西藏南部中白垩世的锶、硫同位素 组成及其古海洋地质意义[®]

尹 观 王成善

(成都理工学院 成都 610059)

提 要 讨论了西藏南部中白垩世海相碳酸盐锶同位素组成和黑色页岩中黄铁矿硫同位素组成的主要特征及 其古海洋地质意义。主要结论是:①该区中白垩世海相碳酸盐的锶同位素组成在 0.708 4~0.709 0 之间,大陆壳 来源的锶占 28%~30%,陆源物质输入的影响高于其它地区;火山熔岩中锶的同位素组成为 0.709 5,高于同期 玄武岩的平均值,火山熔岩中大陆壳来源的锶约为 65.2×10⁻⁶,占总锶量的 34%左右,火山熔岩形成过程中,同 化了大量的壳源物质。②该区中白垩世黑色页岩中的黄铁矿的硫同位素组成为 27%~31.6%,它来源于同期海 水硫酸盐,且系中晚期成岩作用的产物,不同时间、不同沉积环境中形成的黄铁矿,其 δ⁸⁴S 值差异明显,它们动态 地反映成岩作用中环境的演化过程。

关键词 同位素组成 物质来源 环境演化 古海洋地质 第一作者简介 尹观 男 53岁 教授 同位素地质学

中国海相中白垩世地层主要分布于西藏高原, 其中又以西藏南部研究的最为详细。它北以雅鲁藏 布江缝合线为界,南倚印度板块的北缘,呈带状向东 西方向展布。依据沉积组合的特点分为两个带:喜马 拉雅南部分区带和喜马拉雅北部分区带(表1)。南

表1 喜马拉雅地区海相白垩系对比表

Table 1 Contrast of the Cretaceous marine facies

南	X	北	X	时代		样品位置
基堵拉组		缺失		古新世	E ₁	
宗山组	上段	北家组		马斯特里赫		
	下段	床往	閉组	坎潘		
旧堡组 夏吾除波组 仲玛层 冷青热组		宗	闺	康尼克一三冬 土伦 赛诺曼	K2	JA15-1 GG45C2 GG42C5
		加不	拉组	阿尔毕 贝里阿斯一阿普特	K1	
古错村组		维美	€组	晚侏罗一贝里阿斯	$J_3 - K_1$	JA3. 2, J1

* 王成善,陶然.《喜马拉雅特提斯晚白垩古海洋学》科研报
 告.成都理工学院,1992

带以岗巴、定日地区地层为代表,与下伏侏罗系和上 覆第三系构成连续沉积,是西藏及喜马拉雅山发育 最好,研究程度较高的海相白垩系地层;北带以江 孜、日喀则为代表,沉积类型较复杂,在时限不长的 地层内,频繁出现深海含放射虫硅岩沉积和火山物 质堆积,反映原始构造活动激烈、断裂发育。岗巴地 区中白垩纪沉积岩主要有陆源碎屑岩类、碳酸岩和 细屑岩类,据浮游有孔虫和底栖有孔虫组合规律,大 致估计在中白垩纪时的水深在 200 m 左右变化。江 孜地区同期沉积主要为黑色页岩、燧石层和碳酸岩 沉积组合,沉积水深大约在 CCD 面附近摆动⁽¹⁾。

研究区沉积层内广泛分布着黑色页岩,有机质 含量中等,遗迹化石罕见,或仅见大量的均分潜迹 (Chondrite),生物化石为浮游生物,黑色页岩纹层 状,两地的 S/C 比值稍有差别,岗巴地区的接近 0.4,江孜地区的大于 4.0,并有丰富的黄铁矿,DOP 值大都在 0.6 至 0.75 之间,区内沉积相,古生物组 合和地球化学特征均显示出缺氧或贫氧的海洋沉积 环境。

为了促使该区的研究不断深入,在国家自然科 学基金资助下,我们从古海洋学的角度对在中白垩 世时发生在本区的大洋缺氧事件(OAE)进行了研 究。本文报道的是该项目的部分研究成果,目的是试 图从锶、硫同位素的研究着手,找出其在古海洋地质 研究中的某些意义。

