

长江口及其邻近陆架区 沉积物的早期成岩作用^①

王益友 张国栋 朱静昌 周福根

(同济大学, 上海)

摘要 通过水下浅层及近岸钻探取样, 对样品的 pH 值与 Eh 值, 有机碳、细菌、孔隙水化学组份、自生矿物标型特征以及碳氧同位素等的分析。研究了沉积物孔隙水的化学反应过程, 及其离子交换与反应物的关系。对早期成岩作用过程与机理进行了探讨。提出河口地区以泥质为主和以沙质为主的两种早期成岩作用基本类型及其特征与标志。为研究古代类似沉积物早期成岩作用的识别提供了依据。

关键词 孔隙水 离子浓度 早期成岩作用 细菌 自生黄铁矿 海绿石

第一作者简介 王益友 女 52岁 讲师 沉积地球化学

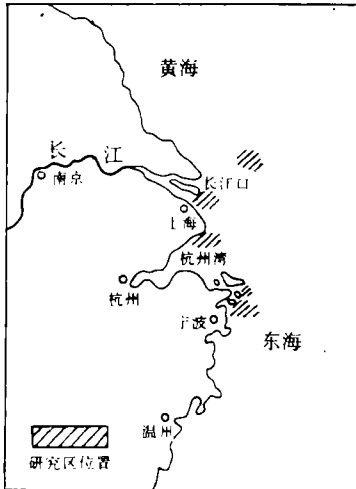


图1 长江口及其邻近陆架区及采样位置

Fig. 1 Studied position of the estuary of Yangtze River and the adjacent shelf.

为了深化对早期成岩作用机理的认识, 作者选择长江口及其邻近陆架区现代或近代陆源碎屑物早期成岩作用进行研究(图1)。研究区内水动力作用活跃, 因直接受长江排泄的悬浮物堆积与影响, 沉积速率较高, 有机质丰富, 是研究陆源碎屑沉积物早期成岩作用的比较理想的地区。通过对水下浅层及近岸钻探样品的 pH 值与 Eh 值, 有机碳、细菌、孔隙水化学组份、自生矿物标型特征, 以及稳定碳、氧同位素等的分析。从沉积物孔隙水的化学特征, 作用过程与反应产物, 对陆源碎屑物早期成岩作用的标志或特征, 作一论述。

一、沉积物孔隙水的地球化学特征

作为充斥沉积物孔隙之间的水体—孔隙

^①本文属国家自然科学基金资助项目研究成果的一部分

水, 既是化学反应的媒介, 又是化学反应的直接参与者。因此, 研究沉积物孔隙水的地球化学特征、探索地球化学过程中的准稳定平衡条件, 对于陆源碎屑沉积物早期成岩作用机理的认识是很重要的。沉积物孔隙水中的离子浓度在面上和垂向上的变化规律如下:

1. 研究区表层沉积物孔隙水离子浓度的变化规律

据笔者对近岸表层沉积物和孔隙水的分析以及中国科学院海洋研究所对该海区的调查分析(李延等, 1983), 长江口及其邻近海域受长江冲淡水、台湾暖流、江浙沿岸流的影响, 使不同地区沉积物的 pH 值与 Eh 值及孔隙水氯度不同。主要表现在长江口东北约 122° — 124° E 之间出现轴向近南东向的高 pH 值和 Eh 值区, 相应的氯度也较高。向南北两侧, 则出现低值区。但从单种离子浓度的变化范围看, 大致有这样的趋势: 即主要化学成分的稳定性 (Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 SO_4^{-}) > 营养盐 (PO_4 、 SiO_2) > 微量元素 (Cu 、 Pb 、 Cd)。另外靠近长江口的沉积物孔隙水的主要成分由于受长江淡水的影响而明显偏低。由长江口至外海, 底层水到沉积物孔隙水, Mg/Ca 值增高, 这可能与长江径流搬运溶解性钙进入海水后, 形成碳酸钙有关。

2. 垂向上沉积物孔隙水离子浓度的变化特征

沉积物孔隙水离子浓度的垂向变化, 是在严密封闭的条件下对沉积物逐层压粹提取孔隙水(用自制孔隙水取样器), 运用各种分析方法测试获得的。分析表明, 随埋深增大沉积物中孔隙水的地球化学特征有明显地变化(图 2)。其中泥质层段和沙质层段也不相同。

