

广东凡口地区泥盆系碳酸盐岩化学成岩作用^①

赖健清 易诗军 杨楚雄 蒋谱

(中南工业大学地质系,长沙 410083)

提 要 阴极发光技术揭示了碳酸盐岩成岩作用的多阶段性,主要成岩作用发生于浅埋条件,这种环境的 E_h , pH值较低,矿物中含锰,导致弱发光。岩石的碳、氧同位素值偏离了海相环境的值域。根据 Sr/Ca比推算,成岩溶液相当于淡水中加入不足 10% 的海水。基于这些研究,作者提出一种新的成岩作用方式—溶实作用,用以解释灰泥沉积物在近地表淡水环境中的固结成岩。

关键词 成岩作用 溶实作用 碳酸盐岩 凡口

分类号 P 588.24

第一作者简介 赖健清 男 33岁 博士、副教授 岩石学、大地构造与成矿学

凡口铅锌矿是我国著名的层控型矿床。矿石的产出不仅受构造的控制,而且与主岩的岩性、沉积相有密切的联系。人们曾设想,沉积、成岩作用对于成矿物质的初步富集起到了不可忽视的作用。然而长期以来,成岩作用的研究工作还很薄弱,因此它的地位和作用难以得到正确的评价。本文结合偏光显微镜、阴极发光显微镜、同位素和微量元素资料,分析和探讨凡口地区泥盆系碳酸盐岩的成岩作用环境和成岩作用方式。

1 背 景

凡口地区的铅锌矿体主要赋存于泥盆系碳酸盐岩和钙质粉砂岩、泥岩中。沉积相分析表明,它们代表滨海的半局限台地环境^[1]。在这一套地层之上有一个沉积间断,说明泥盆纪晚期至石炭纪早期,该地区曾一度升出水面,暴露于陆表。

偏光显微镜研究发现,碳酸盐岩主要有颗粒灰岩和微亮晶灰岩两种类型。颗粒灰岩主要由亮晶方解石胶结而成,胶结物经茜素红—铁氰化钾混合溶液染色证明都为方解石。它们可分三个世代,其一在颗粒边缘呈栉状产出;其二为细粒状,见于颗粒支撑为空隙中;其三含量较少,结晶粗大,主要位于空隙中心部位。微亮晶灰岩由微晶灰岩经过重结晶作用而形成。这种微亮晶在全区广泛分布,晶体大小不均且未见分带,优先发育于溶孔附近和颗粒灰岩中。这种重结晶现象不是在热力作用下发生的,而是在水

溶液中通过缓慢的新生变形作用而形成的。亮晶方解石胶结物与微晶新生变形形成的微亮晶方解石之间除了在晶体大小、形态、明洁度和分布特征方面不同外,阴极发光现象和微量元素含量也存在着差异。这些差异是成岩作用分析的依据。

2 成岩作用环境分析

2.1 阴极发光现象

在阴极射线的照射下,方解石由于矿物晶格中所含微量元素的产生而产生不同的激发发光现象。在阴极发光显微镜下观察了六个灰岩薄片内碎屑、微亮晶方解石、三个世代亮晶方解石以及介壳空腔中的亮晶方解石的发光特征。在阴极发光显微镜下,内碎屑、微亮晶、第一、第二世代亮晶三者难以区别,均为弱黄色。第三世代胶结物不发光。介壳空腔中的亮晶方解石成环带状,边缘为弱黄色,中部出现一个不发光带,中心则为亮黄色。其中不发光带可与第三世代胶结物相比较。这些特征表明,随着成岩时间的推移,方解石的发光现象经历了一个由弱—无—强的过程。

对于沉积成因的方解石,阴极发光的激活剂通常是类质同像混入晶格的 Mn^{2+} ,而猝灭剂 Fe^{2+} 的存在则使发光强度减弱甚至消失^[2]。据 Frank等研究,方解石的阴极发光与矿物中 $FeCO_3$ 与 $MnCO_3$ 含量比有关^[3]。当矿物中 Mn^{2+} 含量低或 Fe^{2+} 高时,方解石呈现无或弱发光现象,当 Mn^{2+} 含量高而

