

文章编号:1000-0550(2001)03-0444-05

华南栖霞组菊花石假象内 正延性玉髓的成因及其地质意义^①

颜佳新¹ 夏琼霞¹ E H Carlson²

1(中国地质大学地球科学学院 武汉 430074)

2(Department of Geology, Kent State University OH 44242 U S A)

摘 要 正延性玉髓常被视为干旱蒸发沉积环境的标志。正延性玉髓亦广泛分布于华南地区栖霞组菊花石(目前绝大多数为天青石假象)内。本文在天青石后期矿物交代序列识别的基础上,通过对菊花石内各期次碳酸盐交代矿物的电子探针分析,发现菊花石内正延性玉髓形成于富含硫酸根离子和镁离子的成岩介质条件中。结合已有的正延性玉髓研究报告和栖霞组的沉积、成岩作用环境特征分析,认为华南地区栖霞组菊花石内正延性玉髓的形成环境与高蒸发沉积环境或高盐度成岩环境无关。因此,仅根据正延性玉髓的出现不足以确定沉积或成岩环境的盐度条件。

关键词 栖霞组 菊花石 正延性玉髓

第一作者简介 颜佳新 男 1962年出生 博士 副教授 沉积学

中图分类号 P571 **文献标识码** A

1 引言

玉髓是石英的微晶质亚种,具纤维状结构,包括负延性玉髓(chalcedonite或chalcedony)和正延性玉髓(quartzine)。前者C轴与纤维方向垂直,后者C轴与纤维方向平行。C轴与纤维方向呈30°左右交角者曾被称为水玉髓(lutecite)^[1]。最新研究表明,大多数“水玉髓”可能属新命名的moganite,因而水玉髓一词应予以废弃^[2-3]。

绝大多数玉髓为负延性,正延性玉髓在自然界极为少见。自Folk & Pittman发现交代蒸发岩的硅质大多为正延性玉髓后^[1],正延性玉髓曾一度被视为蒸发沉积环境的可靠标志,受到广泛关注。沉积岩中报道的正延性玉髓主要与石膏、硬石膏等蒸发岩或其结核共生^[4-13],少量见于半干旱碱性土壤中或半干旱、干旱气候条件下的硅质结壳中^[14]。Hattori曾依据正延性玉髓对蒸发沉积环境的指示作用来进行日本岛弧内外来地体的构造古地理恢复^[15]。可是正延性玉髓在硅化石^[16]和DSDP岩芯^[17]以及在海湾沉积物^[18]中的发现使得这一标志受到严重挑战。尽管如此,正延性玉髓作为干旱蒸发沉积环境的标志仍然常常被引用^[3,5,19,21]。毫无疑问,正延性玉髓实例的广泛、深入调查研究对正确认识正延性玉髓的成因及其环境意义有着极其重要的意义。

已有研究报告表明,正延性玉髓发育于华南二叠

系栖霞组菊花石^[19-20,22-23]及其围岩中^[20]。众所周知,华南地区栖霞组碳酸盐岩形成于正常盐度的浅水环境。因而该正延性玉髓的成因应与蒸发沉积环境无关。在大量菊花石样品的基础上,本文通过对菊花石内各种交代矿物的系统研究,确定了该正延性玉髓的形成时间;并通过对菊花石内各种矿物的化学成分分析,恢复了该正延性玉髓的形成环境,探讨了正延性玉髓的成因。

2 华南二叠纪栖霞期沉积背景

华南二叠纪栖霞组主要由黑色含燧石结核的灰泥岩、粒泥岩夹黑色泥质灰岩、页岩的旋回层组成,形成于全球石炭—二叠纪主冰期之后的大海侵阶段^[24-25]。该次海侵在规模上超过华南地质历史中的任何一次海侵。在此背景下,华南栖霞期沉积普遍出现缺氧的沉积特征^[26-27]。

从沉积特征上看,华南栖霞组缺乏高能沉积的颗粒岩,也缺乏潮上带沉积物特有的藻纹层、鸟眼构造、干裂构造等,大量发育反映静水沉积环境的水平纹层。从生物化石组合及生物群落特征看,栖霞组内主要为藻类及狭盐度浅水生物群^[28]。到目前为止,在栖霞组内没有发现任何可靠的反映沉积环境咸化的证据。相反,由于该组普遍缺乏非骨屑颗粒,华南地区栖霞期沉积环境极有可能略有淡化^[24,29]。综上所述,栖霞组形

