

文章编号: 1000-0550(1999)04-0633-05

典型韵律互层式灰岩与 泥灰岩的地球化学特征对比^①

黄文辉¹ W. M. Bausch²

1 (中国地质大学 北京 100083)

2 (德国纽伦堡—埃尔兰根大学 Erlangen 91054)

摘要 通过对德国南部地区上侏罗统麻姆组典型韵律互层式灰岩与泥灰岩进行逐层采样, 并进行不溶残余物分析和地球化学测定对比, 发现两者所含非碳酸盐物质没有区别。SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O 和 TiO₂ 等来源于陆源碎屑物, 在灰岩与泥灰岩中的比例完全相同, 其含量的不同完全由碳酸盐物质的稀释所引起。元素 Sr、Zn、Mn 和 Mg 归为成岩作用控制元素, 最先存在形式与碳酸盐有关, 但成岩阶段变化极大, Mg 的含量主要受白云岩化作用程度控制。另一组元素如 S、Ba、Rb 和 P 等介于以上两组元素之间, 表现为部分受陆源碎屑物含量控制, 部分受成岩作用影响。研究表明, 灰岩与泥灰岩韵律互层形成的原因主要是由于碳酸盐物质的沉积速率变化所致, 成岩阶段的压溶作用加大了两者的差异, 但这种差异只表现在于碳酸盐物质与酸不溶残余物的比例上, 而地球化学组成没有本质区别。

关键词 德国南部 灰岩与泥灰岩 地球化学特征

第一作者简介 黄文辉 男 1961 年出生 理学博士博士后 副教授 沉积地球化学

中图分类号 P595 **文献标识码** A

1 引言

德国南部地区上侏罗统麻姆组发育了一套典型韵律互层式灰岩与泥灰岩系列, 为一套典型浅海相碳酸盐台地沉积^[1]。灰岩厚度一般 20~80 cm, 成分单纯, 方解石组分占岩石总量的 95% 以上, 颜色灰白, 块状构造, 结构致密, 含有菊石类等典型浅海相化石; 泥灰岩厚度一般仅 2~15 cm, 颜色灰黄, 方解石组分占岩石总量的 70% 以下, 其余为酸不溶残余物, 与灰岩层界线分明。灰岩与泥灰岩的酸不溶残余物主要由石英、伊利石/蒙脱石混层粘土矿物、高岭石、绿泥石、钾长石和少量含铁矿物所组成^[2]。这套碳酸盐岩沉积系列的上部有白云岩化现象。

对韵律互层式灰岩与泥灰岩进行逐层采样, 并对原岩及它们的酸不溶残余物进行分析和地球化学测定对比, 结合酸不溶残余物的矿物分析及微相研究成果, 进行成因分析, 本文尚属首次。主要原因是从大量纯净的灰岩样品中获得足够的酸不溶残余物 (> 15 g) 用于地球化学测试非常不易, 而且如果为了不破坏粘土矿物而使用弱酸, 因反应速度慢而

十分耗时 (> 30 d), 但酸不溶残余物的地球化学组成与矿物组成含有丰富的成因信息, 可揭露灰岩与泥灰岩韵律互层的本质。

2 样品采集与测试

本文选择没有白云岩化作用的下部典型韵律互层式灰岩与泥灰岩系列约 35 m 层段, 共 58 个分层逐层采样, 系统测量, 并在 Erlangen 大学实验室对所有灰岩和泥灰岩原岩样品和对应的所有酸不溶残余物样品用 X-射线荧光光谱法 (XFAS) 进行地球化学分析测试。对原岩样品测试了 Si、Al、Fe、K、Ca、Mg、Ti、Sr、Rb、Mn、Zn、S、P 和 Ba 等 14 个元素, 对酸不溶残余物样品测试了 Si、Al、Fe、K、Mg、Ti、Rb、Mn、Zn、S、P 和 Ba 等 12 个元素, 表 1 列出了灰岩和泥灰岩和相应样品的酸不溶残余物地球化学分析结果。

酸不溶残余物的获取过程如下: 首先将样品风干、并破碎成细块, 灰岩取 500 g 样品, 泥灰岩取 100 g 样品于 2 000 ml 容量烧杯中, 加蒸馏水 200 ml 搅拌, 再加入晶粒状草酸 (CH₂COOH) 500 g (泥灰岩

