为牛蹄塘组(ϵ_{1n})、明心寺组(ϵ_{1m})、金顶山组(ϵ_{1j})和清虚洞组(ϵ_{1q})(图 1b,c)。除清虚洞组发育一套深灰色含生物碎屑灰岩、泥/亮晶灰岩之外,其余 3 个组均发育海相碎屑岩,主要为黑色页岩、泥岩、泥质粉砂岩、

粉-细砂岩等。早寒武世早期牛蹄塘组主要沉积一套黑色或灰黑色薄层状磷块岩、硅质岩、炭质页岩、页岩、泥岩,假整合于晚震旦世灯影组灰白色含砂屑粉-细晶白云岩之上(图 2)。灯影组白云岩,晶间孔发育,常被石英充填,为一种陆上暴露标志,代表海平面下降时的侵蚀面。褐铁矿具有继承黄铁矿晶形,呈细小质点状零星分布,并析出少许铁质局部污染岩石,白云岩的基底及内碎屑微相特征表明其沉积环境水动力能量相对低。因此,灯影组白云岩主要沉积环境为碳酸盐台地相。而早寒武世早期的牛蹄塘组,发育一套海相碎屑岩,炭质页岩、页岩和泥岩的微细纹层理发育,黄铁矿含量高,呈星点状分布。产海绵古针、骨丝及海绵体以及大量的菌藻类,为陆棚沉积环境,湖南柑子坪剖面代表相对深水的沉积环境,可能过渡到斜坡相。