1. 泥质层段 在剖面上主要集中在 0—3 米和 11—14 米深度内。其有机质含量较高(0.6—1.20%), 主要组分为氨基酸、碳水化合物、脂肪酸和腐植酸等; 细菌繁生, 且由表层向下喜氧细菌逐渐变为厌氧细菌和硫酸盐还原细菌, 分带明显。在细菌作用下, 有机质分解的产物直接进入孔隙水中。其中碳是以 HCO_3^{-} 形式, N 是以 NH_4^{+} , Si 以 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的形式出现。因此, 泥质沉积物层段孔隙水的地球化学特征, 实质上是生物地球化学作用的结果。

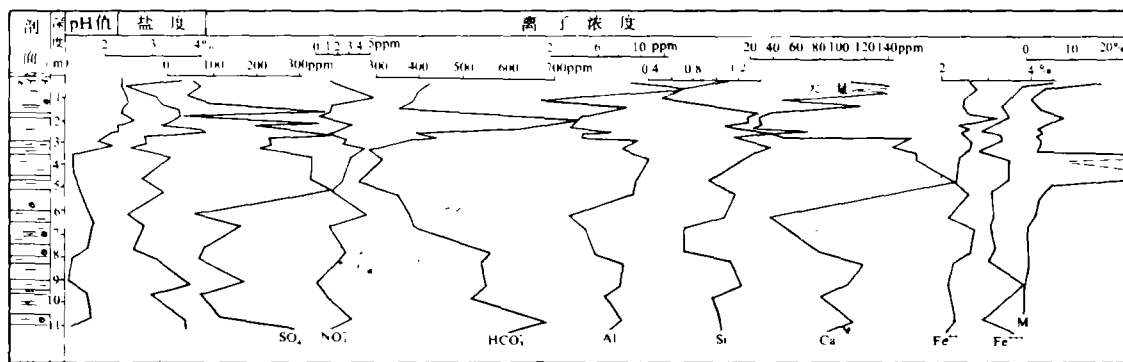


图 2 泥质沉积物孔隙水离子浓度垂向变化

Fig. 2 Change of ion concentration in pore water of argillaceous sediment at vertical section.

如图 2 所示, 孔隙水的主要阴离子浓度由上至下大致呈梯度变化。 NO_3^{-} 开始浓度较小, 至 95cm 间出现锯齿状的极大值, 然后逐渐变小, 在 300cm 以下有回升的趋势; SO_4^{2-}

开始浓度较小, 150—250cm 间出现锯齿状的极大值, 然后逐渐变小, 并与 NO_3^- 曲线呈负相关; HCO_3^- 浓度开始亦较小, 150—250cm 出现极大值, 向深部除在 700cm 有所增加外, 渐趋减小。主要阳离子浓度的规律是: Ca^{++} 在 50cm 出现极大值, 随后在 100—250cm 区间出现极小值, 250cm 以下又急剧回升; Mg^{++} 的浓度一般比 Ca^{++} 大数倍, 其相对值大致呈正相关; Fe 的含量一般稳定在 0.2mg/ml 左右, 只是 98cm 处, 出现较小值, 但从 $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 的比值看, 从 150—250cm 间出现两个高值, 以后 300cm 处又稍有增加, 向深部又逐渐下降。出现离子浓度梯度变化的原因可能是由于泥质层沉积时较稳定, 埋藏后较封闭, 外来水体对孔隙水干扰较小的结果; 再者, 离子扩散速度尽管小于沉积速度, 但在沉积稳定的情况下, 也有一定的影响。