① 国家自然科学基金资助项目(编号:科基金地准字第 0938号)
收稿日期:1996-10-08

Fe^{2+} 低时,发光强度较大。

Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 在方解石中的含量受水溶液的 $[Mn^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 和 $[Fe^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 以及各自的分配系数的影响。由于成岩环境的温度变化不明显,分配系数的波动可以忽略。因此矿物中 Mn 、 Fe 含量主要受成岩溶液中的离子浓度的控制。锰和铁在水溶液中可以以多种离子形式存在。它们由三价态还原为二价态的电极反应的标准电极电位分别为 1.49V 和 0.77V,从氢氧化物的电离平衡式可得出以下两个等式:

$$\lg[Mn^{2+}] = 15.1 - 2pH$$

$$\lg[Fe^{2+}] = 12.9 - 2pH$$

可见,降低 pH 和 Eh 值可以大大增加水溶液中的 $[Fe^{2+}]$, 尤其是 $[Mn^{2+}]$ 。

海水与平均河水的全铁含量分别为 3.4×10^{-9} 和 700×10^{-9} , 全锰含量分别为 0.4×10^{-9} 和 7×10^{-9} ^[4], 二者都是河水比海水高得多。海相环境中, 由于水溶液中铁、锰含量很低, 所以矿物中类质同像形式的铁、锰也非常低。淡水成岩环境提供了铁、锰的潜在来源, 但地表强氧化环境限制了 $[Fe^{2+}]$ 和 $[Mn^{2+}]$ 。可见, 在这种环境下形成的方解石在阴极射线照射下是不发光的。

埋藏不深的情况下, 由于与氧的隔绝以及沉积物中有机质的分解降低了 Eh 和 pH 值。在这一过程中, Mn^{2+} 优先达到富集, 并开始沉淀出含 Mn^{2+} 较高而 Fe^{2+} 较低的方解石, 其阴极发光现象开始出现, 但强度不大。随着 Eh 和 pH 值的进一步降低, 溶液中富集了 Fe^{2+} , 沉淀出来的方解石中含有足够高的 Fe^{2+} , 并猝灭了阴极发光。埋深继续增大, 有机质分解殆尽, pH 值由碳酸盐矿物与水的平衡过程所控制, 故而呈弱碱性。同时由于缺乏氧及其它氧化剂, 故此 Eh 值仍然维持较低水平。此时, 铁、锰虽然都主要以二价态出现, 但在水解过程中, 铁趋向于形成氢氧化物, 而 Mn 仍以 Mn^{2+} 自由离子形式存在。这种环境下孔隙胶结的方解石 Mn 高而 Fe 低, 阴极发光强度较大。

由以上的分析和对比可以断定, 新生变形作用和第一、第二代胶结物都形成于浅埋藏环境中, 大致位于氧化-还原界面附近, 环境具低还原性质, 即主要成岩作用是在近地表的条件下完成的。第三世

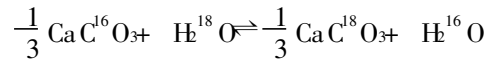
代胶结物形成环境渐深。介壳空腔中心的残留空隙则在更深(强还原)的环境上才被完全充填。

2.2 碳、氧同位素特征

阴极发光现象表明, 组成岩石的矿物绝大部分形成于浅埋环境下。因此, 全岩的碳、氧稳定同位素值可以代表在浅埋条件下形成的方解石的同位素值。10个灰岩样品的碳、氧同位素分析结果平均值分别是 $\delta^{13}C = -2.93\%$ (PDB), $\delta^{18}O = 19.1\%$ (SMOW)。

方解石沉淀时, 矿物与水之间在碳、氧同位素之间存在着一个平衡过程。浅埋环境中, 由于温度较低, 同位素分馏作用明显。据剖面资料, 凡口地区泥盆系碳酸盐岩最大厚度不超过 700m, 上部有一个长时间的间断。按地台区正常地热增温值 ($1^{\circ}C/30 \sim 80$ m) 估算, 升温不超过 $25^{\circ}C$ 。据此, 假设成岩温度为 $25^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ 。

方解石与水之间的氧同位素平衡式为:



分馏系数 $\alpha = (\delta^{18}O_{CaCO_3} + 1) / (\delta^{18}O_{H_2O} + 1)$ 。据 O'Neil 等 (1969), α 与温度 T (K) 有以下关系:

$$1000 \ln \alpha = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 2.89^{[5]}$$

即当温度为 $25^{\circ}C$ 时, $\alpha = 1.0288$; 温度为 $50^{\circ}C$ 时, $\alpha = 1.0240$ 。根据这一关系, 计算出成岩水溶液的 $\delta^{18}O$ 理论值 (表 1)。从表可见, 成岩溶液中的 $\delta^{18}O$ 全部低于现代标准海水, 而落入温带淡水的范围 ($-10 \sim -4\%$ SMOW)。尽管有人认为古海水的 $^{18}O/^{16}O$ 比现代海水低, 但这种长期变化的幅度并不大, 况且成岩温度取 $50^{\circ}C$ 可能已经偏高, 因此唯一的解释就是成岩溶液中混入了富含 ^{16}O 的大气水 (淡水)。