① 国家自然科学基金项目“华南栖霞组菊花石原生矿物恢复及其地质意义”(批准号:49602030)资助。

收稿日期:2000-04-13 收修改稿日期:2000-06-27

成于一种低能缺氧的陆棚沉积环境。在此背景中,局部沉积环境水深可能稍大,表现为较大的地层沉积厚度和较高的灰泥含量及较少的藻类化石。但这些局部低洼区域仍然属于陆棚沉积环境^[30-31]。目前所知的大多数菊花石露头主要集中在这些较为低洼的沉积环境中^[31]。菊花石已成为栖霞组的另一明显特征。

3 菊花石成因及其后期变化

华南栖霞组内菊花石最早发现于湖南浏阳永和镇,主要为放射状排列的天青石集合体^①。后来陆续发现于华南其它地区栖霞组碳酸盐岩地层中,不过大多数为天青石假象,主要由方解石及少量玉髓和白云石组成(图版 I-A)。广泛的成因对比研究表明栖霞组内所有菊花石的原生矿物均为天青石,它们形成于压实作用和白云石化作用之前的早期成岩作用阶段^[31]。对黄石和浏阳两地天青石样品的 Sr 和 S 同位素地球化学分析表明,组成天青石的 Sr 来自于碳酸盐矿物的稳定转化,SO₄²⁻ 来自于沉积物孔隙水^②。随着文石和高镁方解石向低镁方解石转化,释放出的锶离子逐渐趋于富集。当锶离子浓度达到海水中锶离子浓度的 2~3 倍时,即可达到天青石的饱和度,使锶离子与硫酸根离子结合沉淀形成天青石^[32]。

在沉积物早期成岩阶段,成岩环境的演变主要受可降解有机质的分解的影响,并受化学反应热力学平衡所控制,出现有氧呼吸、硝酸盐还原、铁锰氧化物还原、硫酸盐还原和甲烷形成的成岩序列。栖霞组内天青石的形成应限于甲烷形成阶段之前。在此期间,孔隙水中硫酸根离子的浓度由于硫酸盐还原反应的消耗和天青石的形成而逐渐降低直至耗尽,天青石晶体(菊花石)的生长也将因硫酸根离子浓度的降低而停止。在硫酸盐还原反应阶段的后期,孔隙水中的硫酸根离子的消耗主要通过甲烷的氧化。甲烷的氧化可释放出 CO₂,使得孔隙水的碱度增加,碳酸盐矿物逐渐趋于过饱和,使得方解石开始交代天青石。通过对近 11 个产地的菊花石岩石薄片观察鉴定,配合 X 射线衍射分析和电子显微镜观察以及电子探针分析发现,大多数菊花石为假象,主要由方解石和少量玉髓和白云石组成,原生天青石仅残留于少量菊花石内^①。菊花石假象内矿物的交代顺序为:天青石→细粒暗色方解石(正延性玉髓)(图版 I-B, C, D)→细粒明亮方解石→自形方解石晶体(玉髓内)(图版 I-B)→粗大明亮方解石(图版 I-C)。交代序列的确定主要依据它们与玉髓脉和两期方解石脉的交切关系(如图版 I-C)。早期方解石脉较细小,与细粒明亮方解石同期;后期方解石脉粗大,与粗大明亮方解石同期(图版 I-C)。亦见有玉

髓直接交代天青石。毫无疑问,菊花石内交代矿物的生成顺序及其成分变化是确定菊花石内正延性玉髓形成环境的重要依据。对缺乏颗粒岩的栖霞组碳酸盐岩而言,这即使不是了解栖霞组成岩环境转变的唯一途径,也是重要途径之一。

4 玉髓的矿物学特征及有关矿物的地球化学特征

菊花石内所见玉髓均为正延性。玉髓纤维状晶体多呈放射状排列,组成大的球状玉髓集合体(图版 I-B, D),粒径 0.1~1mm 不等。受后期方解石交代的影响,玉髓多呈不连续斑块状分布。在偏光显微镜下据其颜色,可以分为两种:一种呈淡棕色,玉髓纤维状晶体较短;另一种干净明亮,晶体较大。经大量薄片检查,它们互相交切,为同期成因。电子探针分析表明,其地球化学成分无明显区别,特别是铁、锰含量。推测玉髓的淡棕色可能是含有少量有机质的原因。直接交代天青石的玉髓结晶程度也较差,纤维状晶体亦较短。在电子显微镜下,早期方解石和玉髓内均发育有少量天青石包体。值得指出的是,正延性玉髓亦见于栖霞组围岩中,如来宾和黄石地区栖霞组。

