

沉积环境的地球化学示踪

熊小辉^{1,2}, 肖加飞^{1*}

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要:运用地球化学的方法,通过研究沉积岩或沉积物中各常量、微量元素及各种同位素特征,来示踪古沉积环境,以了解当时的沉积特征。通过 Sr/Ba 法、硼元素法、碳氧同位素法等地球化学指标判定海相沉积还是陆相沉积及了解古盐度信息;不同气候条件下特定元素(如 P、Sr 等)含量及元素比值(如 Sr/Cu、Mg/Ca)可指示特定的古气候条件;沉积水体的氧化还原状态可通过氧化还原敏感元素(如 Mo、U、V、Ni、Ce、Eu 等)的分析得到较好的恢复;古水深以及海平面的相对变化则利用了元素迁移能力的差异,通过查明不同深度带沉积的元素组合(Fe 族、Mn 族)、比值(Sr/Ba、Sr/Ca)及同位素(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值)的不同加以判定。沉积环境的地球化学特征同样可以用来判定沉积物源、物源岩性和构造背景及热水沉积。

关键词:沉积古环境;地球化学;元素;示踪

中图分类号:P595;X142 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2011)03-0405-10

沉积环境,作为沉积学研究的主要内容,早期人们主要通过对沉积岩中保留的原生沉积结构、构造及所含的古生物化石的分析等手段去认识。随着沉积地球化学学科的发展,作为对沉积环境研究手段的补充与完善,利用沉积岩或沉积物在沉积-成岩过程中所含元素及同位素迁移、聚集与分布规律来判定和恢复沉积环境越来越成为沉积学研究的重要手段。

本文主要归纳和总结了各种不同沉积环境的标型地球化学信息,主要包括古盐度、古水体氧化还原状态、古气候、古水深、海平面变化及物源判定等的地球化学示踪。

1 陆相沉积与海相沉积(古盐度)的地球化学示踪

1.1 Sr/Ba 法

与 Sr 比较,元素 Ba 的化合物溶解度要低。当陆相淡水流入海洋中时,与海水混合,淡水中携带的 Sr 和 Ba 分别与海水中丰富的 SO_4^{2-} 离子反应并生成 SrSO_4 和 BaSO_4 ,但是由于 BaSO_4 的溶解度相比于 SrSO_4 要小,所以通常 SrSO_4 较 BaSO_4 迁移得

远,至远海通过生物作用的途径沉积下来。通过计算 Sr/Ba 比值,可以间接地对陆相沉积与海相沉积加以区别,海相沉积一般更富 Sr。

王益友等^[1]对我国 13 个海底样品的统计认为:一般来讲,淡水沉积物中 Sr/Ba 值小于 1,而海相沉积物中 Sr/Ba 值大于 1, Sr/Ba 值为 1.0~0.6 为半咸水相。但是对于深海沉积物,可能与海底热液喷流作用有关,其 Ba 的含量显著增加, Sr/Ba 的海、陆相判定就变得不准确。

1.2 硼元素法

一般而言,海相环境下硼质量分数为 80×10^{-6} ~ 125×10^{-6} ,而淡水环境下硼质量分数多小于 60×10^{-6} 。利用硼质量分数,可以对古盐度进行定量计算,常用的计算公式通常有两个^[2]:

(1) Adamas 公式: $S_p = 0.0977x - 7.043$,

式中 S_p 表示古盐度(‰), x 代表相当“硼质量分数”(计算古盐度时需转换成 10^{-6})

(2) Couch 公式: $\lg S_p = (\lg B - 0.11) / 1.28$

式中 S_p 表示古盐度(‰), B 代表校正“硼质量分数”(计算古盐度时需转换成 10^{-6})

收稿日期:2010-12-05;改回日期:2011-05-23

基金项目:受国家重点基础研究发展计划项目(2007CB411408)和矿床地球化学国家重点实验室专项经费 KCZX2010 资助。

第一作者简介:熊小辉(1987—),男,硕士研究生,研究方向为沉积地球化学。E-mail: xiongxiaohui1987@163.com.

* 通讯作者:肖加飞,男,研究员,主要从事沉积地质和地球化学研究, E-mail: xiaojiafei5@163.com.

1.3 沉积磷酸盐法

Nelson^[3]根据美国现代河流和河口湾的资料发现在沉积磷酸盐中,钙盐与铁盐的相对比值与盐度具有密切关系,他总结的计算公式为: $F_{Ca-P} = 0.09 + 0.26 \times \text{盐度}(\%)$,其中 F_{Ca-P} (磷酸钙组分) = 磷酸钙 / (磷酸铁 + 磷酸钙)。其原理主要是基于元素 Fe 和 Ca 在水中迁移习性的不同。

1.4 碳、氧同位素法

Keith 和 Weber^[4]在对数百个侏罗纪以来沉积的海相灰岩和淡水灰岩同位素测定的基础上,提出了一个同位素系数 (Z) 的经验公式: $Z = 2.048(\delta^{13}C + 50) + 0.498(\delta^{18}O + 50)$,若 $Z > 120$,则为海相灰岩;若 $Z < 120$,则为淡水灰岩。

此外,单独利用碳、氧同位素也可用于古盐度的恢复,淡水沉积物中 $\delta^{13}C$ (‰) 大多在 $-5\% \sim 15\%$ 范围内;反之,在海相灰岩中, $\delta^{13}C$ 在 $-5\% \sim 5\%$ 范围内^[2]。

1.5 钾、钠含量法

水体盐度越高,钾和钠就越易被粘土吸附或进入伊利石晶格,且钾相对钠的吸附量亦越大。因此, K/Na 值越大,介质盐度越高^[5]。

1.6 Sr、Ga、V、B 元素

元素 Sr、Ga、V、B 含量及之间的比值可指示浅海和陆相沉积,表 1 为 Chen 等^[6]总结的两相间的界限。此外,尚有 C/S、Th/U、Na/Ca、Rb/K、V/Ni、Sr/Ca 等元素比值与盐度均有一定的关系。

表 1 浅海和陆相 Sr、Ga、V、B 元素及比值对比表(据文献[6])