2. 沙质层段 在剖面上主要集中在 300—1100cm 间。有机质含量偏低; 孔隙水离子浓度变化较大, 如 NO_3^- 在 340cm、550cm 和 750cm 处, 出现三个高值; 其余深度浓度低, 变化大起大落, 并与 SO_4^{--} 呈负相关; HCO_3^- 浓度逐渐增大; Ca^{++} 在 450cm 和 800cm 处出现最大值, 变化幅度较大, 与 Mg^{++} 浓度呈正相关; 总 Fe 含量虽有起伏, 但比 Ca^{++} 稳定。上述特征说明, 河口三角洲形成的沙质层与潮汐作用形成的泥质层相反, 是在沉积速率较大的情况下堆积的。离子扩散效应受到一定的限制, 而上覆地层压力引起的孔隙水流动起着重要作用。加上近地表水或地下水体的补给和排泄作用, 使沙质层中形成较复杂的水体对流系统。几种水体的混合, 控制着沙质层孔隙水离子浓度的变化。

二、早期成岩作用的两个基本类型

沉积物埋藏后, 由于泥质层和沙质层孔隙水的地球化学特征不同, 早期成岩作用可划分为两个基本类型:

(一) 细菌作用下泥质沉积物早期成岩作用类型

含有机质丰富的泥质沉积物, 在细菌作用下化学反应分带明显。参照 Curtis C.D. (1984) 的意见, 垂向剖面大致可分四个带 (图 3)

1. 氧化带 (喜氧细菌带) 这个带位于沉积物表面, 厚约几厘米至三十厘米。氧化铁成分较高, 呈褐色, pH 值与 Eh 值分别为 $8 \pm$ 及 0mV。处于氧化状态, 喜氧细菌繁生, 沉积物中生物遗体大部分被细菌或其它微生物破坏。氧化程度随埋深变弱, 沉积物颜色也由褐色逐渐转变为灰色。

2. 硝酸盐还原带 此带位于氧化带之下, 厚度在近岸地区可达 20—30cm。沉积物呈褐、灰等斑杂色, pH 值略增, Eh 值约为 -76mV。这实际上是从喜氧细菌带转变为厌氧细菌带的过渡带—次氧化带。在此带中, 明显可见沉积物孔隙水 NH_3 离子浓度增大, 反映了硝酸盐的细菌分解作用; 三价铁 (锰) 氧化物开始转变为低价铁 (锰) 氧化物, 这为海绿石形成创造了有利条件。

3. 硫酸盐还原带 此带又称厌氧细菌带, 发育较好, 厚度较大, 可达 80—120cm。高价铁 (锰) 基本上转变为低价态。硫酸盐还原菌繁生, 并脱硫分解有机质, 使孔隙水中 HCO_3^- 浓度增大。脱出的硫与低价铁反应, 形成莓状黄铁矿, 成为此带的重要特征。

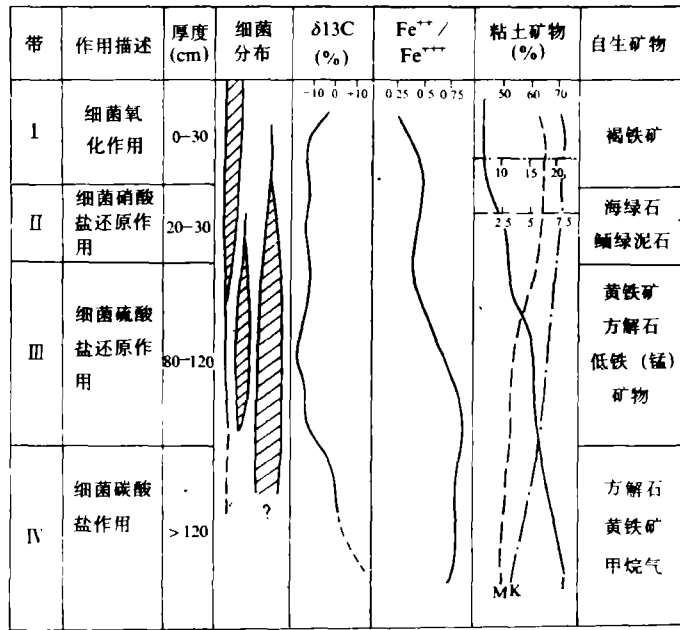


图 3 泥质沉积物早期成岩作用化学反应分带性

Fig. 3 Zonation of chemical reaction of argillaceous sediment in early diagenesis.

