

不同形态锶钡比的沉积环境判别效果比较^①

王爱华

(地质矿产部南京地质矿产研究所, 南京 210016)

提 要 锶钡比是常用的沉积环境判别标志之一。通常以 Sr/Ba 大于或小于 1 来判别海、陆相沉积环境, 但实际应用过程中相互矛盾甚至相反现象的出现, 使得人们对这一指标的可靠性产生了怀疑甚至否定。本文对现代黄河三角洲不同沉积环境的全样锶钡比 $(Sr/Ba)_T$ 和稀盐酸可溶性锶钡比 $(Sr/Ba)_A$ 进行了对比研究, 结果表明, $(Sr/Ba)_T$ 对沉积环境的变化反映不明显, 而 $(Sr/Ba)_A$ 则具有明显的指相性, 并认为前者是由于大量赋存于陆源碎屑矿物 (如长石等) 中的锶钡的掩蔽所致。

关键词 锶钡比 元素赋存形式 地球化学行为 沉积环境判别

第一作者简介 王爱华 男 33岁 助理研究员 沉积学、沉积地球化学

锶、钡是碱土金属中化学性质较相似的两个元素, 但在不同沉积环境中由于其地球化学行为的差异而发生分离, 沉积学和沉积地球化学工作者根据这一原理利用 Sr/Ba 比值的变化来进行海、陆相沉积环境的判别。 Sr/Ba 大于 1 为海相沉积, 小于 1 为陆相沉积已为许多学者认同^[1,2,3,4], 并在许多沉积环境的研究过程中得到了证实和应用; 然而这一方法在应用过程中也常常出现模棱两可的解释, 甚至出现与其它沉积相证据相矛盾的现象。不可否认的事实是现代海底沉积物的锶钡比也常常小于 1, 如渤海中部沉积物锶钡比仅 0.24-0.29^[5], 深海粘土的锶钡丰度比仅为 0.078^[6]。因此许多研究者对这一方法的有效性提出了怀疑甚至否定。针对上述情况, 本文根据元素不同赋存形式的成因及其地球化学行为的差异, 结合元素的形态分析方法, 通过对现代黄河三角洲不同沉积环境的锶、钡总量之比 $(Sr/Ba)_T$ 、非残渣态 (稀盐酸可溶部分) 锶、钡之比 $(Sr/Ba)_A$ 的对比研究, 试图对锶钡比沉积环境判别的理论基础、应用方法及可行性和有效性、判别数值指标等方面作进一步的探讨。

1 锶钡比沉积环境判别的理论基础

陆源碎屑沉积物自河流向海洋的搬运过程中, 由于地球化学环境 (E_h 、 P_h 、盐度及其他离子浓度等) 的改变, 特别是发生海、陆相互作用的河口地区, 呈游离态搬运的锶、钡的地球化学行为发生了分异。首先, 钡一方面由于其具有较小的溶度积, 当淡水和海水混

① 国家自然科学基金资助项目 (名称: 陆源碎屑沉积物微量元素有效态的提取与沉积环境判别 编号: 49202029)

合时,淡水中的 Ba^{++} 与海水中的 SO_4^- 结合, 较易形成 BaSO_4 沉淀^[4], 另一方面由于钡的离子半径较大, 具有比锶小的水合能, 易于被粘土矿物、胶体、有机质等吸附^[2], 使得陆相和海陆过渡相沉积物中钡含量较高, 从而进入海洋中的钡较少, 海水中钡含量远低于锶 (海水中钡平均 20×10^{-9} ^[2], 锶平均 7668×10^{-9} ^[7]); 其次, 锶一方面具有比钡较大的活动性, 在搬运过程中不易形成化学沉淀, 与钡相比被粘土矿物、胶体、有机质等的吸附能力也较弱, 因而游离态的锶大部分被搬运入海, 使得海水中锶远大于钡, 另一方面由于钡的离子半径太大, 不易进入无论是九次配位的文石质生物介壳还是六次配位的方解石质生物介壳中, 使得海相生物介壳中锶远大于钡 (以东海沉积物为例, 文石质贝壳中 Sr 为 1860×10^{-6} , Ba 仅 270×10^{-6} , 而方解石质有孔虫中 Sr 为 1140×10^{-6} , Ba 仅为痕量^[8]), 因而海相沉积物中锶含量高于钡。从而使得陆相沉积物相对富 Ba 贫 Sr, 海相沉积物相对富 Sr 贫 Ba, 从陆向海, Sr/Ba 逐渐增大。上述 Sr/Ba 的沉积地球化学行为特征是我们利用锶钡比进行陆源碎屑沉积物海、陆相沉积环境判别的理论依据。