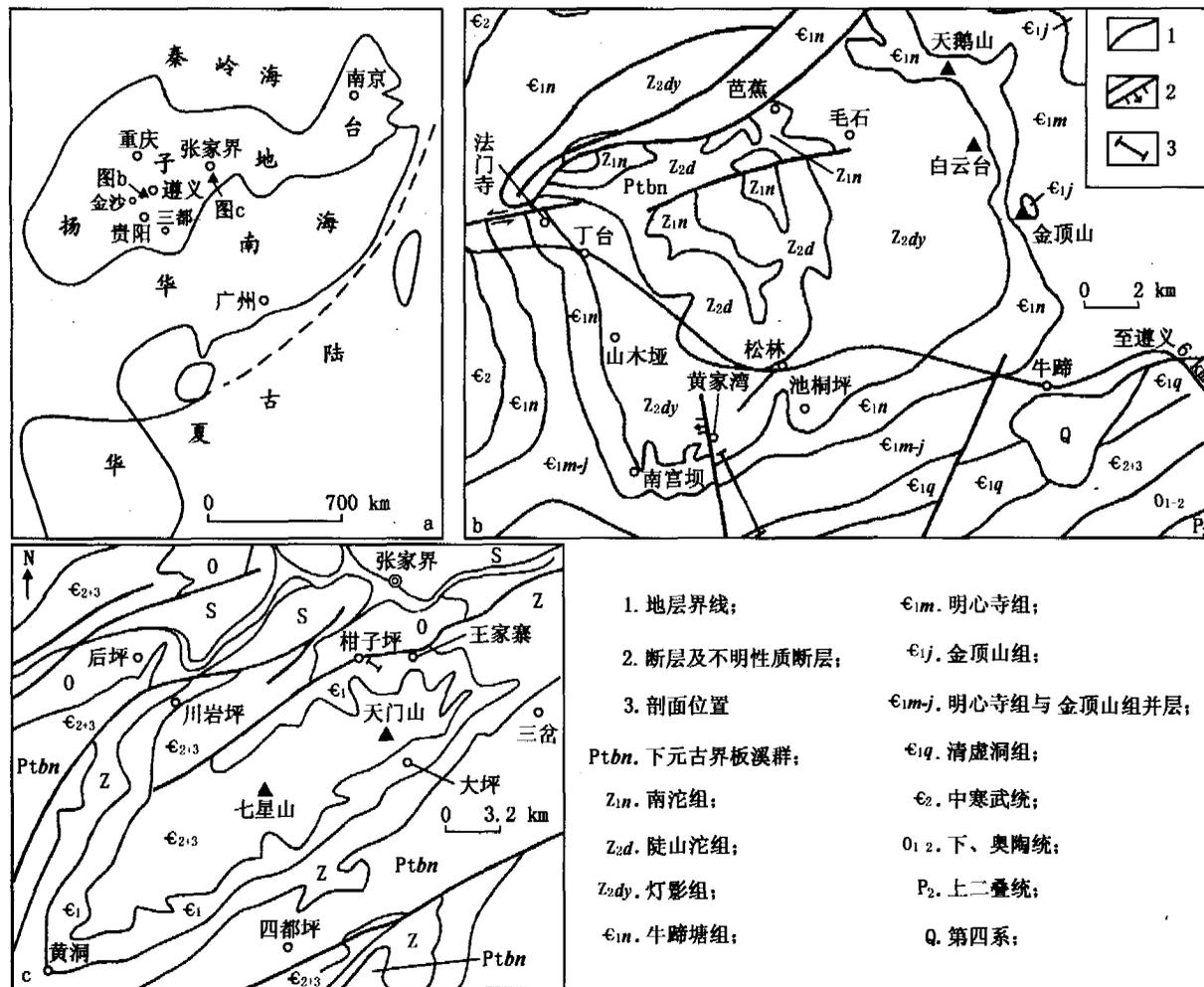


图 1 研究区大地构造位置及剖面地质图(据文献[3]移动)

Fig. 1 The Tectonic and geological map of the Xiang-Qian area (Modified from Reference 3)

2 实验方法

样品采集过程中,尽可能采集新鲜样品。灯影组

作为参考,采样密度没有明确的规定。对于下寒武统牛蹄塘组黑色页岩,加大密度采样,一共采了 39 个样品,黄家湾剖面 27 个,柑子坪剖面 12 个。有机碳同位素测定的样品磨碎至 200 目,用盐酸和氢氟酸

(HCL/HF)处理,除去岩石中的碳酸盐和硅酸盐等无机矿物,然后用去离子水清洗至中性;重复以上步骤直至无机矿物完全去除为止。经过以上步骤处理过的样品再经索氏抽提器用苯-丙酮二元混合溶剂(2:5)抽提 72 h,除去可溶有机质,将其纯化即为干酪根。元素分析用德国产的 Vario EL III 元素分析仪,于酪根碳同位素用 Finnigan Delta Plus XL 同位素质谱仪测定,测定精度为 $\pm 0.2\%$,统一用 PDB 标准。由中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。

3 测试结果

研究区黑色页岩有机碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)组成(表 1)的变化很大,其中松林剖面:TOC 含量从 0.07%~7.91%,平均值为 2.52%。 $\delta^{13}C_{org}$ 值从 -29.49‰~-34.41‰(PDB),平均值为 -31.75‰,发生了负偏移,偏移量达到 4.3‰,并且具有 3 个明显的升降旋回(图 2)。剖面从 42.35 m 往上, $\delta^{13}C_{org}$ 基本趋于稳定,在 -30.6‰ 上下波动,尤其是到了剖面顶部,即明心寺组底部,颜色变浅,泥质含量减少,粉砂质增多, $\delta^{13}C_{org}$ 值为 -29.96~-30.73‰,变化很小,与下伏地层牛蹄塘组中下部相比,其 $\delta^{13}C_{org}$ 值发生了明显的变化。柑子坪剖面:TOC 从 0.25%~12.31%,平均为 7.41%, $\delta^{13}C_{org}$ 值从 -31.82‰~-31.38‰,平均值为 -31.80‰,最大偏移量为 1.4‰。相比之下,柑子坪黑色页岩的有机碳含量比松林剖面要高得多,有机碳同位素值要低得多。