细菌类型: 1. 喜氧细菌; 2. 硫酸盐还原细菌; 3. 厌氧细菌

粘土矿物类型: I—伊利石; K—高岭石; M—脱石

4. 碳酸盐还原带 此带在剖面的下部 (11—14m 深度的软泥层) 发育较好。主要特征是硫酸根 (SO_4^-) 不复存在, 孔隙水中溶解有碳酸盐, 以 H^+ 和 CO_3^- 离子形式存在, 使碱度明显增加。值得注意的是, 此带所含的沙质包体中含大量的甲烷。

四个带中, 同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值的特征是: 前三个带中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均比较低 (-12—-15‰), 说明 CO_2 是由有机质分解来的, 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化对应的孔隙水 HCO_3^- 浓度在第三带明显增高; 第四带 $\delta^{13}\text{C}$ 值增至正值 (+12‰ ±), 而 HCO_3^- 浓度随自生方解石形成, 又呈下降趋势。

(二) 沙质沉积物早期成岩作用类型

这一基本类型的主要特点是: 有机质含量较低, 细菌作用较弱; 沉积速率快, 离子扩散作用受到抑制。孔隙水 pH 值约 7.40; SO_4^- 达 200ppm, NO_3^- 为 2—3ppm; HCO_3^- 变化较大, 局部可晶出自生方解石。孔隙水的主要离子浓度和 pH 值在垂向上明显的交互成层, 在 Si、Al 离子浓度异常的层段有自生石英(?) 形成; 与 CO_3^- 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子浓度异常的层段有自生方解石。这是由于长江口三角洲前缘沙体, 处在咸淡水交互地带, 淡水补给和排泄作用占主导时, 可使沙体孔隙水的离子浓度稀释, pH 值降低, 有利于 SiO_2 溶解, 促使硅质胶结物 (自生石英) 的形成; 若海水 (咸水) 侵入, 渗入沙质层占优势时, 孔隙水 HCO_3^- 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 浓度升高, pH 值增大, 有利于碳酸盐 (方解石) 胶结物形成; 另外沙层与海相泥质层相接触, 后者的孔隙水在静压力下的垂向流动, 可使沙层孔隙水某些离子浓度升高, pH 值增大, 有利于含黄铁矿或海绿石的碳酸盐胶结物形成。

三、早期成岩作用形成的自生矿物

经 X-衍射, 电子探针、扫描电镜和偏光显微镜等的鉴定, 早期成岩阶段的自生矿物, 主要有以下几种:

1. 铁质矿物

铁质矿物主要有黄铁和菱铁矿。

1. 黄铁矿 扫描电镜下呈莓子状或葡萄状集合体, 以及包在有孔虫等壳体内包壳体 (图版 1—1、2、3、4)。个体大、数量多, 黄铁矿的分布, 据鲍根德等的调查, 在长江口及其邻近陆架区主要分布在还原环境的沉积区; 据作者观察近岸不如远岸的陆架区发育的完整。

必须指出的是: 细菌对黄铁矿的形成起到极重要的作用, 这不但被作者所分析的硫酸盐还原细菌含量与孔隙水中 SO_4^- 浓度、沉积物中黄铁矿含量具正相关所证实, 而且也被作者已测试的黄铁矿中硫的同位值所证实, 同时这一结论与鲍根德等对本区所作的沉积物总硫量与有机炭和孔隙水中 SO_4^- 相对应也是一致的, 即硫酸盐还原细菌起着特殊催化作用。

2. 菱铁矿 菱铁矿呈微细晶状, 充填在沙粒中, 并与碳酸盐胶结物共生, 量少。

形成于低 Eh 值环境, 如果孔隙水中缺少 SO_4^- 和硫酸盐还原菌, 而有足够的 Fe^{++} 和 HCO_3^- 存在 (如含煤沼泽环境), 对它的形成最有利。

2. 海绿石和鲕绿泥石

海绿石与鲕绿泥石均为海解作用特征矿物。但鲕绿泥石极少, 主要为海绿石。本区海绿石的产出状态有: 有孔虫壳内充填; 孤立的团粒状; 黑云母或水云母的蚀变产物 (共生); 交代粪团粒和呈胶结物充填等类型 (图版 1—5)