从上述原理中可以看出, 随沉积环境变化的 Sr/Ba 主要是呈游离态形式搬运的 Sr/Ba, 与呈陆源碎屑的硅酸盐矿物结构态的 Sr/Ba (如钾长石、斜长石、云母等中的锶钡) 无直接关系。因而我们可以用来判别沉积环境的锶钡之比, 既不是沉积物的锶钡总量之比, 也不是呈陆源碎屑的硅酸盐矿物结构态的锶钡之比, 而是呈游离态搬运的、由于化学作用和生物化学作用等因素影响的、在沉积作用过程中直接从搬运介质 (河水、海水及其混合物) 中迁出的锶钡之比。显然, 如何将它们从沉积物中提取出来成了利用锶钡比进行海、陆相沉积环境判别这一方法应用能否成功的关键。

传统方法常以全样^[9]或仅提取粘土级 ($\leq 0.002 \text{ mm}$)^[5, 10]所测定的锶钡总量之比判别海、陆相沉积环境是欠妥的。从元素的赋存形式及元素的形态分析方法^[11]中可知, 沉积物中各元素可呈可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态 (含硫化物结合态) 和残渣态 (主要为造岩硅酸盐矿物) 等五种赋存形式; 其中前四种赋存形式与沉积物沉积时的地球化学环境有关, 残渣态一般只跟物源区的物质组成有关, 与沉积物沉积时的地球化学环境关系不大。显然, 沉积物中前四种赋存形式的 Sr/Ba 是我们进行海陆相沉积环境判别所必需的。

试验表明, 以 1 摩尔的盐酸浸泡沉积物可以提取元素的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、少量的有机弱结合态, 大量的有机强结合态、硫化物态、残渣态 (硅酸盐矿物) 则未被提取^[12]。从元素地球化学、配位化学和矿物学原理中可知, 强有机结合态、硫化物态并不是锶钡的主要赋存形式。因而以适当浓度的稀盐酸浸泡沉积物基本上可以完全提取锶钡的前四种赋存形式——形成于沉积作用过程中。由于沉积地球化学环境改变而从搬运介质中析出的锶和钡, 利用这些锶钡之比进行沉积环境判别将是更可靠、更合理的方法。

2 实验样品的基本特征与分析处理方法

2.1 样品的采集及其基本特征

样品采自于现代黄河三角洲前沿的钻孔岩芯中, 孔深近 2.0 m。综合研究表

明^①，该孔沉积相发育齐全，代表了典型的三角洲进积序列。自上而下包含的沉积环境有：三角洲平原的河道沉积，三角洲前缘的河口坝沉积、口坝侧湾沉积，前三角洲沉积和浅海沉积。样品以粘土质粉砂、粉砂质粘土为主，河道沉积以粗粉砂为主，前三角洲和浅海沉积中粘土较多。沉积物粒度粗细的纵向变化符合进积型三角洲的反粒序。X-衍射分析的结果表明样品的矿物组成石英 18%—40%，钾长石 8%—18%，斜长石 10%—30%，闪石类 1%—5%，云母类（含伊利石）5%—30%，高岭石、绿泥石 1%—6%，方解石 4%—16%，白云石 2%，有时还有少量石膏出现。粘土矿物（< 2 μ ）的 X-衍射结果显示伊利石可占其总量的 60%。