① 教育部留学回国人员科研启动基金和德国科技协会 (DFG) 及德国埃尔兰根大学岩矿学会 (VFPM) 资助

只取 200 g)于烧杯中,搅拌至溶解,然后用蒸馏水加至 1500 ml 刻度处,静置 6h,然后再搅拌,并再加 100 g 晶粒状草酸于杯中,搅拌至溶解,静置 5 至 8 天,待反应基本停止,无 CO₂ 稀出,上部溶液变清时,用负压抽去上部清液,再加 100 g 晶粒状草酸于杯中,搅拌至溶解,再用蒸馏水加至 1 500 ml 刻度处,再静置 5 至 8 天,如此重复 4 至 5 次,杯中碳酸盐部分得以彻底溶解并清除,之后必须再用蒸馏水按上述方法重复 3 次洗去多余的酸,所得残余物置于 50 °C 烘箱中,直至完全烘干为止。烘干后的样品重量除以原来样品重量,即为酸不溶残余物百分含量。所得酸不溶残余物一般可超过 10 g,可用以矿物分析与地球化学分析测试。

这里有三个因素必须考虑进来: 1) 不同强度的酸对许多陆源矿物有影响,没有哪一种矿物是绝对不被酸所溶解的; 2) 在酸的作用下,许多微量元素会发生分馏与溶解,如元素锶经酸处理后可与元素钙和镁一样溶解而丢失掉,所以在酸不溶残余物中

的含量已不能代表原岩原始状态情况; 3) 不同地区不同剖面碳酸盐系列的酸不溶残余物地球化学组成与矿物组成有量和质的不同,对比分析可以得出其物源区及沉积盆地的不同特征。

3 测试结果与数据分析

德国纽伦堡—埃尔兰根大学地质系 Kuzel 教授和 Bausch 教授为样品测试提供了设备,有关仪器运行参数可参见文献^[3]。表 1 列出了测试结果及对应的不溶残余物百分含量与岩层的平均厚度。

从表 1、图 1、图 2 可以发现以下规律:

(1) 灰岩与泥灰岩的主元素氧化物百分含量因所含陆源碎屑物含量不同而差别甚远,相差在 4 至 10 倍不等;

(2) 灰岩与泥灰岩的不溶残余物中主元素氧化物百分含量十分接近,说明两者的差异主要由陆源碎屑物含量不同所引起,是碳酸盐组分对陆源碎屑物的稀释程度不同所引起的结果,而陆源碎屑物的

表 1 麻姆组上下层段灰岩与泥灰岩及其对应不溶残余物化学组成

Table 1 The chemical analysis results of limestones and marls with their residues' chemical components

岩性	层位	样品数	平均不溶残余物厚度	SiO ₂	SiO ₂ (R)	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (R)	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (R)	MnO	MnO (R)	MgO	MgO (R)	K ₂ O	K ₂ O (R)	
灰岩	麻姆组上部	15	46	4.91	1.90	55.53	0.53	20.65	0.13	4.65	0.038	0.038	0.46	2.09	0.18	5.22
泥灰岩	麻姆组上部	15	6	13.42	9.22	55.87	2.77	21.88	0.52	4.83	0.039	0.037	0.70	2.33	0.70	5.06
灰岩	麻姆组下部	14	30	4.29	1.66	55.16	0.41	20.27	0.11	4.98	0.042	0.037	0.48	2.28	0.16	5.22
泥灰岩	麻姆组下部	14	8	18.58	14.56	54.04	4.36	20.80	1.08	6.11	0.065	0.043	1.25	2.28	0.92	4.60
					TiO ₂	TiO ₂ (R)	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ (R)	S	S (R)	Zn	Zn (R)	Rb	Rb (R)	Ba	Ba (R)
灰岩	麻姆组上部				0.02	0.71	0.06	0.30	480	183	21	380	4	178	10	177
泥灰岩	麻姆组上部				0.15	0.77	0.16	0.41	441	133	79	460	20	187	29	203
灰岩	麻姆组下部				0.02	0.71	0.05	0.23	442	174	34	424	4	180	11	181
泥灰岩	麻姆组下部				0.25	0.82	0.10	0.27	548	161	36	152	31	178	63	303