Table 1 The value scopes of elements Sr, Ga, V, B and their ratios in shallow-marine and terrestrial sediments (From ref. [6])

沉积相	Sr	Sr/Ba	Ga	V	B/Ga
浅海沉积	>160 $\mu\text{g/g}$	>0.35	<15 $\mu\text{g/g}$	<86 $\mu\text{g/g}$	>4.2
陆相沉积	<90 μg	<0.2	18~23 $\mu\text{g/g}$	110~113 $\mu\text{g/g}$	<3.3

2 沉积环境氧化还原状态的地球化学示踪

2.1 微量元素

沉积环境的氧化还原条件控制 Mo、U、V 等氧化还原敏感微量元素在沉积物或沉积岩中的富集程度,所以我们可以利用这些元素在沉积物或沉积岩中的含量或比值来重建氧化还原状态^[7]。Mo、U、V 具多种价态,受氧化还原影响明显;沉积岩或沉积物中它们多数为自生组分,成岩作用中几乎不发生迁移,保持了沉积时的原始记录,所以它们是恢复古海洋氧化还原状态的理想指标。表 2. 列出了 Mo 和 U 的一些元素特性。

不同的微量元素具有不同的氧化还原敏感度,它们在不同的氧化-还原区间的表现是不同的,Cr、U 和 V 的高价态离子可以在缺氧脱硝酸的环境下被还原并发生富集,而 Ni、Cu、Co、Zn、Cd 和 Mo 则主要富集在发生硫酸盐还原的环境中。因此,可以利用元素的这种差异将沉积环境的氧化还原程度区分开来。

表 2 Mo、U 元素特征对比(据文献[8])

Table 2 Comparison of the characteristics of Mo and U (From ref. [8])

性质	Mo	U
生物必须元素	是	否
盐度标准化后的溶解含量	110 nmol/L	13 nmol/L
在现代海洋的滞留时间	0.78 Ma	0.45 Ma
主要来源	河流	河流
氧化海水中氧化状态下的形式	$\text{MoO}_4^{2-} / \text{Mo(VI)}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} / \text{U(VI)}$
还原状态下的形式	硫代钼酸盐 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-x-}$	$\text{UO}_2, \text{U}_3\text{O}_7$ or U_3O_8
迁移到沉积物中的主要机制	在氧化的背景下,Mo 被金属氧化物吸收,尤其是 Mn 的氧化物(可能形态从溶解的 MoO_4^{2-} 变为粒状活动性的 MoO_3);在还原、硫化环境下,Mo 转变为粒状的硫代钼酸盐,可从溶液中通过富硫有机质或 Fe-S 相捕获 Mo,在低硫的情况下,若存在 Fe,可能通过 Fe-S 相,若缺失 Fe,则可能通过金属硫化物,比如 MoO_4^{2-}	主要的迁移机制是在还原性沉积物的水-岩界面间进行,在邻近 Fe(III)-Fe(II)过渡带,可溶性的 U(VI)还原为不溶性的 U(IV),有机金属配位体的形成和沉积物中的酶加速了 U 的吸收,富集过程部分存在细菌硫酸盐还原反应的促进作用,由于硫酸盐还原强度与反应的有机质丰度有关,U 的富集常与还原(非硫化)环境有机碳含量联系密切。

Tribovillard 等^[9]通过许多现代沉积物和古代沉积岩中的 U、V、Mo、Ni、Cu 的含量与总有机碳 (TOC) 含量的协变图发现,从次氧化到硫化的环境下形成的沉积物或沉积岩中的 Ni、Cu 含量与 TOC 具有非常好的正相关关系,而 U、V、Mo 与 TOC 仅在缺氧环境下形成的沉积物或沉积岩中才表现出比较好的正相关关系(图 1)。

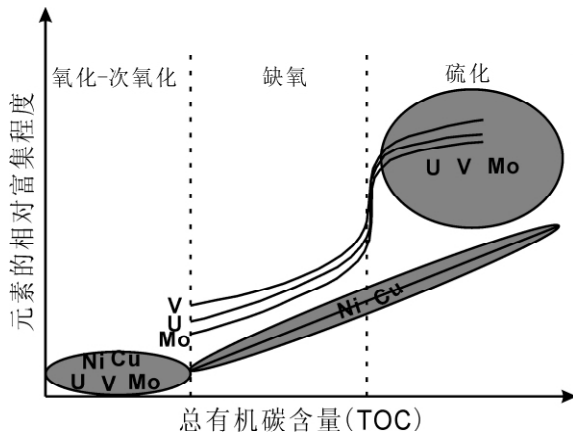


图 1 Ni、Cu、U、V 和 Mo 的相对富集程度与 TOC 的相关图(据文献[9])

Fig. 1 The relative enrichment of Ni, Cu, U, V and Mo vs TOC (After ref. [9])

此外, U/Th、V/Cr、Ni/Co 也是对沉积环境判别的可靠指标,在亚氧化环境、缺氧(还原)环境下, V/Cr、Ni/Co、U/Th 分别大于 4.25、7 和 1.25;小于 2、5 和 0.75 分别对应于氧化环境;在贫氧环境下分别在二者之间^[10]。V/(V+Ni) 小于 0.6 表示古海洋水体呈弱分层的贫氧环境,大于 0.84 则表明为静海相还原环境,而且古海洋水体呈强分层^[11]。

稀土元素(REE)特征在指示沉积环境的氧化还原状态方面效果也很明显,比如稀土 Ce、Eu 的异

常,Wright^[12]曾定义铈异常(Ce_{anom})为 Ce 与相邻的 La 和 Nb 的相对变化,其公式: $Ce_{anom} = \log[3Ce_N / (2La_N + Nd_N)]$,以北美页岩为标准,规定 $Ce_{anom} > -0.1$ 为 Ce 的富集,指示缺氧、还原的古水体环境; $Ce_{anom} < -0.1$ 为 Ce 的亏损或负异常,指示氧化的古水体环境。

但是需要注意的是,在利用微量元素判别环境的氧化还原状态时必须排除陆源碎屑、热液流体以及生物体来源的贡献,即剔除非自生的那部分元素含量^[7]。成岩作用也可明显影响某些元素氧化还原的指示效果,如对 REE 的改造等,也是需要特别注意的。