2.2 样品的处理与分析方法

2.2.1 样品处理方法

(1) Sr Ba总量测定：称取一定量的沉积物样品，以盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸进行分解，并以 7% 盐酸溶液调整酸度后待分析用；

(2) 非残渣态（稀酸可溶态）Sr Ba含量测定：称取一定量的沉积物样品，以 2 摩尔盐酸浸泡 2 小时，过滤除去残渣，滤液蒸发至干，再以 7% 盐酸调整酸度后待测定用。

2.2.2 分析方法与仪器

采用等离子直读光谱分析方法，仪器为美国 Jarrell - Ash 公司的 Mark III 1100 系列等离子光量计，并配有 PDP 11/23 计算机。

表 1 不同沉积环境中锶、钡的分布与分配

Table 1 Distribution and partition of strontium & barium in different environments

沉积环境	样品数	Sr $\times 10^{-6}$			Ba $\times 10^{-6}$			Sr/Ba	
		总量	酸溶部分	酸溶占总 量百分比	总量	酸溶部分	酸溶占总 量百分比	总量	酸溶部分
三角洲 河道沉积	4	223.2 (10.05)	72.69 (16.55)	32.56	522.3 (26.98)	78.57 (16.74)	15.02	0.43 (0.026)	0.93 (0.097)
河口坝 沉积	5	205.0 (12.22)	75.16 (19.03)	36.66	500.0 (22.02)	77.91 (32.58)	15.58	0.41 (0.049)	1.02 (0.190)
口坝侧湾 沉积	7	196.1 (10.34)	86.37 (26.39)	44.04	471.1 (35.19)	84.69 (30.05)	17.98	0.48 (0.023)	1.05 (0.186)
前三角洲沉积	1	185.1	110.50	59.70	464.4	92.79	19.98	0.40	1.19
浅海 沉积	2	198.8 (1.06)	104.75 (1.77)	52.69	454.2 (1.27)	46.96 (2.21)	10.34	0.44 (0.004)	2.23 (0.140)

注：括号内为均方差

① 王爱华. 现代黄河三角洲河口流路的形成演化与沉积作用. 1987.

3 结果与讨论

3.1 实验结果

表 1 表 2 列出了两种不同分析处理方法的锶、钡的分布和分配及其统计特征。从表中可以看出, 现代黄河三角洲沉积物的锶总量在 200×10^{-6} 左右, 非残渣态 (稀酸可溶部分) 锶在 90×10^{-6} , 酸溶态锶占锶总量的 30%—60%; 从河道沉积 → 三角洲沉积 → 浅海相沉积, 随着海相程度的增强, 锶总量略有降低而酸溶态锶却具有逐渐增高的趋势, 并且酸溶态锶从占锶总量的 32% 逐渐增至 60%; 不同沉积环境之间的比较可以看出, 锶总量变化不明显, 变异系数仅 6.96, 酸溶态锶变化明显, 变异系数为 19.03

表 2 不同处理方法锶、钡的统计特征

Table 2 Statistical characteristics of strontium and barium in different preprocessing

特征值	Sr		Ba		Sr/Ba	
	总量	酸溶部分	总量	酸溶部分	总量	酸溶部分
平均值	201.6×10^{-6}	89.89×10^{-6}	482.5×10^{-6}	76.18×10^{-6}	0.419	1.28
均方差	14.04	17.11	28.27	17.40	0.015	0.54
变异系数	6.96	19.03	5.86	22.84	3.58	41.82

沉积物的钡总量约为 480×10^{-6} , 酸溶态仅为 76×10^{-6} 左右, 酸溶态钡占钡总量的 10%—20%, 明显低于锶; 从三角洲平原沉积 → 三角洲前缘沉积 → 前三角洲沉积 → 浅海沉积, 随着海相程度的增强, 钡总量逐渐降低, 酸溶态钡在三角洲沉积中随海相程度的增强而逐渐增高, 至浅海沉积时则急剧降至最低, 酸溶态钡占钡总量的百分比亦在三角洲沉积中逐渐升高, 至浅海沉积时陡然降低; 不同沉积环境的比较发现, 钡总量变化很小, 变异系数仅 5.86, 酸溶态钡的变化则较大, 变异系数为 22.84