影响碳同位素含量的因素相对来说比氧要复杂。其中一个原因是有机质的加入。10个样品的 $\delta^{13}C$ 值与岩石有机碳含量呈现了负相关关系 ($\gamma = -0.39$), 说明有机质在某种程度上导致重同位素的贫化。但这一因素并不是影响 $\delta^{13}C$ 偏低的主要原因。 $\delta^{18}O$ 与 $\delta^{13}C$ 具有正相关关系 ($\gamma = 0.42$), 表明碳、氧同位素演化有着共同的趋势。 $\delta^{13}C$ 值范围在 $-0.7 \sim -5.5\%$ (PDB), 这一值与海生动物贝壳的 $\delta^{13}C$ ($4.2 \sim -1.7\%$) 相差较远, 而落入陆生贝壳的 $\delta^{13}C$ 范围 ($-0.6 \sim -15.2\%$)^[6] 内。

表 1 全岩样品的 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ 值及与之平衡的水溶液中 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ 推算值Table 1 O isotope contents in whole-rock samples and the calculated $\delta^{18}\text{O}$ values of the diagenetic liquid

样号		T ₄	T ₆	T ₉	T ₁₁	T ₁₂	T ₁₉	T ₂₁	T ₂₂	T ₂₄	T ₃₃
$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)*		19.9	18.3	20.8	18.3	18.0	18.9	19.0	18.8	17.9	21.4
平衡水溶液 $\delta^{18}\text{O}$ 推算值 (‰, SMOW)	t= 25°C	- 8.65	- 10.21	- 7.78	- 10.21	- 10.50	- 9.62	- 9.53	- 9.72	- 10.59	- 7.19
	t= 50°C	- 4.00	- 5.57	- 3.13	- 5.57	- 5.86	- 4.98	- 4.88	- 5.08	- 5.96	- 2.54

* 由地矿部矿床地质研究所分析

总之,碳、氧同位素资料说明成岩作用环境中大量的淡水参与,使岩石的同位素组成接近于淡水碳酸盐矿物

2.3 微量元素 Sr

在平衡条件下,从水溶液里沉淀出来的矿物中,呈类质同像替换形式存在的微量元素与被替换的主元素的含量比值与水溶液中二者的比值成一定的比例关系,这一关系就是分配系数。用式子表达为:

$$\left\{ \frac{T}{M} \right\}_s = D \left\{ \frac{T}{M} \right\}_l$$

其中 T、M 分别代表微量元素和主元素的含量, s 代表矿物相, l 代表水溶液相, D 为分配系数。实验测定在 25°C 条件下 CaCO₃ (方解石) 中 Sr 的分配系数 $D = 0.14^{[7]}$ 。按照这个原理计算了正常海水与淡水按各种比例混合所得溶液中沉淀的方解石的 Sr/Ca 理论值 (表 2)

表 2 混合水中沉淀的方解石的 Sr/Ca 比理论值

Table 2 Speculative Sr/Ca ratios in the calcite precipitated in the mixed water

海水所占比例	100%	50%	10%	5%	2%	1%	0(淡水)
沉淀方解石 1000[Sr]/[Ca]	2.76	2.68	2.19	1.82	1.29	0.96	0.47

根据海水 [Sr] = 8×10^{-6} , [Ca] = 41×10^{-6} ; 淡水 [Sr] = 0.05×10^{-6} , [Ca] = 15×10^{-6} ; $D_{\text{CaCO}_3} = 0.14$ 推算

十一个样品的 Sr/Ca 电子探针分析结果如表 3 方解石中 Sr/Ca 值全部落入表 2 中海水比例小于 10% 的混合水范围内。换句话说,成岩溶液相当于在淡水中加入不到 10% 的海水组成的混合水溶液。这种成分的混合水对于方解石是不饱和的,正因为如此,才使得新生变形作用成为可能。原始沉积物的不断溶解使成岩溶液逐渐饱和,达到溶解与沉淀的动态平衡。