4 讨论

4.1 结果可信度检验

有机地球化学的研究结果表明,干酪根极其稳定,因而用干酪根来测定沉积物的 $\delta^{13}C_{org}$ 值,要比用同一样品中的总有机碳来测定更为准确^[10]。在成岩作用过程中,后期热变质作用和上、下地层的可溶有机质对原生地层有机碳同位素组成的混入污染,可能会造成测试结果与原始碳同位素信息之间的偏差^[10,11],但可以利用干酪根的 H/C 原子比进行检验。对于那些 H/C 原子比大于 0.2 的样品,其干酪根的 $\delta^{13}C$ 值变化不会超过 5‰。研究区黑色岩系的 H/C 原子比均大于 0.2,因此它们的 $\delta^{13}C_{org}$ 值接近原始有机碳的同位素组成。

4.2 地质意义

华南早古生代黑色页岩直接沉积在海退事件侵

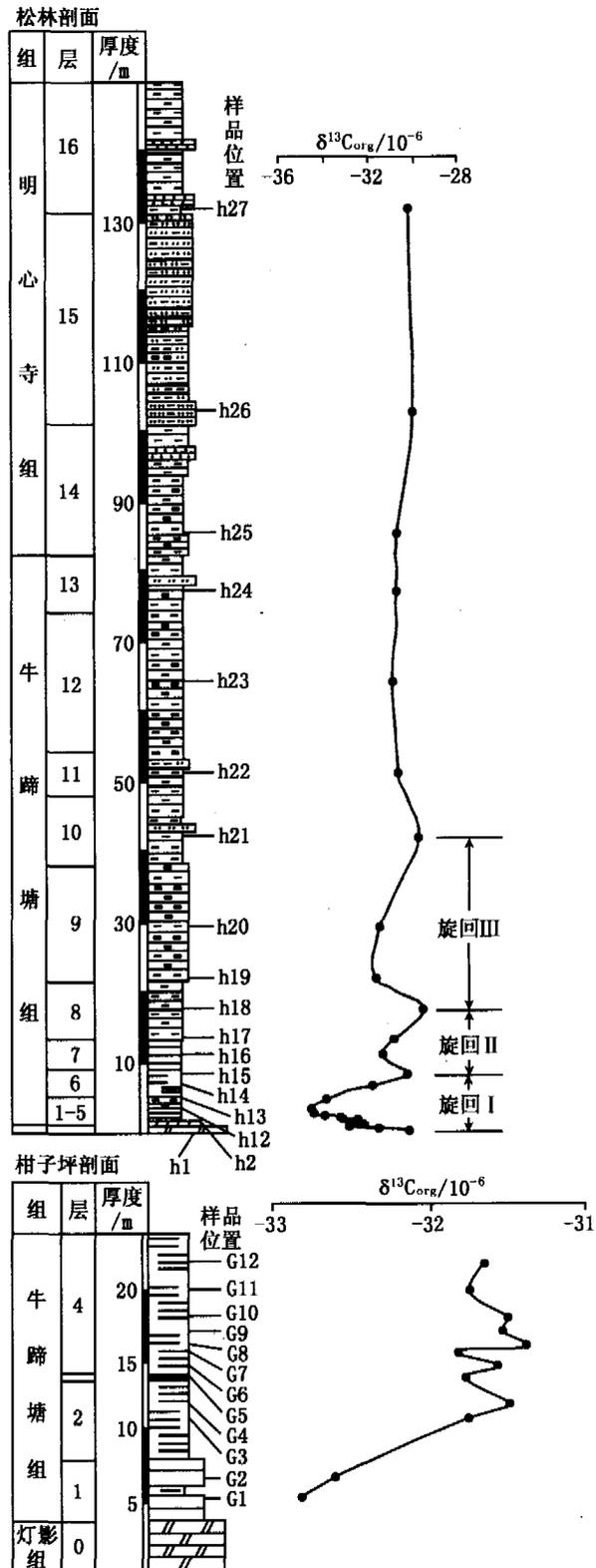


图 2 湘黔地区晚震旦世—早寒武世早期岩性柱状图及有机碳同位素变化曲线图

Fig. 2 The stratigraphic sequence and organic carbon isotope curves from Late Sinian to Early Cambrian in the Xiang-Qian area