它主要形成在泥质层的硝酸盐还原带中, 孔隙水 $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ 值保持恒定, 其形成温度经同层贝壳稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值推算为 15—20°C。对分布较广的壳体充填型海绿石的形成过程做一初步分析 (图 4)。

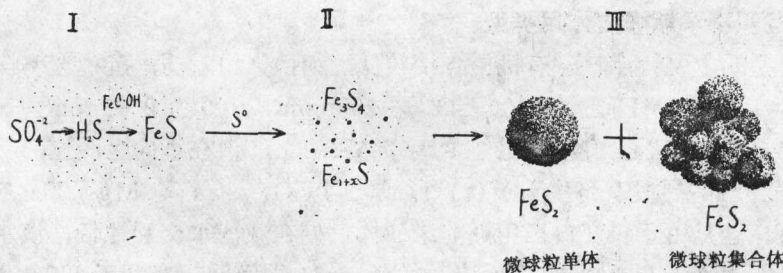


图 4 海绿石形成过程中形态的转变示意图

Fig. 4 Morphotropic diagram in the process of formation of glauconite.

1. 有孔虫壳体海绿石形态转变; 2. 黑云母蚀变型海绿石形态转变; 3. 胶粒状海绿石形态转变。

1. 有孔虫软体部分经细菌分解, 壳内易于形成半氧化—弱还原的微环境, 有利于海绿石在壳体内形成。

2. 壳体内因受到遮挡接受沉积物量少、速度慢, Fe^{+++}/Fe^{++} 值易趋于平衡, 硅酸盐矿物充分与孔隙水作用, 而向海绿石转化。

3. 经电子探针测定, 壳体内的海绿石, 大都不成熟。随着它的逐渐生长, 从微壳体中解脱出来, 如果壳外环境适宜它继续生长, 便发育为成熟的海绿石; 反之则被破坏。

海绿石与黄铁矿很少共生, 但均受制于沉积速率, 而河口一带沉积速率较高, 不利于两者的形成, 远离河口的大陆架区, 沉积速率缓慢, 条件适合时, 二者都能较好的发育。

3. 碳酸盐矿物

主要为自生的方解石和白云石。周福根 (1984), 首次在悬浮体中发现自生方解石, 并讨论了它的形成条件。笔者此番又发现了自生方解石晶体。在泥质层, 甚至沙质层中, 只要孔隙水 Ca^{++} 、 HCO_3^- 达到过饱和状态, 就有可能形成方解石晶体。另外, 朱而勤等 (1986) 研究东海钙结核时也指出, 钙结核虽属残留沉积, 但结核表层覆盖的薄膜状方解石微晶, 应是原生沉积。它的形成, 可能有两种方式: 一是生物化学作用, 如前所述; 二是溶于淡水的酸式碳酸钙, 在海水中接触碱性介质, 生成难溶于水的方解石细小晶体 (睦良仁等, 1983)。

4. 生物气——甲烷

在沉积速率较高的长江口和杭州湾沉积区普遍发育甲烷, 气源岩埋深不等, 最浅 13.5m, 多为 30—40m。产生甲烷的物质, 主要由碳水化合物等供给, 主要生成于碳酸盐还原带 (张义纲等, 1983)。

结 语

本文运用了比较成岩作用的方法, 今古对比的原理, 探求早期成岩阶段的形成机制。

1. 沉积物孔隙水的化学过程, 存在一系列的准稳定平衡。利用准稳定化学平衡原理, 讨论孔隙水离子交换与反应物的关系, 可以深化对早期成岩作用机理的认识。

2. 对早期成岩作用的研究, 可对古代类似的成岩作用识别, 提供以下有益的鉴定标志:

(1) 在以泥质沉积物为主的河口沉积区, 一般有机质丰富, 细菌繁多, 沉积速率较快。细菌对有机质的分解, 产生明显的化学反应带。建立的垂向生物化学分带剖面, 为鉴别古代类似的早期成岩作用提供了重要标志。

(2) 细菌分解有机质产生的 CO_2 , $\delta^{13}C$ 值比较低 (-12—15‰); 只有当碳同位素进行分馏 (即进入碳酸盐还原带时), $\delta^{13}C$ 值才逐渐增大。因此 $\delta^{13}C$ 值的大小和变化规律, 亦可作为古代类似的成岩阶段识别标志。