表 3 电子探针分析的方解石 Ca、Sr 含量

Table 3 Ca and Sr contents in calcites revealed by the electron probing analysis

样号	T ₁	T ₄	T ₁₂	T ₂₁	T ₂₄	T ₂₆	T ₃₃	T ₁₂	T ₂₁	T ₂₄	T ₂₆
分析对象	泥晶方解石							亮晶方解石			
CaO (%)	54.76	54.14	51.40	43.41	53.10	54.30	53.30	53.92	55.14	54.91	55.19
SrO (%)	0.036	0.051	0.028	0.055	0.088	0.079	0.053	0.042	0.063	0.095	0.078
1000Sr/Ca	0.778	1.114	0.644	1.499	1.960	1.721	1.176	0.921	1.352	2.047	1.672

由湖南省地质研究所电子探针分析

综上所述,凡口地区泥盆系碳酸盐岩的成岩作用发生于浅埋藏的条件下,成岩溶液主要为淡水,仅含不到 10% 的海水。

3 成岩作用方式

众所周知,碳酸盐沉积物的固结主要通过新生

变形和胶结作用两种方式。对于缺乏早期成岩的沉积物来说,还可能受较强烈的压实作用。据报导,现代碳酸盐沉积物中平均孔隙度约为 60%~70%,而古代碳酸盐岩孔隙度一般不到 5%,即在固结成岩的过程中,沉积物中丧失了占沉积物总体积一半以上的孔隙。

凡口地区碳酸盐岩的成岩作用发生于浅埋条件

下,因此排除了大规模压实成岩的可能性。成岩溶液以淡水为主,淡水中的钙离子含量是很低的,因此构成成岩矿物的物质不是成岩溶液由外部带入,而是由沉积物本身提供。灰泥沉积物孔隙丧失的过程,如果没有外来物质的加入,则必然经历一个体积大大缩小的过程。这个过程在缺乏强烈压实的前提下,只能通过一个途径来达到,即在沉积物与淡水作用时,溶解—再沉淀形成的新矿物趋向于更紧密的排列。

如果仅仅依靠化学过程显然是不够的。因为新的结晶中心的形成是与原有晶体的消失同时进行的,那么就地溶解—再沉淀不可能大大地降低原有的孔隙度。可见在成岩过程中,机械作用也是不容忽视的。沉积矿物部分溶解时,原有的支撑结构受到破

坏,沉积物势必建立新的支撑结构,并伴随着总体积的减少。成岩矿物的再沉淀将发生在沉积矿物颗粒的表面或粒间孔隙中,从而降低了孔隙度(见图1)。这个过程长期而缓慢地进行着,造成整个沉积物体系的体积减小,孔隙度明显降低。最后,新生矿物形成镶嵌结构,达到沉积物的固结成岩。这个过程可以用图1来简单表示。在灰泥沉积物中,孔隙度非常高,孔隙中充满成岩溶液(a);随着孔隙中淡水对沉积物的溶解,打破了沉积物颗粒的支撑平衡,将作更紧密的堆积(b—c);成岩溶液逐渐饱和并沉淀出方解石(d);以上过程不断重复进行,新形方解石颗粒增大(e),孔隙度降低,最终形成镶嵌结构(f)。

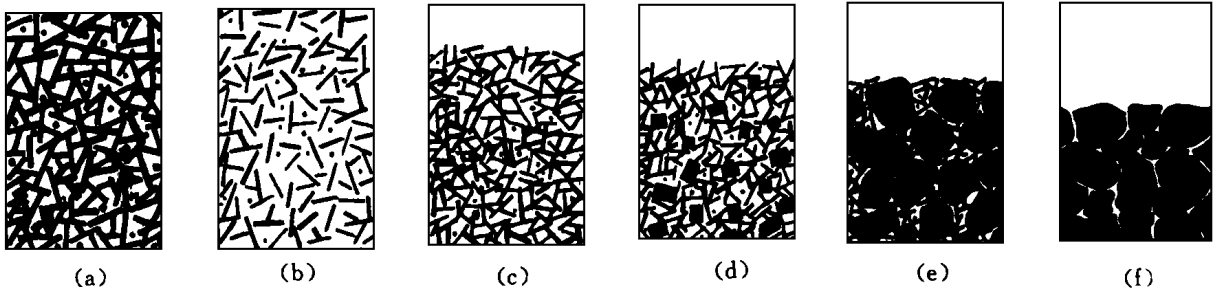


图1 溶实作用示意图

Fig. 1 Schematic diagram for dissolved-solidification

上面所提出的成岩作用是在溶解—再沉淀的过程中达到密实的,所以称之为“溶实作用”。溶实作用作为一种新的成岩方式,使碳酸盐岩早期淡水成岩的孔隙丧失和物质来源等问题得到满意的解释。