① 国家自然科学青年基金(0487005)和杰出青年科学基金(49625203)资助 收稿日期:1996-10-30

1.1 海相碳酸盐的锶同位素组成

不同地质时期海相碳酸盐的锶同位素组成是变 化的,而在时限很短的同一地质时期内又表现出相 对恒定⁽²⁾。从前寒武纪到现在,海相碳酸盐的锶同位 素组成经历了若干次大的涨落。现代海相碳酸盐的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值最高,大于 0.709 0;最低值在二叠纪中 期,小于 0.706 5。白垩纪时期内的变化范围为 0.707 1~0.708 0,其内虽有起落,但总的演化趋势 是逐步上升的。

海相碳酸盐锶同位素组成主要受下列因素制 约:

(1)全球性火山造成幔源物质输入量的剧增,是 导致海洋锶同位素组成降低的主要原因;

(2)沿洋中脊的热水对流系统内,海水与热玄武 岩的相互作用有利于海水锶和幔源锶的混合和同位 素交换,其结果不仅可以引起海水锶同位素组成降低,而且可以使这种作用加速;

(3)来自古老的克拉通硅铝质岩石,尤其是前寒 武地盾区裸露的花岗片麻岩大量风化剥蚀,通过水 循环带入到海洋中,壳源锶的量大幅度增加,这一作 用可以造成海洋锶同位素组成升高;

(4)不同地质时期海相碳酸盐的重溶,也是海洋 锶的重要来源之一,它们的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值居于幔源和 壳源之间,在一定程度上影响到海洋锶的同位素组 成。

某一地质时期内海洋锶的同位素组成,实际上 是不同来源的锶在海水中所占比例大小的一种动态 平衡的规律反映,一旦出现全球性的事件,原先建立 的这种动态平衡就受到破坏,继而在新的地质条件 下去建立新的平衡。海相碳酸盐的形成,保存了当时 地质条件下海洋锶同位素组成的纪录。

许多研究证明,不同地质时期内,海洋锶同位素 组成在全球范围内达到了同位素均一化。根据同位 素质量平衡原理可以写出方程⁽⁴⁾(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)sw=(⁸⁷ Sr/⁸⁶Sr)_M·M+(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_V·V+(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_S·S

字母 M、V、S 分别代表海相碳酸盐岩重溶、年 青火山岩和古老硅铝质岩石来源锶的百分含量;注 足 SW、M、V 和 S 分别为海水、海相碳酸盐岩重溶、 年青火山岩和古老硅铝质岩石。

据此方程,可以粗略估算出不同地质时期海洋

锶的同位素组成和不同来源锶的相对数量关系,根据哪一种来源锶占主导优势,进而推断引起这一变 化具体的地质原因。

1.2 岗巴、江孜沉积层的锶同位素组成

为了确切了解研究区内白垩世海洋锶源的演化 和地质构造运动的影响程度,我们在岗巴剖面仲玛 层(C-T)的底部(第42层)和夏吾除波组(第45 层)分别采集了泥灰岩样品。采样的目的在于了解这 一界线的上下是否存在锶同位素的异常;在江孜剖 面的锶同位素样品采自宗卓组(第15层)的黑色页 岩。在时间上相当于岗巴剖面的采样层。而火山溶 岩的样品则位于维美组,属晚侏罗一早白垩世的层 位,由于岩性上的差别和其它的原因,两个剖面之间 很难安排更多的横向对比的样品。尽管如此,这样的 情况仍然可以得到有意义的研究线索。

岗巴剖面的两个泥灰岩样品的碳酸盐含量较高,江孜剖面中的黑色页岩含碳酸盐甚低。样品均用高纯度2 mol/L 的盐酸提取内含的碳酸盐。火山熔岩样品用氢氟酸熔样,经离子交换柱提纯及分离铷。 锶同位素比值用 MAT-261 同位素质谱计测定,仪器精度为0.02%(对标准样品 NBS981)。江孜黑色页岩的非碳酸盐组分含量高,在经盐酸提取碳酸盐后,其残渣用火山熔岩同样的化学处理方法,以了解碎屑物质的锶同位素组成。