蚀的假整合面上,处在全球性海平面上升的最大海侵时期,是海退层和海进旋回层的转折部位。其下伏地层发育灰白色白云岩,TOC 含量低,小壳化石非

表 1 湘黔地区黑色页岩有机碳同位素的组成
Table 1 Organic carbon isotopes of the Sinian and Early Cambrian black shales in the Xiang-Qian area

剖面	样品号	采样位置 /m	地层	TOC /%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}/\text{‰}$ (PDB)	H/C
松林	h27	132.34	明心寺组		-30.22	
	h26	103.36			-29.96	
	h25	85.7			-30.73	
	h24	77.34			-30.68	0.46
	h23	64.43			-30.87	0.38
	h22	51.53			-30.64	0.44
	h21	42.35			-29.73	0.26
	h20	29.62			-31.46	0.36
	h19	22.13			-31.56	0.33
	h18	17.61			-29.49	0.52
	h17	13.51	牛蹄塘组		-30.81	0.29
	h16	11.24			-31.38	0.62
	h15	8.39			-30.17	0.53
	h14	6.57			-31.75	0.47
	h13	4.86			-33.77	0.37
	h12	3.21			-34.41	0.43
	h11	2.66			-34.37	0.45
	h10	2.36			-33.90	0.42
	h9	2.21			-33.87	0.45
	h8	1.93			-33.13	0.32
	h7	1.78	灯影组		-32.44	0.31
h6	1.63			-32.67	0.25	
h5	1.35			-32.41	0.29	
h4	1.2			-32.23		
h3	0.95			-32.79		
柑子坪	h2	0.75		-31.65		
	h1	0.55		-30.14		
	G12	22.27	牛蹄塘组	8.55	-31.65	0.31
	G11	20.27		9.47	-31.75	0.32
	G10	18.27		7.56	-31.51	0.31
	G9	17.27		8.38	-31.53	0.31
	G8	16.27		7.78	-31.38	0.33
	G7	15.77		8.45	-31.82	0.31
	G6	14.77		8.39	-31.57	0.32
	G5	13.94		8.95	-31.77	0.30
	G4	12.04		8.81	-31.49	0.34
G3	11.04	12.31		-31.75	0.30	
G2	6.822	0.27		-32.60	0.32	
G1	5.35	0.29	-32.82	0.34		

常丰富,并具有异地搬运特点,常见鸟眼构造和膏模孔,为碳酸盐台地沉积环境,而黑色岩系直接覆盖在海退旋回层顶部的沉积间歇面上,有机碳含量高,微细纹层发育,莓球状铁矿呈星点状分布,缺乏底栖生物,含丰富的低等菌藻类浮游生物,具有海平面上升特点,为陆棚沉积环境,柑子坪剖面有可能代表更深的斜坡沉积环境。

在南沱冰期以后,海平面开始上升,扬子海侵扩大,形成了我国南方广泛分布的下寒武统黑色岩系^[12]。黑色页岩在南方沉积地壳中分布层位较多,但可确定与大洋缺氧事件有关的黑色页岩沉积物,从现有资料,只能把下寒武统牛蹄塘组底部的黑色页岩,作为瞬时灾变沉积物,并可与全球大洋缺氧事件对比^[2]。其他的黑色页岩,如奥陶系五峰组页岩、志留系龙马溪组黑色页岩、泥盆系深水台间盆地的黑色碳质、硅质页岩,以及二叠系的黑色页岩、硅质岩等均为还原环境中的缺氧沉积。因此,研究区牛蹄塘组黑色页岩代表了该期的灾变事件——大洋缺氧事件。