某些同位素对环境的封闭性和氧化还原程度的反映也较为灵敏,如沉积碳酸盐的碳同位素,氧同位素应用较广泛。近年来,硫同位素、硼同位素、锶同位素、等在古环境方面的应用也在不断探讨和发展中^[13]。

2.2 常量元素 Fe 及 Cu/Zn

(1) Fe²⁺ 与 Fe³⁺

Fe 存在 +2 及 +3 价,其对氧化还原反应灵敏,随 Eh、PH 的不同,其化合价态发生相应变化(表 3),可用来反映环境的地球化学条件。

一般认为, $Fe^{2+}/Fe^{3+} \gg 1$ 为还原环境, $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 1$ 为弱还原环境, $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1$ 为中性环境, $Fe^{2+}/Fe^{3+} < 1$ 为弱氧化环境, $Fe^{2+}/Fe^{3+} \ll 1$ 为氧化环境。但在实际应用中这一指标并不理想,因影响 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 可逆反应因素比较多,如介质 pH 升高时,Fe²⁺ 更易被氧化成 Fe³⁺。

(2) Cu/Zn 比值

Cu、Zn 系铜族元素,在沉积作用过程中,可因介质氧逸度的不同而产生分离,形成随介质氧逸度

表 3 铁的沉积地球化学相(据文献[14])

Fig. 3 Iron's facies in different sedimentary geochemical environments(after ref. [14])

沉积相	铁离子	主要铁矿物	沉积岩	有机质	Eh	Ph
氧化相	Fe ³⁺	赤铁矿、褐铁矿(磁铁矿)	砂质粉砂质碎屑岩,有少量硅质和硅质结核	无	>0.02	7.2~8.5
过渡相	Fe ³⁺ > Fe ²⁺ 或 Fe ²⁺ > Fe ³⁺	海绿石、磷绿泥石(磁铁矿)	粉砂质、砂质碎屑岩、硅藻土和磷酸盐岩	少	0.2~0.1	
弱还原相	Fe ²⁺	菱铁矿、鲕绿泥石、铁白云石	泥质沉积、白云岩、石灰岩	多	0~0.3	7.0~7.8 >7.8
强还原相		黄铁矿、白铁矿	有机质粘土、黑色页岩、有机岩	很多	-0.3~0.5	7.2~9.0

的降低由 Cu 向 Zn 过渡的沉积分带,即 Cu/Zn 比值随介质氧逸度的升降而变化。据梅水泉^[15]研究,计算出各“氧化—还原过渡相”的 Cu/Zn 值(表 4)

表 4 各氧化还原过渡相 Cu/Zn (据文献^[15])

Table 4 Cu/Zn ratios with different Eh values (after ref. [15]).

Eh	还原	弱还原	还原—氧化	弱氧化	氧化
Cu/Zn	<0.21	0.21—0.38	0.38—0.50	0.50—0.63	>0.63

3 古气候的地球化学示踪

在风化作用中较稳定、不宜迁移的、气候效应最灵敏的典型元素是 Sr、Ti、Al、Nb、Ta、Th 等,多富集于湿热地区的海水中,尤其 Ca、Sr、C 构成组合,与生物成因的碳酸盐有关,其丰度一般在大量生物繁殖的湿热地区明显增高^[16]。

磷(P)元素:也是对古气候变化较为灵敏的元素,在炎热气候下,水体蒸发引起盐度急剧增高,某些低等生物因不适应这种高盐度而死亡并参与成岩,从而使其层位的 P 元素相对富集,显然,P 元素含量相对高的层位表明干旱炎热条件下的高盐度环境。

在潮湿气候条件下,沉积岩中 Fe, Al, V, Ni, Ba, Zn, Co 等元素含量较高;干燥气候条件下由于水分的蒸发,水介质的碱性增强,Na, Ca, Mg, Cu, Sr, Mn 被大量析出形成各种盐类沉积在水底,所以它们的含量相对增高,对应为低湖面期,反映的气候则为暖干或干寒期^[17]。

Sr 元素的高含量指示:干旱炎热气候条件下的湖水浓缩沉积或温湿气候条件下海侵所致。

很多元素或化合物比值也具有指示古气候条件的作用:

(1) Sr/Cu 比值

通常, Sr/Cu 比值介于 1~10 之间指示温湿气候,而大于 10 指示干热气候^[18],也有的学者将温湿气候的比值范围定在 1.3~5.0,干旱气候值则 > 5.0^[19]。

(2) Sr/Ba、Sr/Ca 比值

水体中 Ba²⁺、Ca²⁺的碳酸盐(或硫酸盐)溶解度相对较低,在早期即沉淀析出,而 Sr 的盐类溶解度相对较大,之后才析出。所以,它们的比值上升表明湖水盐度增加,气候干旱,蒸发强烈;比值下降则表明气候湿润^[20]。

(3) Fe/Mn 比值

Mn 在干旱环境条件下含量比较高,在相对潮湿的环境条件下含量较低,Fe 在潮湿环境中易以 Fe(OH)胶体快速沉淀,因而沉积物中 Fe/Mn 比的高值对应温湿气候,低值是干热气候的响应^[20]。

(4) Mg/Ca 比值

Mg/Ca 比值对古气候的变化也非常敏感, Mg/Ca 比的高值指示干旱气候;低值反映潮湿气候。但在碱层出现层位该比值不但不是高值,反而呈现低值。这是因为,碱层的成分是碳钠盐岩,当这种钠盐开始沉淀时,水介质中 Mg, Ca 由于充分沉淀其浓度已经很小,况且 Mg 的活动性比 Ca 差得多,二者相比,前者几乎消耗殆尽,故岩层中 Mg/Ca 比会表现出低值或极低值。由此看来,应该对 Mg/Ca 比的气候指标作一些必要补充,即当钠盐、钾盐等易溶性盐类不参与沉淀时, Mg/Ca 比的高值指示干热气候。而当它们参与沉淀时,其低值和 K、Na 的相对高值共同指示干热气候^[20]。