对海陆相沉积环境判别具有实际意义的为 Sr/Ba 的变化。锶钡总量之比 $(Sr/Ba)_T$ 平均为 0.419, 最大为 0.48, 最小为 0.40, 变化小, 变异系数仅为 3.58, 随沉积环境的变化其比值变化无明显规律, 无指相性; 酸溶态锶钡比 $(Sr/Ba)_A$ 平均为 1.28, 最大为 2.23, 最小为 0.93, 变化大, 变异系数 41.82, 从三角洲河道至浅海相随着海相程度的增强, $(Sr/Ba)_A$ 从 0.93 逐渐增大至浅海时达 2.23, 不仅变化明显而且指相性良好。

3.2 结果讨论

从上述实验结果可以看出, 利用稀盐酸提取沉积物中的锶钡进行海陆相沉积环境判别可以改善和提高锶钡比确定海、陆相沉积环境的判别效果。在现代黄河三角洲, 从陆相沉积至海相沉积, 随着海相程度的增强, 传统的锶钡总量之比 $(Sr/Ba)_T$ 几乎没有变化 (0.44 ± 0.04), 而以稀盐酸提取的非残渣态锶钡比 $(Sr/Ba)_A$ 由陆相的 0.93 (小于 1), 增至海陆过渡相的 1.02—1.05—1.19 (介于 1—2 之间), 至浅海相时达 2.23 (大于 2)。从表 1 中还可发现传统方法以锶钡总量之比判别沉积环境失败的原因及其不合理性。以钡为例, 沉积作用过程中所形成的钡仅为沉积物钡总量的 10%—20%; 而 80% 以上的钡赋存于陆源碎屑矿物

(残渣态)——钾长石、云母等硅酸盐矿物中且其行为与沉积时的地球化学环境无关,由于其占钡总量的绝大部分完全可以掩盖了随沉积环境改变从搬运介质中迁出而进入沉积物中的钡的变化。锶的情况比钡要复杂得多,矿物学研究发现黄河三角洲沉积物中方解石为10%左右,还有少量白云石、石膏等稀盐酸可溶性矿物,而他们大部分亦呈陆源碎屑矿物直接从黄土高原搬运而来;因而黄河三角洲沉积物中的锶既可赋存于呈陆源碎屑的钾长石、斜长石等硅酸盐矿物中,亦可赋存于陆源碎屑的方解石、石膏、白云石等矿物中,还可在沉积过程中直接从搬运介质中迁入沉积物中(呈可交换态、碳酸盐结合态等),前者为稀盐酸不溶相,后两者都可为稀盐酸所提取,如何区分还有待进一步研究,但以2摩尔盐酸提取至少消除了赋存于陆源硅酸盐矿物中锶(占总量的40%—70%)对沉积环境判别的干扰,从而提高了利用锶钡比进行沉积环境判别的实际效果。

4 结 论

通过上述分析和讨论,可以获得以下几点认识:

(1) 锶钡由于其沉积地球化学行为的差异,在海、陆相沉积物中分别富集;从陆向海锶钡之比由小变大是具有理论依据的,因而完全可以利用这一原理进行陆源碎屑沉积物(岩)的海、陆相沉积环境判别;

(2) 利用沉积物(岩)的锶钡总量之比 $(Sr/Ba)_T$ 进行陆源碎屑沉积物(岩)的沉积环境判别的方法是不妥的,也是与其基本原理相背离的;这是因为占总量大部分的、赋存于陆源碎屑矿物中的锶钡对沉积作用过程中形成的锶钡的严重掩盖,因而常常出现矛盾或相反的结论,而后者才是沉积环境判别所必需的;