注: R 表示不溶残余物, 氧化物为百分数, 元素为 × 10⁻⁶

组成保持不变。

(3) 不溶残余物中主元素氧化物百分含量组成与一般页岩十分相近^[4], 成岩作用对主元素影响甚微;

(4) Sr、Zn、Mn 和 Mg 等元素在灰岩与泥灰岩中也有差异, 但相差倍数不及主元素大, Mn 的氧化物更是趋于一致, 在灰岩与泥灰岩的不溶残余物中差别不明显, 但元素 Ba、Rb、Zn 在泥灰岩的不溶残余物中略高一些, 但最大不超过 30%。成岩作用对这些元素影响稍大一些。它们主要不是来自于陆源碎屑物。

(5) Fe₂O₃ 的含量在下段的原岩与酸不溶残余物中均偏高。据 X-衍射分析, 酸不溶残余物中含有较多的绿泥石粘土矿物和由黄铁矿演变而来的针铁矿矿物^[2]。这种变化与沉积盆地的微相变化有直接的关系, 据文献^[5, 6], 沉积盆地从下往上由相对闭塞变为相对开放。碳酸盐物质的沉积速率也由此变快, 灰岩岩层也由薄变厚。碳氧同位素在剖面上的也反映了这种变化^[7]。还原介质环境中形成的灰岩和泥灰岩其 Fe₂O₃ 的含量增高。

(6) MgO 的含量在酸不溶残余物中相当一致, 约为 2%, 这部分 MgO 主要存在于粘土矿物之中。而 MgO 在灰岩和泥灰岩中的含量相差大约不到 2 倍, 这是因为部分 MgO 是以白云石的形式存在的, 在灰岩原岩与酸不溶残余物中的含量也只相差不到 5 倍。MgO 在灰岩和泥灰岩原岩中的含量直接受白云岩化程度控制, MgO 在酸不溶残余物的含量直接受陆源碎屑物矿物组合控制。

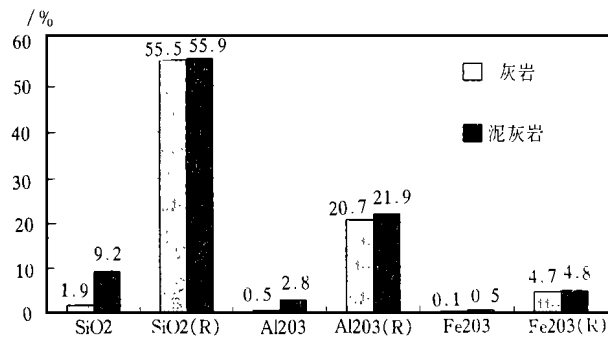


图 1 麻姆组上段灰岩与泥灰岩及其相应不溶残余物的主元素化学组成对比

注: R 表示不溶残余物, 氧化物为百分数, 元素为 $\times 10^{-6}$

Fig. 1 The comparison of chemical components between limestone and marl so on with their residues by main elements in upper part of Malm

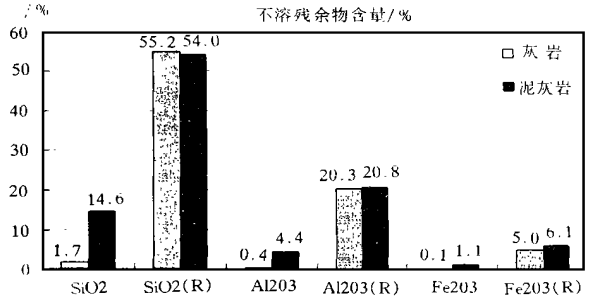


图 2 麻姆组下段灰岩与泥灰岩及其相应不溶残余物的主元素化学组成对比

注: R 表示不溶残余物, 氧化物为百分数, 元素为 $\times 10^{-6}$

Fig. 2 The comparison of chemical components between limestone and marl with their residues by main elements in lower part of Malm