(5) Mg/Sr 比值

Mg 在水和方解石中的含量分配依赖于温度,温度上升 Mg 元素含量升高,反之含量较低,而 Sr 元素进入方解石时与温度无关,所以可利用 Sr 含量来校正 Mg 在初始溶液中的变化。这样 Mg/Sr 的比值即反映了碳酸钙沉淀时的变化, Mg/Sr 比值升高,指示温度升高,反之指示温度降低^[20]。

(6) Al₂O₃/MgO

粘土矿物的中 Al₂O₃/MgO 的大小及其变化可反映沉积过程中古气候环境,其值越大,表明水体淡化,反映温湿气候;值越小,则表明干旱气候^[18]。

(7) ¹³C、¹⁸O 同位素

据严兆彬^[21],碳酸盐岩 δ¹³C 值的增加表示为古海洋的生产力提高和(或)全球气候的变暖和(或)海平面的上升, δ¹³C 值的降低则表示为古海洋的生产力下降和/或全球气候的变冷和/或海平面的下降。δ¹⁸O 值的指示意义较差,但低值也一定程度反映海平面升高或冰川消融、盐度降低,高值则可能反映为海平面下降或为全球冰期、盐度升高;很少有学者单独用氧同位素来研究古环境,一般是综合利用碳、氧同位素进行研究。

Urey^[22]最早发现碳酸盐从水体中沉淀时温度的变化会导致其¹⁸O/¹⁶O 的变化,即发生了同位素的分馏。现在的很多研究表明当碳酸盐与水体达到氧同位素平衡时,如果盐度一定,碳酸盐的 δ¹⁸O 随

沉积温度的升高而降低。Shackleton^[23]总结的同位素计算古温度的经验公式如下:

$$T=16.9-4.38(\delta C-\delta W)+0.10(\delta C+\delta W)^2$$

δC 为 25℃ 条件下真空中碳酸盐与纯磷酸反应时产生的 CO_2 的 $\delta^{18}O$ 值, δW 为 25℃ 条件下所测定的 $CaCO_3$ 形成时与水平衡的 CO_2 的 $\delta^{18}O$ 值。两者标准均为 PDB 标准。

4 古水深的地球化学示踪

元素的聚集和分散与水深度(离岸距离)有一定相关性,是元素在沉积作用过程中所发生的机械分异作用、化学分异作用、生物生理作用、生物化学作用的结果。

很多过渡元素、微量元素及 REE 对古水深具有很好的指示意义, Strakhov^[24] 研究认为,从海岸带到深海盆地,沉积物中富集元素由 Fe 族(Fe, Cr, V, Ge)至水解性元素(Al, Ti, Zr, Ca, Nb, Ta)带,之后是亲硫性元素(Pb, Zn, Cu, As)带,最后过渡为 Mn 族(Mn, Co, Ni, Mo)。

通常深海沉积物与浅海沉积物相比,比较富集的微量元素有 Cl, Br, Ag, Cd, Mo, Mn, Cu, Co, Ba 等^[13]。另外, Nicholls^[25] 曾提出,当 $Mo > 5 \text{ mg/L}$, $Cu > 90 \text{ mg/L}$, $Co > 40 \text{ mg/L}$, $Ba > 1000 \text{ mg/L}$, $Ce > 100 \text{ mg/L}$, $Pr > 10 \text{ mg/L}$, $Nd > 50 \text{ mg/L}$, $Ni > 150 \text{ mg/L}$, $Pb > 40 \text{ mg/L}$, 特别同时伴有 $U < 1 \text{ mg/L}$ 和 $Sn < 3 \text{ mg/L}$ 时,沉积深度可能大于 250 m。

一些以粘土吸附的形式存在的元素,如 Cr, Ni, V, Ba 等,因粘土矿物的含量常有随水深及离岸距离的增大而增大的特点,这些元素也可间接指示古水深信息。

海水中的 REE 含量极低,其浓度为每升海水中仅有几个纳,但是在海水深度剖面上分布有一定变化规律。Balashov 和 Khitrov^[26] 研究发现,深水中的 REE 浓度大大高于浅水的 REE 浓度。

较之单个元素的含量,常量或微量元素之间的比值具有更好的指示意义:

(1) Mn/Fe 比值

Fe 易氧化,多在滨浅海或离岸近的地区聚集, Mn 相对 Fe 较稳定,能在远洋或离岸远的地区聚集,所以, Mn/Fe 比值从海岸到深海不断增大。

(2) V/Ni 比值

从陆相到海相,沉积物中的 V/Ni 比值不断减小,特别是从海岸到深海^[27]。

(3) Sr/Ba, Sr/Ca 比值

对于 Sr/Ba 比值来说,首先海相沉积物中 $Sr/Ba > 1$, 而陆相 $Sr/Ba < 1$; 对于海洋环境来说,从海岸附近到深海中,沉积物中的 Ba 含量因大量粘土吸附而增加,而 Sr 由于主要是通过生物途径的再沉积作用减弱,其含量变化不大或略有减小,因而,从海岸到深海中 Sr/Ba 比逐渐减小^[27]。Sr/Ca 比值的的变化与 Sr/Ba 比值相似。

(4) Rb/K 比值

Rb 和 K 在水中的迁移和富集均与粘土密切相关,并且 Rb 比 K 更容易被粘土吸附而远移^[28]。因此,比值变大,揭示水体加深;比值变小,则水体变浅。

(5) Zr/Al 比值

Zr 是典型的亲陆性元素,以机械迁移为主,沉积于离岸较近的地区,故常被用作指示物源区远近的指标,越远离陆源区,岩石中含量越低。但沉积岩中 Zr 元素的分布受 Al 元素支配,因此 Zr/Al 的比值更能代表近距离搬运的陆源组分及水体深度的变化^[29],其值越大,表示离岸越远,水体更深。

(6) $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值

$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值高反映海平面下降和(或)大陆抬升,水体变浅,风化剥蚀加快;比值低则对应着海平面的上升和海底火山热液来源增多^[21]。