为确定菊花石假象内正延性玉髓的形成环境,对假象内各种交代矿物的化学成分进行了电子探针分析。结果表明(表 1),变化最为明显的是碳酸盐矿物中的镁含量。一般对沉积环境盐度反应较为敏感的 Na、K 和 Ba 的含量在上述矿物中无明显变化规律。根据菊花石内方解石交代物的镁含量,可以将天青石的交代分为早晚两期。在早期形成的细粒方解石、方解石细脉和天青石内方解石颗粒中,镁含量明显较高,而在晚期形成的粗粒方解石、粗方解石脉以及玉髓内方解石颗粒中,镁含量普遍较低。在早期形成的暗色细粒方解石区和在细方解石脉内,还常常发育白云石晶粒。

5 菊花石内正延性玉髓的成因解释与讨论

为解释正延性玉髓与蒸发盐的共生组合关系, Folk 和 Pittman 认为,玉髓的形成首先与硅质饱和度和溶液 pH 值有关^[1]。在富硅、快速结晶的介质条件下,如在燧石结核形成时,往往形成微晶石英。在贫

① 舒维濂. 湖南省浏阳永和矿区菊花石普查报告. 湖南省地质局 402 队, 1975.

② Yan J X, Carlson E H. Nodular celestine in the Chihsia Formation (Middle Permian) of South China (待刊).

表1 华南栖霞组菊花石假象内各种交代矿物的化学成分(平均含量,单位为重量%)

Table 1 Chemical composition of replacement calcites, chalcedony, vein calcites determined by electron-microprobe analysis (average weight percent).

矿物	SiO ₂	SrO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO
细粒暗色方解石 (12)	0.09	0.18	0.01	0.03	0.01	1.10	55.50	0.05	0.02	0.01
细粒明亮方解石 (7)	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.50	55.59	0.02	0.01	0.01
粗粒明亮方解石 (18)	0.01	0.15	0.00	0.03	0.03	0.26	54.71	0.04	0.01	0.02
细方解石脉 (5)	0.00	0.67	0.01	0.07	0.03	0.71	54.34	0.09	0.03	0.03
粗方解石脉 (7)	0.00	0.00	0.00	0.13	0.01	0.22	54.53	0.07	0.00	0.04
玉髓内方解石 (9)	2.08	0.00	0.02	0.02	0.01	0.34	55.18	0.08	0.04	0.01
天青石内方解石 (4)	0.01	0.00	0.06	0.02	0.01	0.64	54.49	0.06	0.01	0.00
玉髓 (10)	97.06	0.35	0.06	0.01	0.01	0.00	0.04	0.04	0.03	0.01

注:圆括号内数字为探针分析测试点数;测试样品主要选自来宾、黄石、浏阳和巴东地区的菊花石。

硅、慢速结晶时,则形成粗大等粒晶体。纤维状玉髓晶体的形成条件介于上述两端元之间;在中等和低 pH 值条件下,溶液中的硅质易形成延长方向平行 C 轴的螺旋形 Si(OH)₄ 聚合物,在高 pH 值条件下,则趋于离子化,呈现为单个硅氧四面体。这样,在富硅和高 pH 值溶液中,离解的硅氧四面体可依次堆积于晶体表面,形成纤维状正延性玉髓。而在富硅和低 pH 值介质中,硅质聚合物沿切线方向堆积于晶体表面,因而形成 C 轴垂直于晶体生长方向的负延性玉髓。其次,很可能是硫酸根离子浓度,而非 pH 值影响着介质中硅质的特性。此外在纤维状玉髓交代碳酸盐岩和蒸发岩时,离子化的硅质比聚合的硅质更易在界面附近运移,也是有利于正延性玉髓形成的因素之一^[1]。

在非蒸发成因地层中,正延性玉髓表现出与富 Mg²⁺ 的介质条件密切相关。如在北美特拉华盆地二叠系 Cherry Canyon 组浊积岩中,正延性玉髓选择性地交代由高镁方解石组成的生物碎屑^[16]。该现象得到了 Hatfield^[33] 和 Folk^[34] 的证实。在北太平洋白垩纪至始新世远洋沉积的 200 个薄片,有 8 个见正延性玉髓,它们均与重晶石共生,并常常与白云石共生^[17]。由此可见在明显无蒸发成因证据的地层中, Mg²⁺ 的存在与正延性玉髓的形成有着密切的成因联系。在蒸发沉积环境中, Mg²⁺ 离子浓度也往往较高。