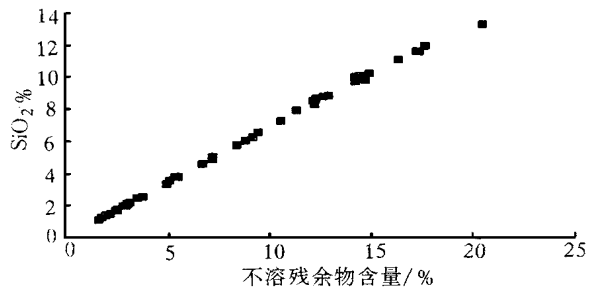


图 3 麻姆组灰岩和泥灰岩的 SiO₂ 与不溶残余物含量相关图

Fig. 3 The SiO₂ vs residues content diagram of Malm limestones and marls

4 两端元元素相关图解

两端元元素相关图解可以反映各元素之间的成因联系。如果元素主要来源于陆源碎屑物, 它与不溶残余物含量将呈正相关关系, 反之受成岩作用影响的元素将与之不呈正相关关系, 而表现出复杂关系, 如元素 Sr 在灰岩中与在泥灰岩中的含量没有大的差别。

属于前一类元素有 Si、Al、Fe、K 和 Ti, 它们与酸不溶残余物相关密切, 相关系数达 0.96 以上, 并且它们之间也呈高度相关, 两端元相关图解与图 3 十分相似 (见图 3), 交点均沿直线分布。Bausch (1984) 将这组元素称之为陆源元素。

属于第二类的元素有 Sr、Zn、Mn 和 Mg, 它们与酸不溶残余物相关不密切 (见图 4), 相关系数在 0.5

Sr/不溶残余物含量

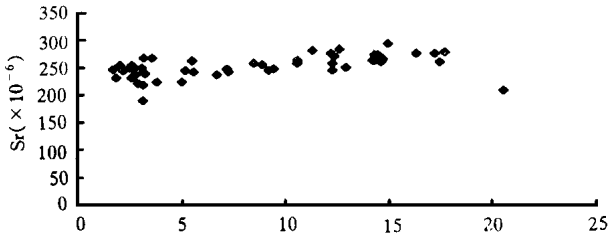


图4 Sr与不溶残余物含量相关图

Fig. 4 Sr vs. residues content

Malm limestones and marls

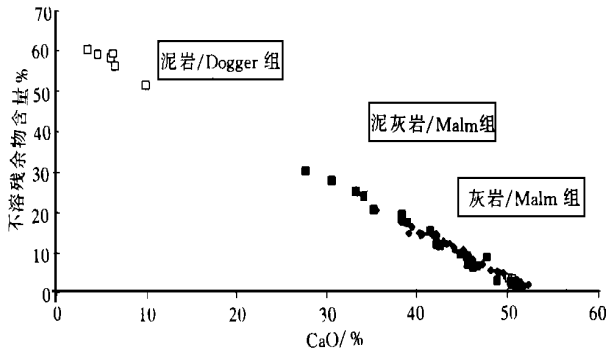


图5 麻姆组灰岩和泥灰岩及道格组泥岩的CaO与不溶残余物含量相关图

Fig. 5 CaO vs. residues content of Malm

limestones and marls and mudstones in Dogger

以下,并且它们之间相关也不明显,两端元相关图解不沿直线分布。Huang^[3]将这组元素称之为成岩元素。

属于第三类的元素有S、Ba、Rb和P等,它们与酸不溶残余物有一定相关,相关系数介于0.5至0.8之间,并且它们之间相关也不非常明显,两端元相关图解落点比较分散。但基本沿某直线附近分布。在本研究剖面Ba和Rb与酸不溶残余物相关系数颇高,达0.9以上。说明该两个元素主要存在于陆源碎屑物中,只有少部分以 Ca^{2+} 的类质同象存在于碳酸盐矿物之中,成岩作用对之只有一定的影响。

图5是麻姆组灰岩和泥灰岩及道格组泥岩的CaO与不溶残余物含量相关图,所有的投点均沿同一相关直线分布。这里部分灰岩纯度很高,CaO达到53%以上,而方解石的CaO理论值为56%。泥灰岩的CaO含量变化范围则较大。道格组泥岩的CaO与不溶残余物数据取自黄文辉博士论文^[3]。