表 2 西藏南部中白垩世沉积岩和 火山熔岩的锶同位素测定结果

 Table 2 Analysis results of the Sr isotope composition in the

 Middle Cretaceous sediment and volcanic lava, South Tibet

刻而夕众	样具缩具	生 を	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		
	17-00-988 -5		碳酸盐	非碳酸盐	
岩田刘帝	GG42C5	泥灰岩	0.7085		
	GG45C2 泥灰岩		0.7084		
र्भ के के जिन	JA15. 1	黑色页岩	0.7090	0. 7176	
(二)(1)[四]	JA3- 2	火山溶岩		0. 7095	

测定单位:成都理工学院

表2列样品的锶同位素组成有以下特点:

(1)岗巴、江孜地区碳酸盐的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值均高
 于白垩纪海洋碳酸盐(0.707 1~0.708 0)的最高值;

(2)岗巴地区不同层位碳酸盐的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 的最 高值基本恒定不变;江孜地区黑色页岩中碳酸盐的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 的值略高于岗巴地区;黑色页岩中的非碳 组分的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值为 0.717 6,显示出大陆壳硅铝质 物质占优势;火山熔岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 为 0.709 5,高于 玄武岩的平均值,表明火山熔岩来源深度不大。

从前面列出的同位素质量平衡方程可以看出, 海洋碳酸盐锶同位素组成升高有两方面的原因:一 是大陆壳硅铝质物质化学风化后进入海洋的锶的相 对量增加;二是早期沉积的高锶同位素比值的海相 碳酸盐重溶占主导优势。Faure 统计了大量玄武岩、 硅铝质岩石和海相碳酸盐锶的⁸⁷ Sr /⁸⁶ Sr 比值,确定 了它们的平均值分别为:0.704±0.002、0.720± 0.005 和 0.708±0.001。

所以前列方程式可改写为(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{sw}=0.704 ・V+0.720・S+0.708・M

如果设 M=0,也就是说没有早期沉积的高锶 同位素比值海相碳酸盐的重溶,或者说这一影响没 有占主导优势,这时算得岗巴、江孜地区大陆壳硅铝 质岩石风化来源锶所占比例分别为 28%和 30%,然 而就一般情况而言,浅海陆棚环境一般比远洋沉积 环境受大陆壳硅铝质岩石风化物质输入的影响大 些,特别是输入量大,沉积速率快时,更应如此。这只 是一种极限情况。若考虑古碳酸盐重溶输入的情况, 大陆壳硅铝层岩石风化来源的锶应该低于这些极限 值。岗巴和江孜两地区各测得的锶同位素值和计算 所得大陆壳来源锶所占的比例值很难在横向上展开 对比,原因是江孜剖面采样的层位,在时间上比岗巴 样品所在层位晚些。江孜样品的锶同位素比值略高 于岗巴样品,这也符合 Burke 等⁽³⁾ 对显生宙大洋⁸⁷ Sr/86Sr 比值变化所作的统计规律,即中白垩纪以后 大洋87Sr/86Sr 比值逐渐升高。

按 Burke 的统计⁽³⁾,白垩纪中期海洋锶同位素 组成的平均值为 0.707 5 左右,在不考虑古碳酸盐 重溶输入的影响下,算得大陆壳锶来源的百分比含 量约为 22%。然而,在岗巴和江孜地区大陆壳源锶 的加入量计算为 28%~30%,明显高于当时海洋的 大陆壳源锶含量。这说明岗巴、江孜地区陆源物质堆 积的影响远比其它海洋地区大得多,这与岗巴地区 同一时期内计算的陆源堆积速率较高的情况相吻 合。这也可能与当时印度岗瓦纳古大陆的分裂,研究 区当时正处在新形成的孤立的新海盆内有关。

在江孜地区,我们还测试了2件非碳酸盐样品。 一件是黑色页岩提取碳酸盐后的残渣,其⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值为0.7176,很明显是大陆来源的硅铝质占优势的 物质;另一件是火山熔岩,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值为0.7095,高 于一般玄武岩的平均值和当时的海相碳酸盐的值, 估计这些火山熔岩中混有部分大陆物质,根据 Boger 和 Faure^(2~3)用过的确定非碳酸盐沉积物的锶 同位素组成与锶含量的关系式:(⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr) = 0.70294+0.8158/Sr