(3) 以2摩尔盐酸浸泡沉积物,可以尽可能只提取沉积过程中迁入沉积物中的锶钡,最大限度地消除了赋存于陆源碎屑矿物中的锶钡对沉积环境判别的干扰;因而利用酸溶性(非残渣态)锶钡之比 $(Sr/Ba)_A$ 可以更有效地进行陆源碎屑沉积物(岩)的海、陆相沉积环境判别;

(4) 结果表明,现代黄河三角洲不同沉积环境酸溶态锶钡比 $(Sr/Ba)_A$ 判别指标为:陆相小于1,海相大于2,海陆过渡相介于1—2之间;

(5) 锶钡的沉积地球化学行为还远未查明,利用锶钡比判别海陆相沉积环境的方法还须进一步深入研究。

本文在工作过程中承蒙中科院院士业治铮教授悉心指导,地矿部海洋地质研究所黄河口课题组提供了大力协助,特致衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系. 地球化学. 北京: 科学出版社, 1984, 357—358.
- [2] 刘英俊等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984, 360—372.
- [3] 刘宝玉等. 沉积岩石学. 北京: 地质出版社, 1980, 286—289.
- [4] 同济大学海洋地质系. 海、陆相地层辨认标志. 北京: 科学出版社, 1980, 159—164.
- [5] 杨作升等. 黄河口毗邻海域细粒沉积物特征及沉积物入海后的运移. 山东海洋学院学报, 1985, 15 (2): 12—128.

- [6] 黎彤, 郭范. 元素丰度表. 北京: 地质与勘探编辑部出版, 1981.
- [7] Wedepohl K H. Handbook of Geochemistry. 1987, 2/5B.
- [8] 吴明清, 王贤觉. 东海沉积物的稀土和微量元素. 地球化学, 1991, (1): 40-46.
- [9] 刘岫峰. 沉积岩实验室研究方法. 北京: 地质出版社, 1991, 206-207.
- [10] 郑光鹰. 南黄海第四纪层型地层对比. 北京: 科学出版社, 1989.
- [11] Tessier A, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical chemistry, 1979, 51 (7): 844-851.
- [12] 杨鲁成等. 中国若干主要河流和浅海沉积物中痕量元素总量及 HCl 提取量的研究. 环境地球化学与健康, 贵阳: 贵州科学技术出版社, 1990, 250-251.

Discriminant Effect of Sedimentary Environment by the Sr/Ba Ratio of Different Existing Forms

Wang Aihua

(Nanjing Institute of Geology & Mineral Resources, DGMR)

Abstract

The ratio of strontium to barium is a universal indicator for distinguishing depositional environments. Usually, the value of Sr/Ba more or less than 1 should be responsible for marine or continental deposit, respectively. However, the authenticity of this indicator has nowadays been suspected, even negated by most of sedimentologists and geochemists because of some contradictions or opposite explanations with geological facts. By comparison study of the ratio of $(\text{Sr}/\text{Ba})_{\text{T}}$ — ratio of total Sr to total Ba in bulk sediment analysis, and the ratio of $(\text{Sr}/\text{Ba})_{\text{A}}$ — ratio of dissolvable Sr to dissolvable Ba that were extracted in dilute hydrochloric acid from the different environment of the modern Yellow (Huanghe) river delta in this paper, it is suggested that the ratio of $(\text{Sr}/\text{Ba})_{\text{T}}$ is not sensitive for environment variation while the $(\text{Sr}/\text{Ba})_{\text{A}}$ shows the sensitive diversity with different sedimentary environments and, moreover, the former results are unreliable because of the disturbance of bulk Sr & Ba existing in terrigenous minerals (for example, feldspar, biotite, ect.) over the Sr and Ba formed in sedimentation. Finally, an attempt is made to evaluate the method of distinguishing sedimentary environments in use of the ratio of strontium to barium.

Key words ratio of strontium to barium existing form geochemical behaviour identification of sedimentary environment