本区天青石假象(菊花石)内正延性玉髓的形成环境与上述条件完全吻合。第一,在时间序列上,正延性玉髓形成于富含镁的细粒暗色方解石和方解石细脉之间,流体化学特征呈现为相对富镁的特点;第二,在本区天青石被交代的情况下,孔隙水溶液中硫酸根离子的存在是肯定的。在早期形成的方解石和玉髓中发育无明显分布规律的天青石包体也佐证了孔隙水富含硫酸根离子的特点。

根据华南栖霞组的沉积特征和根据天青石的形成恢复出来的栖霞组早期成岩作用特征,可以相信高蒸发的沉积环境条件或高盐度成岩条件是不存在的。上述孔隙流体中的镁离子可能来自于碳酸盐矿物的稳定转化。而硅质则与形成华南栖霞组特色的燧石结核的硅质同源(也是同时),因为广泛的沉积学证据表明栖霞组内燧石结核的成因亦是早期成岩作用成因。综合目前沉积岩中正延性玉髓的分布特征,如交代蒸发岩和出现于深海沉积物中,结合本区菊花石正延性玉髓的成因特点,可以看出绝大多数正延性玉髓的成因明显与富含硫酸根离子和镁离子的碱性流体化学条件密切相关。因此,仅根据正延性玉髓的出现不足以确定沉积或成岩环境是否为高蒸发(高盐度)环境,华南地区栖霞组菊花石内正延性玉髓的形成环境与蒸发沉积环境或高盐度成岩环境无关。

菊花石内矿物电子探针分析由中国地质大学(武汉)测试中心电镜室杨勇教授完成,特此致谢。

参考文献

- 1 Folk R L, Pittman J S. Length-slow chalcedony: a new testment for vanished evaporites[J]. *J. Sed. Petrology*, 1971, 41(4):1045-1058
- 2 Florke O W, Graetsch H, Martin B, et al. Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure [J]. *Neues Jahrb Mineral Abh*, 1991, 163:19-42
- 3 Heaney P J, Post J E. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties[J]. *Science*, 1992, 255: 441-443
- 4 Siedlecka A. Length-slow chalcedony and relicts of sulphates-evidences of evaporitic environments in the Upper Carboniferous and Permian beds of Bear Island, Svalbard[J]. *J. Sed. Petrology*, 1972, 42(4):812-816
- 5 West I. Vanished evaporites-significance of strontium minerals. *J. Sed.*