计算得出,黑色页岩中非碳酸盐组分锶总含量为 371×10⁻⁶;火山熔岩总锶含量为 189.5×10⁻⁶, 内含壳源锶 65.2×10⁻⁶。由此可见,壳源物质对西 藏中白垩世沉积的影响是十分明显的。大量陆源物 质的堆积,无疑会对岗巴、江孜地区有机碳的相对含 量有明显的稀释作用。

2 硫同位素组成特点及对沉积环境的 分析

由于岗巴和江孜地区岩相特性差别明显,前者 属浅海陆棚沉积,后者为远洋沉积。岗巴以菱铁矿、 碳酸盐为主,黄铁矿少见,江孜黑色岩中含有丰富的 浸染型黄铁矿和黄铁矿结核,黄铁矿结核大小不一, 最大直径达8 cm。所以硫同位素的研究仅限于江孜 地区。

2.1 江孜地区黑色页岩中黄铁矿的硫同位素组成 特点

由于经费等原因,只能选择一二个层位两种不 同类型的黄铁矿:黄铁矿结核和浸染型细粒分散黄 铁矿进行硫同位素研究。黄铁矿结核选最大的,分别 在核中心和边缘钻取粉末;浸染型分散黄铁矿经选 纯在真空系统内制备成 SO₂,用 ZHO3 型质谱计测 量硫同位素比值,测量精度优于 0.1%。测得的结果 列于表 3。

表 3 江孜地区黑色页岩中不同类型黄铁矿硫同位素组成 Table 3 Sulfur isotope composition of

		-			
样品编号	样品名称	δ ³⁴ S/‰	测定单位	备	注
JA10. 3-1	黄铁矿结核	27.50	成都理工学院	相同样品	
JA10. 3-1	黄铁矿结核	27.00	成都地矿所		
JA10. 3-2	浸染型分散 细粒黄铁矿	31.60	成都理工学院	相同样品	
JA10. 3-2	浸染型分散 细粒黄铁矿	28.79	成都地矿所		
J-1	黄铁矿结核(核心)	-0.79	成都地矿所	同一标z 上分核 (4
J-2	黄铁矿结核(外核)	3. 85	成都地矿所	和核外质 分别测定	

different pyrites in the black shale, the Jiangzi area

这里,样号为 JA10. 3-1 和 JA10. 3-2 的样品经 两个单位的同位素实验室分别测定,JA10. 3-1 的测 定结果稳定,JA10. 3-2 的测定结果有些偏差,但也 在误差范围内,取其平均值为 30. 20%。

上述结果具有以下特点:

(1)同一地层内,两种不同类型的黄铁矿的δ³⁴S 均为高正值,并且大大高于相同地质时期海水硫酸 盐的δ³⁴S平均值;

(2)同一时代地层内,黄铁矿结核和浸染型分散 细粒黄铁矿两者之间的平均硫同位素组成差异明 显,前者比后者平均相差 2.95%;

(3)不同时代地层的黄铁矿样品的硫同位素组 成差别甚大,在25%~28%左右;

(4)同一结核样品中,核心和核外层的硫同位素 组成相差明显,核心较核外层的δ³⁴S低。

2.2 硫同位素分馏效应和沉积环境的分析

许多研究成果证实,海相沉积物中硫的还原型 化合物是自生的。而且,硫的还原型的化合物主要是 由海洋硫酸盐还原形成的,分散在黑色页岩层中的 有机物是还原硫酸盐过程中最有效的催化剂。

在海水硫酸盐还原生成硫化物的过程中,硫同 位素的分馏效应主要表现为动力分馏。特别是在还 原细菌的作用下,生成的硫化物和被还原的硫酸盐 之间可以产生明显的同位素分馏。但是,还原反应中 生成物的同位素组成还取决于其定成环境对反应物 和生成物是处于相对"封闭"或"开放"状态,因此,海 相沉积中硫的还原型化合物的同位素组成往往可以 提供还原型化合物的形成过程、成岩作用和沉积环 境分析的有用信息。