样品同样取自同一剖面,层位位于麻姆组之下。

5 结论

研究表明,灰岩与泥灰岩中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 和 TiO_2 等主要来源于陆源碎屑物,它们之间的比例关系在灰岩与泥灰岩中完全相同,在灰岩与泥灰岩的不溶残余物中其含量则没有差异,说明碳酸盐物质对其只起到稀释的作用;元素Sr、Mn、Zn和Mg可归为成岩作用控制元素,最先存在形式与碳酸盐有关,但成岩阶段变化极大,Mg的含量主要受白云岩化作用程度控制,它们与不溶残余物含量的相关关系不明显。另一组元素如S、Ba、Rb和P等介于以上两组元素之间,表现为部分受陆源碎屑物含量控制,部分受成岩作用影响,它们与不溶残余物含量的相关关系介于以上两组元素之间。造成本剖面灰岩与泥灰岩韵律互层的原因是原始沉积盆地的碳酸盐物质沉积速率的规律变化,而碳酸盐物质的沉积速率规律变化的进一步原因可能是洋流和气候的节律变化。

致谢 德国纽伦堡—埃尔兰根大学地质系为本研究提供了X-射线荧光光谱(XAFS)及X-射线衍射(XRD)实验测试设备,德国科技学会(DFG)为本研究提供了研究课题与研究经费。在此特表感谢。

参 考 文 献

- 1 Fluegel E. Mikrofazielle Untersuchungsmethoden von Kalken[M]. Springer, Berlin, 1978. 1~310
- 2 黄文辉,刘文中,BAUSCH W M. 碳酸盐岩中酸不溶残余物的矿物学研究及其成因探讨[J]. 淮南矿业学院学报, 1997, 17(3): 1~5
- 3 Huang, Wenhui. Mineralogische und geochemische Untersuchungen von Karbonatgesteines-Sequenzen im Malm Oxford der noerdlichen and oestlichen Frankenalb (Sueddeutschland)[D]. Diss. Univ. Erlangen, 1997. 1~177
- 4 Bausch W M. Geochemische Kennzeichnung des Profils Weltenburg [J]. Erl. Beitr. Petr. Min. 2. 1992. 1~14
- 5 Bausch W M. Significance and Interpretation of the Silt/Clay Ratio in Insoluble Residues of Limestones [J]. Chem. d. Erde 46, 1987; 329~335
- 6 Fluegel H W. Some notes on the insoluble residues in limestones [M]. In: Mueller G, Friedman G, M. eds. Recent developments in carbonate sedimentology in central Europa [C]. 1968. 47~54
- 7 Bausch W M. Geochemische Analyse von Karbonatgesteines-Sequenzen [J]. Abh. Geol. B. A., Band 50, Wien, 1994; 25~26

The Geochemical Feature's Comparison between the Typical Rhythmic Bedding Limestone and Marl of Upper Jurassic Malm in Southern Germany

HUANG Wen-hui¹ W. M. Bausch²

¹ (China University of Geosciences, Beijing 100083)

² (Nuernberg-Erlangen University, Erlangen 91054, Germany)

Abstract

The typical rhythmic bedding limestone and marl of upper Jurassic Malm in southern Germany were deposited in typical epicontinental platform environment. The rocks in the section were bed by bed sampled, their residues were obtained by isolation with monochloro acid (CH_2ClOOH). The mineral assemblage in residues mainly consists of quartz, K-feldspar and clay minerals according to X-ray diffraction analysis. The analysis of residues both in mineral assemblage and in chemical composition shows that the non-carbonate materials in limestone and in marl are no essential difference. The geochemical analysis with XRFs (X-ray Fluorescence Spectrometry) was taken both on rocks and on the residues. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O and TiO_2 are related to detritus, and demonstrate the same relationships in limestone and in marl, moreover, they all have a good positive relationship to the residues content and are classified to the so-called detritus elements group. They remained in the sediments and had no change after deposition. Their different concentrations in limestone and in marl are only due to the effect of carbonate sediments' dilution during deposition. The elements Sr, Zn, Mn, and Mg are controlled by diagenesis. They exist firstly in the carbonate form, but change much in the period of diagenesis. Dolomitization in some position of the section leads to high Mg-content in the rocks. These elements are classified to the group of diagenesis elements. The elements in this group have no clear relationship to the residues-contents. However, the behavior of elements such as S, Ba, Rb and P is between the two groups of elements. They were controlled partly by the detritus and partly by the diagenesis, and they are some relationship to the residues-contents. The formation of rhythmic bedding limestone and marl is the result result of the variation of carbonate sedimentation rate and then compressed with pressure solution. But the differences of them are only in residues content but not essentially in the mineral assemblage and geochemical composition of non-carbonate material in the rocks.

Key words southern Germany limestone and marl geochemical feature