- Petrology, 1973, 43(1):278~279
- 6 Chowns T M, Elkins J E. The origin of quartz geodes and cauliflower cherts through the silicification of anhydrite nodules[J]. J. Sed. Petrology, 1974, 44(3): 885~903
 - 7 Tucker M E. Replaced evaporites from the Precambrian of Finnmark, Arctic Norway[J]. Sed. Geol., 1976, 16:193~204
 - 8 Tucker M. Quartz replaced anhydrite nodules ("Bristol Diamonds") from the Triassic of the Bristol District[J]. Geol. Mag., 1976, 113(6): 569~574
 - 9 Milliken K L. The silicified evaporites syndrome—two aspects of silicification history of former evaporite nodules from southern Kentucky and northern Tennessee[J]. J. Sed. Petrology, 1979, 49(1): 245~256
 - 10 Shukla V, Friedman G M. An unusual occurrence of surficial anhydrite in a moist temperate zone: example from the Lockport Formation (Middle Silurian) of New York[J]. Sed. Geol., 1981, 29:125~131
 - 11 Elorza J, Rodriguez - Lazaro J. Late Cretaceous Quartz geodes after anhydrite from Burgos, Spain[J]. Geol. Mag., 1984, 121(2): 107~113
 - 12 Maliva R G. Quartz Geodes: Early diagenetic silicified anhydrite nodules related to dolomitization[J]. J. Sed. Petrology, 1987, 57(6): 1054~1059
 - 13 秦震. 重庆地区天青石型硼矿床成矿特征[J]. 成都理工大学学报, 1998, 25(2):224~232
 - 14 Ross G M, Chiarenzelli J R. Paleoclimatic significance of widespread Proterozoic silcretes in the Bear and Churchill Provinces of the northwestern Canadian Shield[J]. J. Sed. Petrology, 1985, 55(2): 196~204
 - 15 Hattori I. Length-slow chalcedony in sedimentary rocks of the Mesozoic allochthonous terrane in central Japan and its use for tectonic synthesis[A]. In: Hein J R, Ohradovic J, eds. Siliceous deposits of the Tethys and Pacific regions[C]. Springer, Berlin, 1989. 201~215
 - 16 Jacka A D. Replacement of fossils by length - slow chalcedony and associated dolomitization[J]. J. Sed. Petrology, 1974, 44(2): 421~427
 - 17 Keene J B. Chalcedonic quartz and occurrence of quartzine (length-slow chalcedony) in pelagic sediments[J]. Sedimentology, 1983, 30: 449~454
 - 18 Strom R N, Upchurch S B, Rosenzweig A. Paragenesis of "box-work Geodes", Tampa Bay, Florida[J]. Sed. Geol., 1981, 30: 275~289
 - 19 Fang Y S, Yuan X Y. Discovery of the chrysanthemum-shaped celestite in the Permian carbonates of Pingxian-Leping Depression of Jiangxi Province[J]. Chinese Science Bulletin, 1991, 36(14): 1199~1201
 - 20 朱嗣明,方勋森,袁旭音. 赣西湘东地区下二叠统沉积中水玉髓的研究[A]. 见:王英华,鲍志东,朱筱敏编. 沉积学及岩相古地理学新进展[C]. 北京:石油工业出版社,1995. 53~55
 - 21 Xu H F, Buseck P R, Luo G F. HRTEM investigation of microstructures in length-slow chalcedony[J]. American Mineralogists, 1998, 83: 542~545
 - 22 沙庆安,吴望始,傅家谟. 黔桂地区二叠系综合研究—兼论含油气性[M]. 北京:科学出版社,1990. 1~215
 - 23 周怀玲,张振贤. 广西二叠纪的菊花石[J]. 广西地质,1994, 7(3): 41~47
 - 24 颜佳新,杜远生. 冰川发育对赤道地区碳酸盐沉积环境和沉积作用的影响[J]. 地质科技情报,1994, 13(3):48~56
 - 25 颜佳新,方念乔. 湖北省栖霞组沉积环境,沉积旋回及层序地层划分[J]. 地球科学,1994, 19(5):620~626
 - 26 颜佳新,陈北岳,李思田等. 鄂湘桂地区栖霞组古氧相分析与层序地层和海平面变化[J]. 地质论评,1997, 43(2): 193~199
 - 27 颜佳新,徐四平,李方林. 湖北巴东栖霞组缺氧沉积环境的地球化学特征[J]. 岩相古地理,1998, 18(6):27~32
 - 28 颜佳新,赵锡文,杜远生. 利用群落后生态分析研究黄石地区栖霞组沉积环境[J]. 岩相古地理,1996, 16(4):40~49
 - 29 Ziegler A M, Gibbs M T and Hulver M L. Oceanic water masses in the Permian Period[J]. In: Shi G R, ed. The Permian of Eastern Tethys: Biostratigraphy, Paleogeography and Resources[C]. Melbourne: Deakin University Press, 1997. 10~12
 - 30 冯增昭等. 中下扬子地区二叠纪古地理[M]. 北京:地质出版社, 1991. 1~244
 - 31 颜佳新,伍明,李方林等. 湖北省巴东栖霞组沉积成岩作用地球化学特征研究[J]. 沉积学报,1998, 16(4):78~84
 - 32 Baker P A and Bloomer S H. The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(2): 335~339
 - 33 Hatfield C B. Discussion: replacement of fossils by length - slow chalcedony and associated dolomitization: by A D Jacka, J. Sed. Petrology, 44:421~427[J]. J. Sed. Petrology, 1975, 45:951~952
 - 34 Folk R L. Third-party reply to Hatfield: Discussion of Jacka A D, 1974, Fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitization: Sed. Petrology, 44, 421~427[J]. J. Sed. Petrology, 1975, 45: 952

Length-Slow Chalcedony in Chrysanthemum Stone of Chihsia Formation, South China and Its Geological Implications

YAN Jia-xin¹ XIA Qiong-xia¹ Ernest H Carlson²

¹ (Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences Wuhan 430074)