5 物源的地球化学示踪

沉积物或沉积岩可能形成于不同来源,包括大陆地区的碎屑供给、火山碎屑沉积、热液活动、结晶沉淀作用、生物活动等^[30]。

源岩经过风化、剥蚀、搬运、沉积等外生作用之后形成沉积岩,在这个过程中并不是所有元素都会发生分馏,很多研究表明:外生过程中大量的化学元素并不会产生分馏或者只发生微小的分馏,因此可以用来作为沉积源岩的判定参数^[31,32]。这些元素中最重要的有 REE、HFSE(高场强元素)和一些过渡金属元素(比如, Cr, Co, Ni 等)。尽管如此,很多时候我们所分析的沉积物质的地球化学数据也并非完全具有源岩的特征,它们可能还受成岩作用、变质作用、粒度、水力分选、构造背景等因素控制,所以首先必须从中区别出非源岩因素对数据的影响^[33]。比如分选、生物成因硅质物的加入可能会明显影响用于来源解释的 SiO_2/Al_2O_3 比值^[34]。Duddy^[35] 和 Condie et al.^[36] 研究表明,REE 在一定风化的背景

下会发生重新分布。实际上,以上这些不活动性元素(REE、HFSE及一些过渡元素)的富集主要受控于悬浮沉积物的粘土组分的丰度^[37]。

5.1 陆源与火山碎屑源判别

一般认为,沉积岩中 TiO₂、Sc、Nb、Hf 和 Zr 大部分来自陆源^[38], Al, Ti, Fe, Mg, Cu, Zn, Ni, Rb, Nb, V, Cr 等元素的质量分数变化大多服从“元素的粒度控制律”,主要赋存在细粒的陆源碎屑中,粘土矿物是各类岩石风化的最终产物,主要依靠来源于周围陆源物质输入^[39]。而火山碎屑沉积物物质风化程度低,具有区别于陆源沉积的地球化学特征。

Paola Di Leo et al. ^[40]通过 K₂O-Rb 作图,可将富火山碎屑沉积与高度风化来源物质区别开,如图 2,高的 K₂O/Rb 值表明沉积物质富火山碎屑或经历过 K 的变质作用;低的 K₂O/Rb 值表明源岩曾经经历强烈风化。

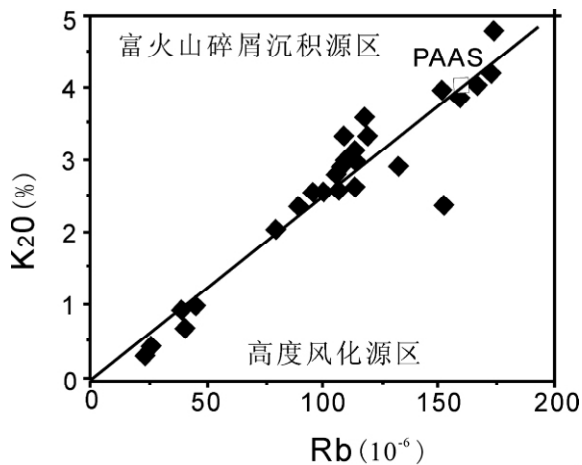


图 2 K₂O(wt%) vs Rb(10⁻⁶)二元图解(据文献^[40])

Fig. 2 Binary diagram of K₂O(wt%) vs Rb(10⁻⁶)(After ref. ^[40])

另外,Andreozzi et al. ^[41]也提出过基于第一过渡系金属及不活动元素 Zr、Ti 含量的沉积源区区分图解,如图 3,通过投图,火山碎屑来源和大陆来源的沉积物可以很明显的区别开。

5.2 热水沉积判别

热水沉积岩石具有很多区别于非热水沉积的地球化学特征,在热液沉积区,Fe、Mn 含量相当高,且二者紧密伴生,而正常沉积岩中 Fe、Mn 是分离的; Al、Ti 的相对集中则多与陆源物质介入有关,其含量与细陆源物质的含量正相关,是判断正常沉积作用的有用指标^[42]。

据研究,较高含量的 Ba、As、Sb、Ag、U 是热水

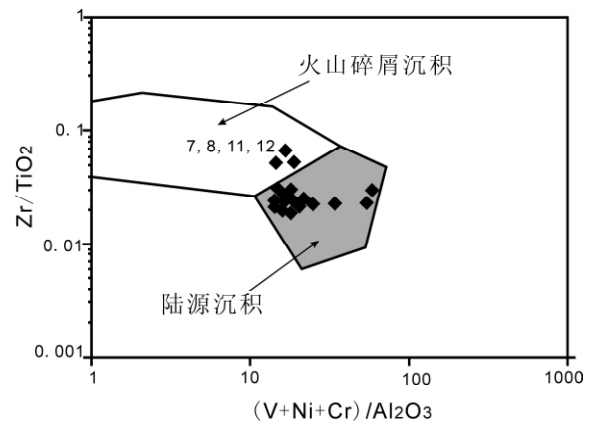


图 3 Zr(ppm)/TiO₂(wt%)-(V+Ni+Cr)(10⁻⁶)/Al₂O₃(wt%)

源岩判别图解(据文献^[41])

Fig. 3 The discrimination diagram of source rock: Zr/TiO₂ vs (V+Ni+Cr)/Al₂O₃, indicating most of the samples are terrestrial (After ref. ^[41])

沉积的重要标志^[43]。P、Cu、Zn、Co、Ni、V、Rb 等在泥质岩和硅质岩中的异常富集也往往与海底热流体活动具有直接的关系^[44]。

通过一些元素比值,我们也可以区分出热水沉积,Adachi M^[45]在系统地研究了热水来源沉积与正常硅质生物沉积硅质岩样品后指出,硅质岩 Al/(Al+Fe+Mn)(wt%) 比值由纯热水来源沉积的 0.01 到纯远海生物沉积的 0.60,并由此确定了硅质岩 Al-Fe-Mn 三角成因判别图解。Bostrom K^[46]指出,海相沉积物中 Fe/Ti、(Fe+Mn)/Ti 及 Al/(Al+Fe+Mn) 重量百分比值是衡量沉积物中热水来源含量的标志,当上述比值依次为:大于 20、大于 20±5、小于 0.35 时,一般认为属于热水来源沉积物。此外,热水沉积岩 U/Th 大于 1,而水成沉积岩中 U/Th 小于 1^[47]。