海洋硫酸盐的还原作用是在缺氧条件下产生 的。还原作用越强烈,反映的缺氧程度越高。这样的 还原反应往往发生在海水底层或海底淤泥层中。许 多实验证实,硫酸盐还原时先是生成 H₂S,然后在一 定的条件下再由 H₂S 生成硫化物。当这种反应发生 在海水底层或海底淤泥层表面时,由于海水硫酸盐 的供给属"开放系统",这时生成的硫化氢或硫化物 应当富含³²S,它们与海水硫酸盐的硫同位素分馏在 40‰~60‰的范围,也就是说,这时生成的 H₂S 或 硫化物的 δ³⁴S 值,比同期海水硫酸盐的 δ³⁴S 值低 40‰~60‰。如果白垩纪海水硫酸盐的 δ³⁴S 值低 5 17‰左右,由此还原生成的 H₂S 或硫化物的 δ³⁴S 值就应在-23‰~-43‰的范围内。江孜地区黑色 页岩中黄铁矿未见如此低的δ³⁴S值存在,这说明江 孜地区黑色页岩中的黄铁矿不是由海水底层或淤泥 表层的海水硫酸盐还原生成的H₂S 形成的。

江孜地区黑色页岩中的黄铁矿主要是在成岩作 用的中晚期形成的,而且主要与海底淤泥层中包裹 的含硫酸盐的海水有关。包裹到沉积淤泥层中的海 水硫酸盐,在还原细菌作用的早期,优先消耗 SO²⁻ 中的32S,生成富含32S的H2S,在沉积早期淤泥层较 薄时,它很快从淤泥层内外逸,脱离原先的反应体 系。包裹在淤泥层内的海水硫酸盐被逐渐消耗,因与 海水隔离而得不到补充。此时,形成了对参加反应的 反应物构成了"封闭系统", 而生成物 H₂S 的外逸却 构成了"开放系统"的环境模式。结果是残留在淤泥 层中的海水硫酸盐逐渐相对富³⁴S。随着时间的推 移,沉积淤泥层不断加厚,进入深部底层的海水硫酸 盐后期产生的 H_sS 难以外逸,这种情况一直持续到 海水硫酸盐全部耗尽。这时产生的 H₂S 全部转变为 黄铁矿,它们的硫同位素组成就完全可能大大高于 当时的海水硫酸盐的 δ³⁴S 值,在中白垩世江孜地区 黑色页岩中,无论黄铁矿结核还是浸染型分散细粒 黄铁矿的 δ34S 值,均高于同期海水硫酸盐。上述分 析应该是该区岩石成因研究的一条重要线索。

该区的地质背景资料也对上述分析给了很好的 补充:江孜地区处在西藏日喀则一江孜断裂带上,在 前后时限不长的地层内,频繁出现深海含放射虫硅 岩沉积和火山熔岩物质的堆积。这表明该处的沉积 环境易受温度的影响。当沉积环境温度较高时,更有 利于当时沉积淤泥层内还原生成的 H₂S 的迅速逸 出,特别是近原反应初期,沉积速度慢、沉积层较薄 时,很难使系统对反应产物 H₂S 保持封闭状态,这 也是该层最后由残存的海水硫酸盐还原形成的黄铁 矿的 δ³⁴S 值大大高于同期海水 SO²⁻ 的直接原因。

江孜地区黑色页岩同层位内黄铁矿结核和浸染 型分散细粒黄铁矿的平均硫同位素组成存在一定的 差异,前者比后者低 2.95‰左右,这可能与它们生 成的时间先后有关,后者更偏晚些。一般情况下,沉 积物形成后,在成岩作用的早期阶段,沉积物中发生 物质的再分配,它的规模取决于物质的成分和形成 的条件。在成岩作用中,Mn,Fe,P,C,S 等元素的价 态发生着变化,硫化物和其它的结核形成就与这种 变化有关⁽⁴⁾。