(3) 早期成岩作用阶段形成的标志性矿物组合, 如莓状黄铁矿、海绿石、菱铁矿、自生方解石以及生物甲烷等, 构成识别古代类似成岩阶段另一标志。同时, 对细菌形成矿物的重要作用应特别引起重视。

3. 河口三角洲沉积地带, 受咸、淡水楔的制约, 在砂体周围和上下造成 pH 值变化梯度带, 形成不同类型的胶结物, 可以造成地球化学圈闭带, 对研究油气储集具主要意义。

工作过程中,得到上海水利局水文大队、上海测试中心、同济大学环保系等单位的大力支持,谨致谢意。

收稿日期:1989年10月21日

参考文献

- (1) 李延、胡兆彬、朱校斌,1983,海洋与湖沼,14卷,5期,460—470页。
- (2) 朱而勤、王琦,1986,沉积学报,4卷,3期,43—50页。
- (3) 张义纲、陈焕疆,1983,石油与天然气地质,4卷,2期,160—170页。
- (4) 鲍根德、黄德佩、汪依凡,1983,矿物学报,2期,167—172页。
- (5) 睦良仁、黄德佩,1983,沉积学报,1卷,1期,63—73页。
- (6) Zhou Fugen (周福根),1983, Automorphous Calcite Crystal in the Seawater of the Northeastern East China Sea. in : Sedimentation on the Continental Shelf, with Special Reference to the East China Sea Vo.1. P.447—458.

The Early Diagenesis of the Sediments in the Estuary of Yangtze River and its Adjacent Shelf

Wang Yiyou Zhang Guodong Zhu Jingchang Zhou Fugen

(Tongji University, Shanghai)

Abstract

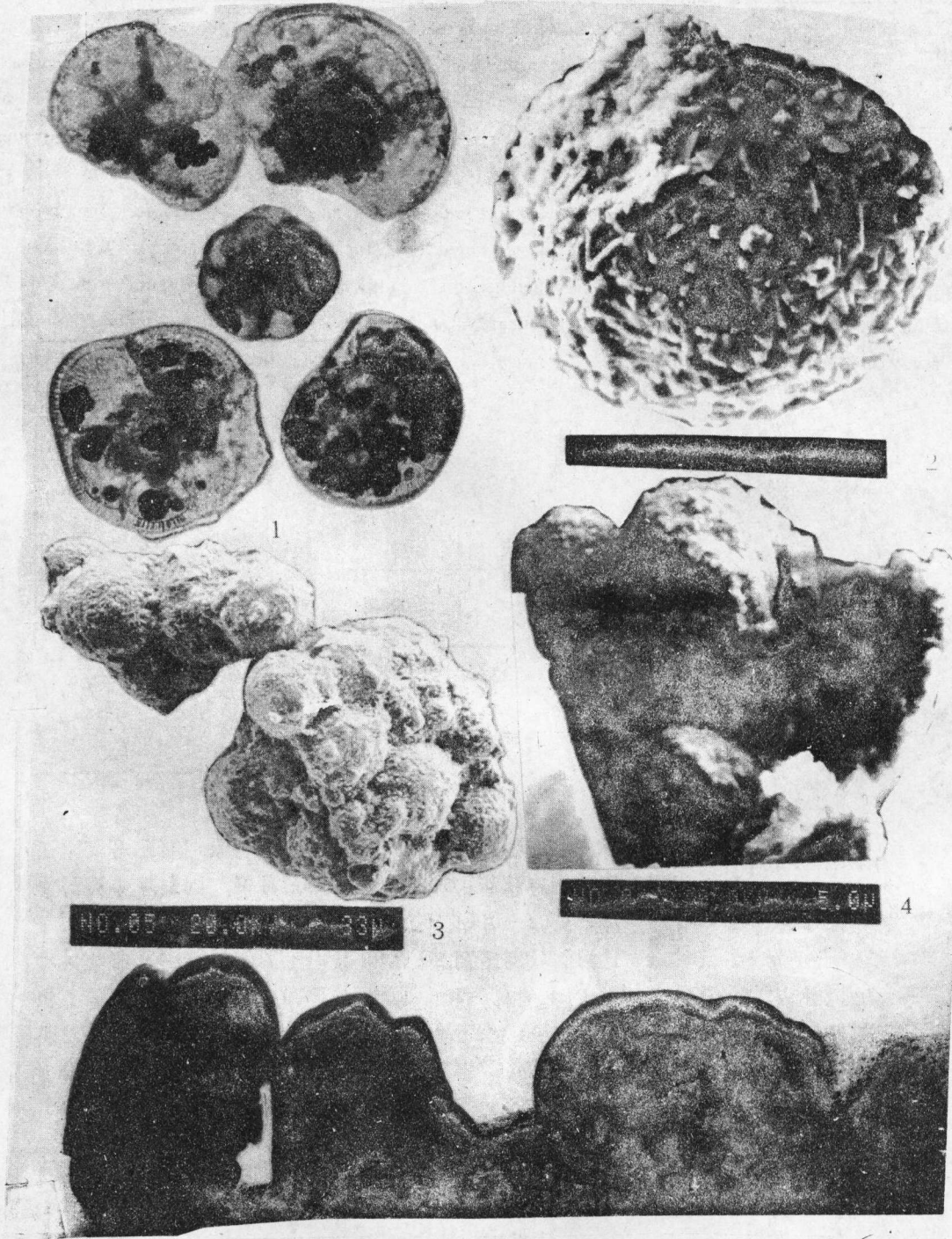
The early diagenesis of terrigenous clastics in the area of the Estuary of Yangtze River and the adjacent shelf is studied. Especially, the process and mechanism are deeply analyzed in a comparative way, to provide evidences for recognizing that of the similar sediments formed in geological time.