热水沉积与非热水沉积在 Al-Fe-Mn、Fe-Mn-(Ni+Co+Cu) 三角图中分布区域显著不同,如图 4、5。此外,畅斌^[48]在论证黑色页岩的热水沉积时也曾用过 Co/Zn-Co+Ni+Cu(10⁻⁶) 二元图、Cr-Zr(ppm) 相关图及 Ni-Zn-Co(10⁻⁶) 三角图等判别图解。

稀土元素特征方面,总体上,热水沉积硅质岩具有稀土总量低,铈的亏损较明显,而铈的亏损不明显,甚至出现正异常,且重稀土(HREE)有富集趋势;而非热水沉积物具有 REE 总量高,Ce 为正异常,LREE 大于 HREE 的特征^[42]。

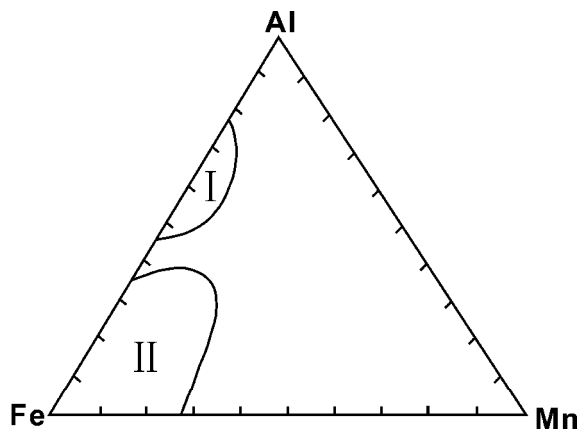


图 4 硅质岩 Al-Fe-Mn(wt%)三角图:I. 生物沉积硅质岩; II. 热水沉积硅质岩(据文献[49])

Fig. 4 Al-Fe-Mn(wt%) ternary discrimination diagram of siliceous rocks. I-Biogenic siliceous rock; II-hydrothermal siliceous rock (After ref. [49]).

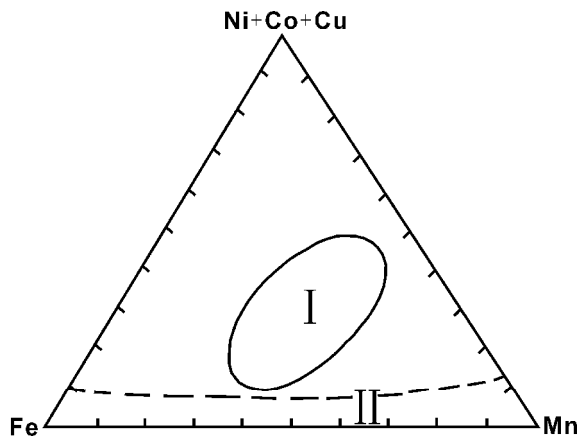


图 5 硅质岩 Fe(wt%)-Mn(wt%)-(Ni+Co+Cu)(ppm)三角图:I. 正常沉积区; II. 热水沉积区(据文献[47])

Fig. 5 Fe(wt%)-Mn(wt%)-(Ni+Co+Cu)(10⁻⁶) ternary discrimination diagram of siliceous rocks. I-Normal siliceous rock; II-hydrothermal siliceous rock (After ref. [47]).

5.3 物源岩性判定

对于源岩岩性的反演,不同的沉积岩反映其源岩的程度不同,其中硅质碎屑沉积岩是很好的、灵敏的源岩来源和风化的指示^[31]。

过渡族元素,V、Cr、Co、Ni 均为相容元素,岩浆分异倾向富集于镁铁质-超镁铁质岩石中。高场强元素 Ni、Ta、Zr、Hf、Th 等均较稳定,其中很多元素的比值能很好的区分源岩是基性岩还是酸性岩:

1. Ti/Zr: 镁铁质火成岩一般 >>50; 长英质火成岩 <20。
2. Cr/Zr: 镁铁质 >1; 长英质 <0.5。
3. Y/Ni: 镁铁质低(<1); 长英质高(>10 伸展

环境的花岗岩、流纹岩例外)^[50]

Cullers^[51]总结了源岩为长英质和镁铁质岩石的沉积细砂岩特征元素比值的区分范围,如表 5,

表 5 不同源岩的沉积细砂岩元素比值分布(据文献[51])

Table 5 Elemental ratios of sedimentary fine sandstone from different source rocks (After ref. [51])

元素比值	以长英质为源岩	以镁铁质为源岩
Th/Cr	0.13~2.7	0.018~0.046
Th/Sc	0.84~20.5	0.05~0.22
Eu/Eu*	0.4~0.94	0.71~0.95
La/Sc	2.5~16.3	0.43~0.86
La/Co	1.8~13.8	0.14~0.38

在碎屑沉积岩中源岩的岩性(基性、中性、酸性)强烈影响 Th、Sc、La、Zr、Hf 和 Co 的聚集^[52]。所以,La-Th-Sc、Th-Sc-Zr、Th-Hf-Co、La/Th-Hf^[53]、Co/Th-La/Sc^[54]等三元图解、二元图解都能有效的判别碎屑沉积岩源岩成分。同样,沉积碎屑岩也继承了源岩的稀土(REE)特征,但是在稀土示源研究中,赵振华^[55]认为,应更注重配分模式曲线的几何形态,而不是稀土元素的绝对丰度。Allegre^[56]就曾提出了稀土的 La/Yb-ΣREE 源岩判别图解。

5.4 源岩构造背景判定

微量元素不仅可以用以判定沉积源岩的岩性,而且对于了解源区古构造背景及演化是一个很好的工具^[57],主要判别图解有 La-Th-Sc(图 6)、Th-Hf/3-Ta (Wood et al^[58])、La/Sc-Ti/Zr、Th-Co-Zr/10、Th-Sc-Zr/10、Th/Sc-εNd、K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ 等^[59]。