根据格里年科 B·A 著作⁽⁴⁾引用有关黑海新埃 夫克辛沉积层内黄铁矿结核的 δ³⁴S 研究资料发现: 由核心向边缘, δ³⁴S 逐渐升高, 这一变化反映了由早

111

期结晶相对富³²S 到晚期结晶相对富³⁴S 的演化过 程,我们在JA19.3-1 的黄铁矿结核中没有类似的研 究,它与浸染型分散细粒黄铁矿之间硫同位素组成 只是一种平均值的差异。有关黄铁矿结核不同部位 δ³⁴S 的研究,我们在江孜地区另一层位上采到了更 大的黄铁矿结核(结核越大,结核中心和外缘的 δ³⁴S 值差异更明显,更方便研究)作一测定,核心的 δ³⁴S 为一0.79‰,核外层为 3.85‰,与前人的工作相符。 但它们的 δ³⁴S 值远低于 JAI0.3 样品,反映了不同层 位生成环境的差异。

3 几点认识

通过锶、硫同位素的分析研究,可以为西藏中垩 纪古海洋地质的深入研究,提供以下的重要线索:

(1) 江孜、岗巴地区中白垩世海相碳酸盐的锶同 位素组成为 0.708 4~0.709 9,大陆壳来源的锶占 28%~30%,陆源物质输入的影响高于其它地区;火 山熔岩的锶同位素组成为 0.709 5,高于同期玄武岩 的平均值,火山熔岩中大陆壳来源的锶约为 65.2× 10⁻⁶,占总锶量的 34%左右,火山熔岩形成过程中,

同化了大量的壳源物质;

(2) 江孜地区中白垩世黑色页岩中黄铁矿的硫 同位素组成为 27%~31.6%,它来源于同期海水硫 酸盐,且系中晚期成岩作用的产物;不同时间、不同 沉积环境中形成的黄铁矿,其 8³⁴S 值具有明显的差 异,它们动态地反映成岩作用中环境演化过程。

本文报道的工作得到了成都理工学院同位素地 质研究室和成都地矿所硫同位素实验室的大力支 持,特致谢意。

多考文献

- 1 余光明,王成善·西藏特提斯沉积地质·见,地质专报,矿物岩石,地球化学,第12号·北京,地质出版社,1990.10~38
- 2 Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, et al. Variation of seawater ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr throughout phanerozole time. Geology, 1982, 10: 516~519
- 3 Faure G. Principies of Isotope Geology (the second edition), New Yorke, John Wiley & Sons. 1986. 141~151.161~164.183~193, 523~531
- 4 格里年科 B A,格里年科 л.н. 著.硫同位素地球化学・赵瑞译. 北京,地质出版社,1980.58~59,64,67

Strontium and Sulfur Isotope Compositions and the Significance of the Palao-Oceanic Geology in the Middle Cretaceous in the South Tibet

Yin Guan Wang Chengshan

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Abstract

Discussed the principal features of the strontium isotope composition in oceanic carbonates and the sulfur isotope composition (pyrites) in the black shale, as well as the significance of the palao-oceanic geology in the Middle Cretaceous in the South Tibet, as follows.

1. The 87 Sr/ 86 Sr ratio in the oceanic carbonate was about 0. 708 4~0. 709 0. Strontium originated from the crust amounted to 28%~30%. The influence inputted from the continental materials in the studied area was greater than that in the other areas. The 87 Sr/ 86 Sr value in the volcanic lava was 0. 709 5, and higher than the average value of the synchronous basalt. The strontium, originated from the crust, in the volcanic lave accounted for 65. 2×10^{-6} , amounting to 34% in the total. A large number of the crust origin materials was assimilated in the forming process of the volcanic lava.

2. The sulfur isotope composition (pyrites) in the black shale was $27\% \sim 31.6\%$. The sulfur originated from the synchronous seawater sulfate, and the pyrite was the diagenetic product in the middle——late diagenesis. The δ^{34} S (pyrites), formed in the different time and environment, was very different. The sulfur isotopes could reflect the environment evolution process in the diagenesis.

Key Words isotope composition material origin environment evolution palao-oceanic geology