有机碳同位素是分析古海洋不可缺少的部分^[13,14]。研究区有机碳同位素组成具有明显的升降旋回特征,反映了该期海平面变化情况。剖面底部为

晚震旦世的灰白色白云岩,晶间孔发育,常被石英充填,为一种陆上暴露标志,代表海平面下降时的侵蚀面。而牛蹄塘组发育一套薄层状的磷块岩、硅质岩、炭质页岩、页岩和泥岩, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值逐渐减少,海平面处于上升阶段。当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值减小到最低值时,代表了早寒武世最大海进期。该时期滨岸线迅速向陆方向迁移,浪基面随之升高,水体加深,光合作用所能达到的界面也上升,导致下部水体严重缺氧,底栖生物缺乏。此外,可容纳空间增大,向海方向陆源组分越来越少,以致盆地逐渐变为非补偿饥饿状态。当生物化石大量出现,生物成因的碳组分多时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值表现出明显增大现象,海平面开始下降。

在 Tommotian 早期,扬子区当时基本上都处在全球海侵引起的缺氧环境下,在这一背景下 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值达到低值,但在产有化石很丰富的层位, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值表现出明显增大的现象,说明 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值变化与古生物生产力有关。李任伟等^[15]提出扬子地台黑色岩系形成于一个具有高有机产率的上升洋流环境,并建立了一个碳同位素组成分层结构模式。Shen *et al* 认为碳同位素组成发生负偏移反映了沉积环境的变化并导致了生物的绝灭^[16,17]。扬子地台在晚震旦世-早寒武世处于全球海平面上升阶段,底层洋流活跃,在沿岸带形成上升流,使表层生产力进一步增强,底层水含氧量减少。在这种背景下,氧化作用缓慢,生物死亡沉积后容易保存。大量陆源碎屑中的有机物质与海水表层浮游生物死亡之后的有机体一道下沉,下沉过程中的氧化分解作用消耗了水体中大量的氧,再加上上升洋流也分解有机质,因此底层水迅速变成“无氧状态”,导致沉积物中海洋生物死亡,有机质突然急增而大量保存下来,加强了缺氧环境。与白垩纪 Cenomanian/Turonian 大洋缺氧事件一样,其形成与全球海平面上升和高生物生产率有关。

5 结 论

5.1 从详细的野外工作以及室内薄片鉴定,认为贵州松林地区晚震旦世灯影组为碳酸盐台地沉积环境,牛蹄塘组为陆棚沉积环境,湖南柑子坪剖面有可能代表更深的斜坡沉积环境。

5.2 研究区 TOC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值具有明显的升降旋回特点,代表该期海平面变化。

5.3 研究区这套黑色页岩沉积代表早 Tommotian 期的大洋缺氧事件,全球处于海平面上升阶段,加上涌流的影响,底栖生物缺乏,有机质突然急增而大量保存,加强了缺氧环境。