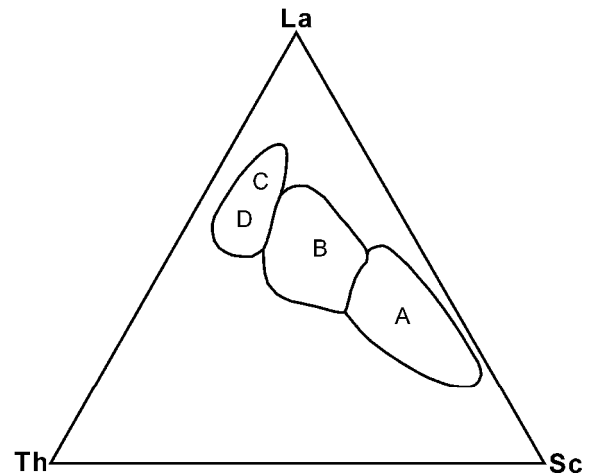


图 6 La-Th-Sc 三角图 A:大洋岛弧 B:大陆岛弧 C:主动大陆边缘 D:被动大陆边缘(据文献[60])

Fig. 6 La-Th-Sc plot for tectonic setting discrimination, where A-Oceanic island arc; B-continental island arc; C-active continental margin; D-passive margin (After ref. [60])

6 结论

利用元素的地球化学特征,通过地球化学的方法,可以实现对不同沉积环境的判别与示踪。陆相沉积与海相沉积主要区别在于沉积水体盐度的不同,利用 Sr/Ba 法、硼元素法、沉积磷酸盐法、碳氧同位素法及钾钠含量法等指示沉积水体盐度的地球化学方法,通过反演盐度从而判定海陆相沉积,此外,海陆两相也存在特殊元素含量及比值的差别,比如, Sr、Ga 等,都是很好的判定指标; Mo、U、V、Fe 等元素是强烈的氧化还原敏感元素,其含量及之间的比值可作为氧化还原的判定指标,稀土元素的 Ce 异常也常常用以指示介质氧化还原特征;古气候的地

球化学判定指标有磷(P)元素、Sr/Cu 比值、Sr/Ba、Sr/Ca 比值、Fe/Mn 比值、Mg/Ca 比值、Mg/Sr 比值、Al₂O₃/MgO 比值及碳氧同位素等;古水深与元素聚集和分散有一定相关性,且常常不同深度带有不同族元素的分带,如 Fe 族常离岸最近、Mn 族离岸相对较远,可以通过 Mn/Fe 比值、V/Ni 比值、Sr/Ba、Sr/Ca 比值、Rb/K 比值、Zr/Al 比值、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值等离岸沉积的远近;对沉积物源的判别则更多的利用了高场强元素、稀土元素及一些过渡族元素等在地球化学过程中相对较稳定元素,它们的二元协变图解、三角判别图解都能很好地指示物源区和物源区的岩性、沉积类型及构造背景等。

参 考 文 献

- [1] 王益友,郭文莹,张国栋. 几种地化标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用[J]. 同济大学学报, 1979, 7(2): 51-60.
- [2] 王敏芳,黄传炎,徐志诚,等. 综述沉积环境中古盐度的恢复[J]. 新疆石油天然气, 2006, 2(1): 9-10.
- [3] Nelson B W. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities[J]. Science, 1967, 158(3803): 917-8.
- [4] Keith M L, Weber J N. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1964, 23, 1786-1816.
- [5] 焦养泉,吕新彪,王正海,等. 从沉积到成岩两种截然不同的地质环境——吐哈盆地砂岩型铀矿研究实例[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2004, 29(5): 615-620.
- [6] Chen Z Y, Chen Z L, Zhang W G. Quaternary stratigraphy and trace element indicators of the Yangtze delta, eastern China, with special reference to marine transgressions[J]. Quaternary Research, 1997, 47: 181-191.
- [7] 常华进,储雪蕾,冯连君,等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. 地质论评, 2009, 55(1): 91-99.
- [8] Algeo T J, Tribovillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. Chemical Geology, 2009, 268(3-4): 211-225.
- [9] Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232, 12-32.
- [10] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1-4): 111-129.
- [11] 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, USA[J]. Chemical Geology, 1994, 99 (1-3): 65-82.
- [12] Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51, 631-44.
- [13] 姜在兴. 沉积学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003, 455-457.
- [14] 黎彤. 海相沉积型菱铁矿矿床的成矿[J]. 地球化学, 1979.
- [15] 梅水泉. 岩石化学在湖南前震旦系沉积环境及铀来源研究中的应用[J]. 湖南地质, 1988, 第3期.
- [16] 赵一阳,鄯明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994, 5-230.
- [17] 王良忱,张金亮. 沉积环境与沉积相[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996.
- [18] 刘刚,周东升. 微量元素分析在判别沉积环境中的应用[J]. 石油实验地质, 2007, 29(3): 307-314.
- [19] 王随继,黄杏珍,妥进才,等. 泌阳凹陷核桃园组微量元素演化特征及古气候意义[J]. 沉积学报, 1997, 15 (1).
- [20] 宋明水. 东营凹陷南斜坡沙四段沉积环境的地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2005, 25(1): 67-73.