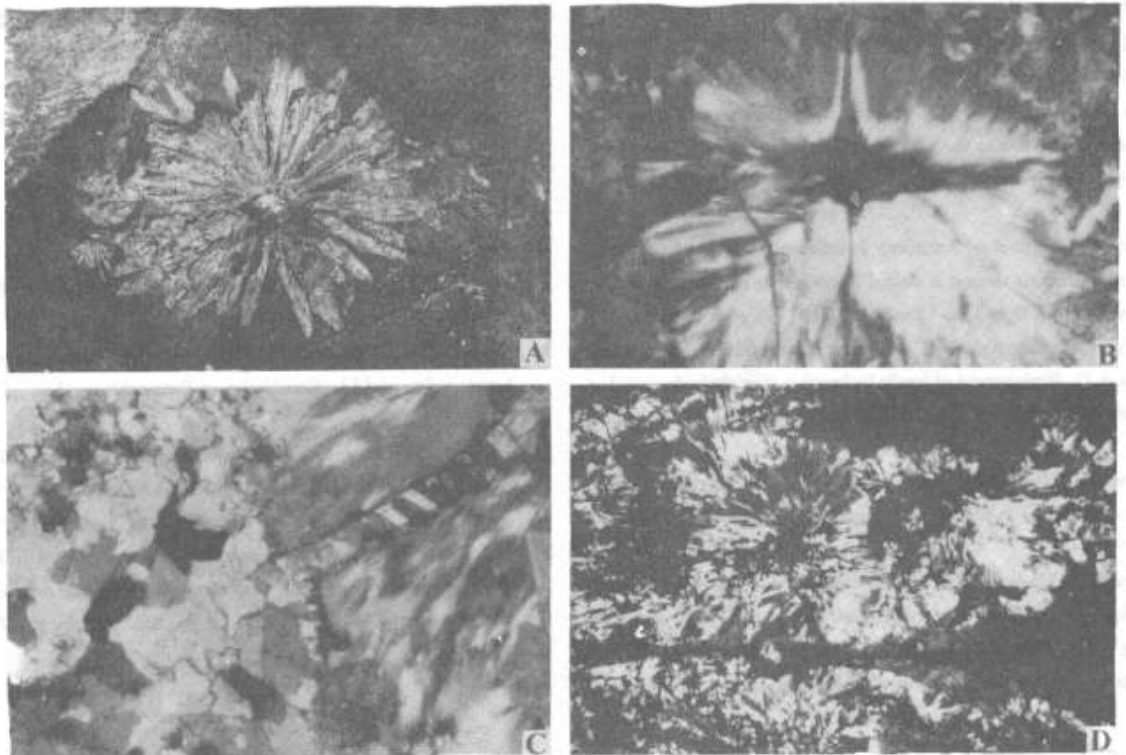
² (Department of Geology, Kent State University OH 44242, U S A)

Abstract

Length-slow chalcedony (LSC) was commonly used as an indicator of evaporitonal environments. LSC was also distributed widely in the chrysanthemum stone, the pseudomorph of a kind of nodular celestite, from the Per-

mian Chihhsia Formation of South China. A number of lines of evidence indicated the Chihhsia Formation was accumulated in a shallow carbonate platform with normal salinity. Based on microscopic observation, a comprehensive replacement succession has been established for the celestite pseudomorph as: celestite(fine-grained cloudy calcite (LSC) (Fig. I-B, C, D)(clear granular calcite(euhedral calcite crystal (in LSC) (Fig. I-B)(clear calcite (Fig. I-C). The original celestite has also been replaced directly by LSC at places. The latest generation of coarse calcite is related to calcite vein (Fig. I-C). Electronic microprobe analysis on the replacement calcites (Table 1) shows higher magnesium content in the replacement calcites of early phase (including fine-grained cloudy calcite and clear granular calcite) than those of later phase, indicating a magnesium-rich diagenetic environment. In addition, tiny celestite detected by electronic scanning microscope in the replacement calcites of early phase and strontianite in the replacement calcite of later phase indicate the geochemical compositional transition of diagenetic fluids from sulfate-rich to carbonate-rich. The LSC was thus formed in a fluid rich in sulfate and magnesium, agreeing well with reported cases from evaporational and non-evaporational environments. The possibility of evaporational sedimentary environments or saline diagenetic conditions favoring the formation of LSC, thus, was excluded for the Chihhsian LSC. The LSC should not be used, by itself, as a reliable indicator of evaporational environment of deposition.

Key words Chihhsia Formation chrysanthemum stone length-slow chalcedony



图版 I 说明 A. 菊花石野外(黄石)照片,菊花石球长径约 8cm;B-D 显微照片,放大倍数 $\times 10$,正交偏光,广西来宾样品;B. 正延性玉髓,注意左侧玉髓内部方解石菱面体;C. 正延性玉髓被粗粒方解石脉所切割;D. 正延性玉髓球状集合体。