1. The study makes it clear that the process during the chemical reactions of sediment pore water is a series of metastable balance stages. The change in concentration of major ions in the pore water at a vertical section and the relative relation with reactors are analyzed with the principle of metastable chemical balance. The formation of authigenic minerals (such as glauconite, pyrite, calcite etc.) and cements and the solution of clastic minerals in the early diagenetic stage are demonstrated. The assemblage of minerals produced in this stage together with the typomorphic characteristics constitutes an important evidence to recognize the ancient similar diagenetic stages.

2. In the estuarine depositional areas where abound with argillaceous sediment and organic matters: bacteria is predominant, sediment rate is high and bacterial decomposition of organic matter is strong, resultation in zonation of chemical reactions which is apparent in the vertical section from top to bottom: oxidizing zone, nitrate reducing zone, sulphate reducing zone and carbonte reducing zone, each with the respective chemical reaction process and products. Thus, the structural section of biochemical zones gives another important sign for discovering the ancient similar earlier diagenesis.

3. In the zonation of earlier diagenesis of argillaceous sediment, bacteria play a main part. The study shows that when bacteria decompose organic matter and produce carbonate, the $\delta^{13}\text{C}$ value is relatively low (-12‰ — -15‰); and only when the carbon isotope is fractionated (in carbonate reducing zone) $\delta^{13}\text{C}$ value becomes higher regularly. With the changes of $\delta^{13}\text{C}$ values, it is also possible to obtain signs for identifying the ancient similar diagenetic stages.

4. Compared with argillaceous sediment, sand sediment are characterized by poorer organic matter, weaker bacterial activity faster sedimentation and restricted ion diffusion is the early diagenesis. It is the flowing of pore water under the compression effect which becomes an important role. Sand sediment in the estuary restrained by wedges of saline and fresh water appears often surrounded by pH gradient zones which influence directly on formation of cements; or a geochemical trap zone which is significant for oil and gas reservoir.



1.包裹在有孔虫壳体内的黄铁矿，呈单个的微球粒（亦称莓状体）。南汇 现代海洋
2.电镜下微球粒黄铁矿单体形貌。东海，现代海洋， $\times 1400$ ；3.由多个微球粒组成的黄铁矿，呈葡萄状集合体。南黄海，现代海洋， $\times 300$ ；4.赋存在有孔虫房室内的微球粒黄铁矿。南黄海，现代海洋， $\times 2000$ ；5.海解作用阶段形成的团粒状海绿石矿物，其内部隐显收缩痕。东海，现代海洋。