4 结 论

根据对凡口地区泥盆系碳酸盐岩的阴极发光、电子探针、碳氧同位素和有机碳分析资料的综合研究,得到以下结论:

(1)碳酸盐岩的主要成岩作用发生于埋藏很浅的条件下。

(2)成岩作用是在淡水中发生的,成岩溶液相当于在淡水中加入不足10%的海水组成的混合水溶液。

(3)灰泥沉积物的早期固结主要通过溶实作用来实现,即在灰泥溶解—再沉淀的同时,沉积物自动寻求新的支撑结构,从而降低孔隙度而达到密实成

岩。

参 考 文 献

- [1] 赖健清等. 凡口铅锌矿区含矿碳酸盐岩沉积相特征及其控矿意义. 地质与勘探, 1989, (12): 12~16
- [2] Nickel E., et al. The present status of cathode luminescence as a tool in sedimentology, Minerals Science and Engineering, 1978, 10(2): 73~100.
- [3] Frank J. R., Carpenter A. B. and Oglesby T. W., Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri. J. Sediment. Petrol, 1982, 52: 631~638.
- [4] Wedepohl K. H., Handbook of Geochemistry, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1969, 1: 297~319.
- [5] 魏菊英等. 同位素地球化学. 地质出版社, 1988, 115
- [6] 程伟基. 碳同位素与矿物成因. 地质地球化学, 1982, (3): 22
- [7] Churnet H. G., et al. Genetic implications of the trace element distribution pattern in the upper Knox carbonate rocks, Copper Ridge district, East Tennessee, Sedimentary Geology, 1981, 30: 173~194.

Chemical Diagenesis of the Devonian Carbonate Rock in the Fankou Lead-Zinc Mine Area

Lai Jianqing Yi Shijun Yang Chuxiong and Ding Chuanpu

(Department of Geology, Central South University of Technology, Changsha 410083)

Abstract

The multiple-stage diagenesis was revealed by the cathodoluminescence of carbonate rock samples. The minerals precipitated in shallow burial condition where the primary diagenesis occurred are high in a Mn content with weak luminescence, which resulted from the drop of Eh and pH values due to the decomposition of organic substances. With further falling of the Eh and pH values, the increase of Fe^{2+} contained in the minerals quenched the luminescence. Being in a deep burial condition, the pH value was controlled by the equilibrium between carbonate minerals and water, so the environment is alkaline. The condition is favourable to the formation of $Mn(II)$ cation and contrary to $Fe(II)$ cation. As a result, this precipitated minerals have a bright luminousness.

The carbon and oxygen isotope compositions of the whole rocks deviated from the range of marine environment but were close to that of fresh-water diagenetic environment. Diagenetic solution based on the Sr/Ca ratio in the minerals was analogous to that of fresh-water mixed with less than 10% marine-water. This solution made the minerals in lime-mud sediments dissolved and brought about dissolved-precipitation on a dynamic equilibrium with the increase of saturation.

Based on the studies above, the authors suggested "dissolved-solidification" is a new diagenetic pattern of lime-mud sediments solidified in fresh-water by way of dissolved-precipitation, which made the new minerals arranged inseparably.

Key Words diagenesis dissolved-solidification carbonate rock Fankou

(Continued from page 133)

Sedimentary Geochemical Evolution from the Upper Proterozoic to the Triassic in the Southwest Yangtze Massif

Yu Bingsong¹ Qiu Yuzhuo² and Li Juan¹

¹(China University of Geosciences, Beijing 100083)

²(Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract

Through the systematic study of trace elements and REE geochemistry of mudstones deposited in the basin and lower slope environments from the Upper Proterozoic to the Triassic in the Southwest Yangtze Massif, three geochemical abnormal horizons, Lower Cambrian, Upper Devonian and Upper Permian, were discovered. Because of the alternate occurrence of three geochemical abnormal horizons, three geochemical cycles in geological history were distinguished. The geochemical cycles are corresponding to the geotectonic ones in this area. The geochemical abnormal horizons are corresponding to the pull-apart stages of geotectonic cycles and to a series of geological events, such as hydrothermal sedimentary events, anoxic events, extinct events of living things and so on. That so many events occurred in the geochemical abnormal horizons at the same time indicated these geochemical anomalies are the result of earth evolution. They are the products originating in the particular stages of earth evolution. So these geochemical anomalies, conversely, are the effective geochemical tracers to understand the earth, especially the crustal evolution.

Key Words sedimentary geochemical evolution sedimentary event crustal evolution