5.4 这套黑色页岩与缺氧事件受到海平面变化、生物生产率、上涌洋流等因素的影响。

参考文献

- [1] Clarke J M. Naples fauna in western New York, pt. 2. -Albany[J]. *New York State Mus Men*, 1904, 6: 454.
- [2] 刘宝珺, 许效松, 潘杏南, 等. 中国南方古大陆沉积地壳演化与成矿[M]. 北京: 科学出版社, 1993, 1-231.
- [3] 姜月华, 岳文浙, 业治铮. 华南下古生界缺氧事件与黑色页岩及有关矿产[J]. *有色金属矿产与勘查*, 1994, 3(5): 272-278.
- [4] 李有禹. 湖南大庸慈利一带下寒武统黑色页岩中海底喷流沉积硅岩地质特征[J]. *岩石学报*, 1997, 13(1): 121-126.
- [5] 吴朝东, 曾凡刚, 雷家锦, 等. 湘西黑色页岩多种形态硫的分离与同位素指示意义[J]. *科学通报*, 1999, 44(6): 661-665.
- [6] Goldberg T, Strauss H, Guo Q, *et al.* The late Neoproterozoic to early Cambrian sulphur cycle; an isotopic investigation of sedimentary rocks from the Yangtze platform[J]. *Progress in Natural Science*, 2003, 13(12): 946-950.
- [7] 许靖华, 孙 枢, 李断亮. 是华南造山带而不是华南地台[J]. *中国科学 B 辑*, 1987, 10: 1 107-1 115.
- [8] 任纪舜. 论中国南部的大地构造[J]. *地质学报*, 1990, 64(4): 275-288.
- [9] 姜月华, 岳文浙, 业治铮. 中国南方寒武—奥陶纪大陆斜坡的特征、演化和有关矿产[J]. *火山地质与矿产*, 1993, 14(3): 29-45.
- [10] Strauss H, Des Marais D J, Hayes J H, *et al.* Concentrations of organic carbon and maturities and elemental compositions of kerogens. In: Schopf, J. W., Klein, C., eds. *The Proterozoic Biosphere*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1992, 95-100.
- [11] Hayes J M, Popp B N, Takigiku R, *et al.* An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 2 961-2 972.
- [12] 蒲心纯, 周浩达, 王黑林, 等. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1993, 1-174.
- [13] Kump L R. alternative modeling approaches to the geochemical cycles of carbon, sulfur, and strontium isotopes[J]. *American Journal of Science*, 1989, 289: 390-410.
- [14] Kump L R. Interpreting carbon-isotope excursions; Stranglove oceans[J]. *Geology*, 1991, 19: 299-302.
- [15] 李任伟, 卢家烂, 张淑坤, 等. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成[J]. *中国科学(D 辑)*, 1999, 29(4): 122-128.
- [16] Shen Y, Schidlowski M. New C isotope stratigraphy from southwest China; implications for the placement of the Precambrian-Cambrian boundary on the Yangtze platform and global correlations[J]. *Geology*, 2002a, 28: 623-626.
- [17] Shen Y, Schidlowski M, Chun X. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian [J]. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 2000b, 158: 99-108.

COMPOSITION OF ORGANIC CARBON ISOTOPE OF EARLY CAMBRIAN BLACK SHALE IN THE XIANG-QIAN AREA AND ITS SIGNIFICANCES

CHEN Lan, ZHONG Hong, HU Rui-zhong, XIAO Jia-fei
 (Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,
 Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: This paper mainly demonstrated the composition of organic carbon isotope of Early Cambrian black shales from the "Xiang-Qian" area, Yangtze Platform. Detailed study showed that the Dengying Formation dolomites of Late Sinian were deposited in carbonate platform environment, whereas the Niutitang Formation black shales of Early Cambrian in continental shelf facies. In Ganziping area, Hunan Province, the water may be deeper than that in Songlin area, Guizhou, and perhaps it was transited into slope facies. Organic carbon contents (TOC/%) rang from 0.05% to 12.31% with an average of about 4.97%. The organic carbon isotopic values ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) fluctuate sharply from -29.49% to -34.41% PDB with a mean value of -31.78% PDB, showing a negative excursion close to 4.3%. In Niutitang Formation black shales, the changes of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values and TOC contents are more obvious than those in Dengying Formation dolomites of Late Sinian. They show three remarkable fluctuation in the whole profiles, which indicates that the sea-level changes were in the transgression or regression. In Late Sinian, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values of the dolomites are slightly higher than those in Early Cambrian black shales, showing the descent of sea level. The carbon isotope curves exhibit the changes of sea level, primary productivity and rise oceanic currents, therefore, this study provides some significant information about Early Cambrian palaeocean in south China.

Key words: Early Cambrian; black shales; organic carbon isotope; palaeocean; Xiang-Qian area

ISSN 1001-6872(2006)01-0081-05; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Chen Lan, female, 30 years old, a Ph D of geochemistry. Now she is engaged in the research of sedimentology and organic geochemistry.