- [21] 严兆彬,郭福生,潘家永. 碳酸盐岩 C, O, Sr 同位素组成在古气候、古海洋环境研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 2005, 20(1), 53—65.
- [22] Urey H C. Thermodynamic properties of isotopic substance[J]. Journal of the Chemical Society, 1947, 562—581.
- [23] Shackleton N J. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial[J]. Colloq. Int. C. N. R. S., 1974, (219):203—209.
- [24] Strakhov N M. The types of iron in sediments of the Black Sea[J]. Doklady Akademii Nauk Sssr, 1958, 118(4): 803—806.
- [25] Nicholls G D. Trace elements in sediments; an assessment of their possible utility as depth indicators[J]. Mar. Geol., 1967, 5:539—555.
- [26] Balashov J A, Khitrov L M. Distribution of the rare earths in the waters of the Indian Ocean[J]. Geochem. Int, 1961, 9, 877—890.
- [27] 田景春,陈高武,张翔,等. 沉积地球化学在层序地层分析中的应用[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2006, 33(1): 30—35.
- [28] 刘英俊,曹励明. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984, 1—110.
- [29] 席胜利,郑聪斌,李振宏. 鄂尔多斯盆地西缘奥陶系地球化学特征及其沉积环境意义[J]. 古地理学报, 2004, 6(2): 196—206
- [30] Chester R. Marine Geochemistry[M]. Chapman&Hall, London, 1990, 698pp.
- [31] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Blackwell Scientific, Oxford, , 1985, 312pp.
- [32] McLennan S M, Taylor S R, McCulloch M T, *et al.* Geochemistry and Nd-Sr isotopic composition of deep sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54, 2015—2050.
- [33] McLennan S M. Weathering and Global Denudation[J]. Journal of Geology, 1993, 101(2): 295—303.
- [34] Roser B, Grapes R. Geochemistry of a metabasite-chert coloured argillite-turbidite association at Red Rocks, Wellington, New Zealand[J]. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 1990, 33, 181—191.
- [35] Duddy I R. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile[J]. Chem. Geol., 1980, 30, 363—381.
- [36] Condie K. C, Dengate J, Cullers R L. Behaviour of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59, 279—294.
- [37] Goldstein S J, Jacobsen S B. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater[J]. Chem. Geol., 1987, 66, 245—272.
- [38] Murray R E, Ten Brink M R B, Brumsack H J, *et al.* Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behavior of Ce/Ce* [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, 55, 2453—2466.
- [39] 刘焱光,曹东林,张德玉,等. 冲绳海槽北部的全新世火山碎屑沉积[J]. 海洋科学进展, 2007, 25(1): 34—45.
- [40] Paola D L, Enrico D, Giovanni M, *et al.* Geology and geochemistry of Jurassic pelagic sediments, Scisti silicei Formation, southern Apennines, Italy[J]. Sedimentary Geology, 2002, 150, 229—246.
- [41] Andreozzi M, Dinelli E, Tateo F. Geochemical and mineralogical criteria for the identification of ash layers in the stratigraphic framework of a foredeep; the early Miocene Mt. Cervarola sandstones, northern Italy[J]. Chemical Geology, 1997, 137, 23—39.
- [42] 彭军,夏文杰,伊海生. 湘西晚前寒武纪层状硅质岩的热液沉积地球化学标志及其环境意义[J]. 岩相古地理. 1999, 19(2), 29—37.
- [43] 侯宗林,郭光裕. 云南脯冲、集柯地热系坑与现代热泉型金矿化作用[J]. 地质论评, 1991, 37(3): 241—249.
- [44] Yamanaka T, Ishibashi J, Hashimoto J. Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan[J]. Organic Geochemistry, 2002, 31:1113—1117.
- [45] Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern pacific—their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. Sedimentary Geology, 1986, 47(1—2): 125—148.
- [46] Bostrom K, Kraemer T, Gartner S. provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in pacific pelagic sediments[J]. Chemical Geology, 1973, 11(2): 123—148.
- [47] Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust [J]. Economic Geology, 1978, 73

- (2): 135—160.
- [48] 畅斌. 贵州遵义地区早寒武世黑色岩系中镍钼多金属富集层的矿物学和地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- [49] Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. *Sediment Geol*, 1987, 52: 65—108.
- [50] Huntsman-Mapila P, Kampunzu A B, Vink B, *et al.* Cryptic indicators of provenance from the geochemistry of the Okavango Delta sediments, Botswana[J]. *Sedimentary Geology*, 2005, 174, 123—148.
- [51] Cullers R L. The geochemistry of shales, siltstones and stones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies[J]. *Lithos*, 2000, 51, 181—203.
- [52] Wronkiewicz D J, Condie K C. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51, 2401—2416.
- [53] Floyd P A, Leveridge B E. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall—framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones[J]. *Journal of the Geological Society*, 1987, 144: 531—542.
- [54] Condie K C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust—contrasting results from surface samples and shales[J]. *Chemical Geology*, 1993, 104(1—4): 1—37.
- [55] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997, 125—129.
- [56] Allegre C T. Quantitative models of trace planet[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1978, 38(1): 1—25.
- [57] Crichton J G., Condie K C. Trace elements as source indicators in cratonic sediments—a case study from the early Proterozoic Libby Creek group, southeastern Wyoming[J]. *Journal of Geology*, 1993, 101(3): 319—332.
- [58] Wood D A, Joron J L, Treuil M. Re-appraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, 45(2): 326—336.
- [59] 李秋根, 刘树文, 韩宝福, 等. 中天山东段星星峡群变质泥质岩的地球化学特征及其对物源区和古风化作用的制约[J]. *中国科学 D 辑 地球科学*, 2005, 35(3): 225—234
- [60] Yong I L. Geochemistry of shales of the Upper Cretaceous Hayang Group, SE Korea: Implications for provenance and source weathering at an active continental margin[J]. *Sedimentary Geology*, 2009, 215, 1—12.

Geochemical Indicators of Sedimentary Environments—A Summary

XIONG Xiao-hui^{1,2}, XIAO Jia-fei¹

(1. State key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With the use of geochemical methods, by studying the characteristics of major and trace elements and element isotopic characteristics, the ancient sedimentary environments can be rebuilt, so as to define their sedimentary facies. Marine facies or continental facies and their paleosalinities can be determined and detected in terms of Sr/Ba ratios, borium contents-O isotopes and so on; the contents of specific elements (such as P, Sr) and element ratios (such as Sr/Cu, Mg/Ca) under particular climate conditions are the indicators of that climate; redox sensitive elements (such as Mo, U, V, Ni, Ce and Eu) are the best recorders of redox conditions; because of differences in element migration ability, the determination of water depths and the fluctuations of sea level can be made from element associations (such as Fe group, Mn group), element ratios (such as Sr/Ba, Sr/Ca) and isotopes (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr). Thus, we can also identify their provenances, source rocks' lithologies and tectonic settings, as well as hydrothermal deposition or not.

Key words: sedimentary paleoenvironment; geochemistry; element; indicator