科学通报 2013 年 第 58 卷 第 11 期：1036 ~ 1047
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

华北北部中元古界洪水庄组埋藏有机碳与古生产力的相关性

罗情勇[①], 钟宁宁[①*], 朱雷[①], 王延年[①②], 秦婧[①③], 齐琳[①④], 张毅[①], 马勇[①]

① 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;
② 中石油煤层气有限责任公司, 北京 100028;
③ 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
④ 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042
* 联系人, E-mail: nnzhongxp@cup.edu.cn

2012-06-01 收稿, 2012-10-10 接受, 2013-02-22 网络版发表
国家科技重大专项(2011ZX05018-002)和国家自然科学基金(40472076)资助

摘要 总有机碳(TOC)是直接表征古生产力状况的传统指标, 但是, TOC 并不仅仅受到初始有机质输入量的控制, 还可能受到氧化-还原环境和陆源碎屑物输入状况的影响. 本文采用元素地球化学指标评价了冀浅 1 井洪水庄组氧化-还原环境和古生产力状况, 进而探讨了埋藏有机碳与古生产力的相关性. 碳-硫关系, V/Cr 和 Mo 含量表明, 洪水庄组白云岩形成于氧化环境, 大部分黑色页岩形成于静海环境. 洪水庄组沉积物中 P/Ti 可类比于被认为是中等-高生产力的日本 Ubara 二叠-三叠系剖面的 P/Ti, Ba/Al 仅略低于被认为是高生产力的中加利福尼亚大陆边缘薄层沉积物的 Ba/Al, 表明洪水庄组沉积期古生产力状况为中等-高. 洪水庄组沉积物埋藏有机碳含量与氧化还原环境指标(V/Cr 和 Mo 含量)呈正相关, 与反映古生产力的参数(P/Ti 和 Ba/Al)呈弱或无直接相关性, 说明洪水庄组沉积期虽然总体生产力水平较高, 但埋藏有机碳含量主要受控于氧化-还原环境, 与古生产力之间无直接关系.

关键词
埋藏有机碳
古生产力
P/Ti Ba/Al
氧化还原环境
洪水庄组
中元古界

古生产力是指古海洋生物在能量循环过程中固定能量的速率, 即单位面积单位时间内所产生有机物的量[1], 为沉积有机质的形成提供了物质来源. 以往采用岩石总有机碳(TOC)含量直接作为古生产力指标, 高 TOC 被认为直接与高古生产力相关, 低 TOC 值被看作是低古生产力的直接结果, 然而, TOC 主要是碳生物地球化学循环中的埋藏有机碳环节的产物, 是初级生产者经历有机质生产、死亡、分解-矿化等过程后, 沉积埋藏并保存至今的有机碳[2], 因此, 沉积物中现今的 TOC 代表埋藏下来的有机质, 即埋藏有机碳. 由此可见, 海洋沉积物的 TOC 含量不仅受到古生产力的控制, 而且还可能受到其生境中的氧化-还原条件所决定的生物有机物的分解速率、保存作用的制约和陆源碎屑物质输入状况的影响[3~5]. 因此, 埋藏有机碳与古生产力之间相关性的探讨, 将有助于客观评价某一沉积环境的古生产力状况. 沉积记录中能够反映初级生产者生境、营养状况、沉积条件等的微量元素指标已被广泛用于评价古生产力, 如生物成因钡(biogenic barium)、磷、Al/Ti 和自生 U 等[6~19]. Dean 等人[20]应用 Ba/Al 探讨了末次间冰期(OIS-3, 约 60~24 ka)中加利福尼亚(CCAL)大陆边缘薄层沉积物中古生产力状况, 发现 Ba/Al 与 TOC/Al 明显正相关, 指出 Ba/Al 反映了古生产力状况, TOC/Al 则反映了沉积期的氧化还原环境. Algeo 等人[21]应用过剩 Ba(Ba_{ex})和 P/Ti 探讨了日本中部 Ubara 和 Gujo-Hachiman 剖面二叠纪-三叠纪界线附近

引用格式: 罗情勇, 钟宁宁, 朱雷, 等. 华北北部中元古界洪水庄组埋藏有机碳与古生产力的相关性. 科学通报, 2013, 58: 1036–1047
英文版见: Luo Q Y, Zhong N N, Zhu L, et al. Correlation of burial organic carbon and paleoproductivity in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation, northern North China. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-012-5534-z

的古生产力状况，两个剖面白云岩中 TOC 平均值分别仅有 0.13%和 0.19%，但是古生产力状况却在中等以上．可见，在不同的地质背景下，古生产力状况与 TOC 的相关关系并不一致，探讨两者之间相关性尤为重要．

华北北部地区中元古界洪水庄组发育一套黑色页岩和白云岩为主的海相沉积物，其中的黑色页岩富含有机质，被认为是中国大陆最古老的富有机质沉积和烃源岩之一[22]．中元古代不存在高等植物，海洋中的有机质生源单一，主要为浮游生物，而且生物种类相对较少，沉积物中埋藏有机碳的来源以海洋初级生产力为主，因此，洪水庄组样品是探索埋藏有机碳和海洋环境古生产力状况的良好素材，研究此时期的古生产力状况对于进一步探讨中元古代大气-海洋-生物圈-岩石圈之间的碳循环也有重要参考意义．

1 地质背景

华北北部构造区划呈五坳两隆格局，自东向西分为辽西坳陷、山海关隆起、冀北坳陷、冀东坳陷、京西坳陷、密怀隆起和宣龙坳陷(图 1)．燕山地区中-新元古界属于裂陷槽沉积[23,24]，燕山裂陷槽的产生和发展控制着华北地区中-新元古界的构造格局．燕山裂陷槽从产生至消亡分为 3 个阶段：早期发生阶段(1800~1600 Ma)、中期发展阶段(1600~1400 Ma)和晚期消亡阶段(1400~1300 Ma)[22]．中-新元古界自下而上分为 3 系 12 组(图2)．铁岭组上覆下马岭组，SHRIMP U-Pb 年龄值在 1327~1368 Ma 之间[25~28]1)；洪水庄组上覆铁岭组，SHRIMP U-Pb 年龄值为 1437±21 Ma[28]，因此，洪水庄组地层年代早于 1400 Ma，其沉积期处于燕山裂陷槽晚期消亡阶段的初期．

冀浅 1 井位于燕山地区冀北坳陷(图 1)，钻揭了完整的洪水庄组地层．该井洪水庄组地层厚度约 140 m，自下而上划分为 3 个岩性段：下段为薄层黑色硅质页岩与泥质白云岩构成小韵律产出，属潮下带的沉积，构成三级层序海进体系域(TST)；中段岩性单一，为厚层黑色页岩，含黄铁矿颗粒并夹有少量海绿石，为浅海低能环境的沉积物[29~32]，代表了洪水庄组沉积水体最深时期；上段发育大量页状含粉砂质白云岩，顶部开始发育泥晶白云岩，反映中部到上部水体变

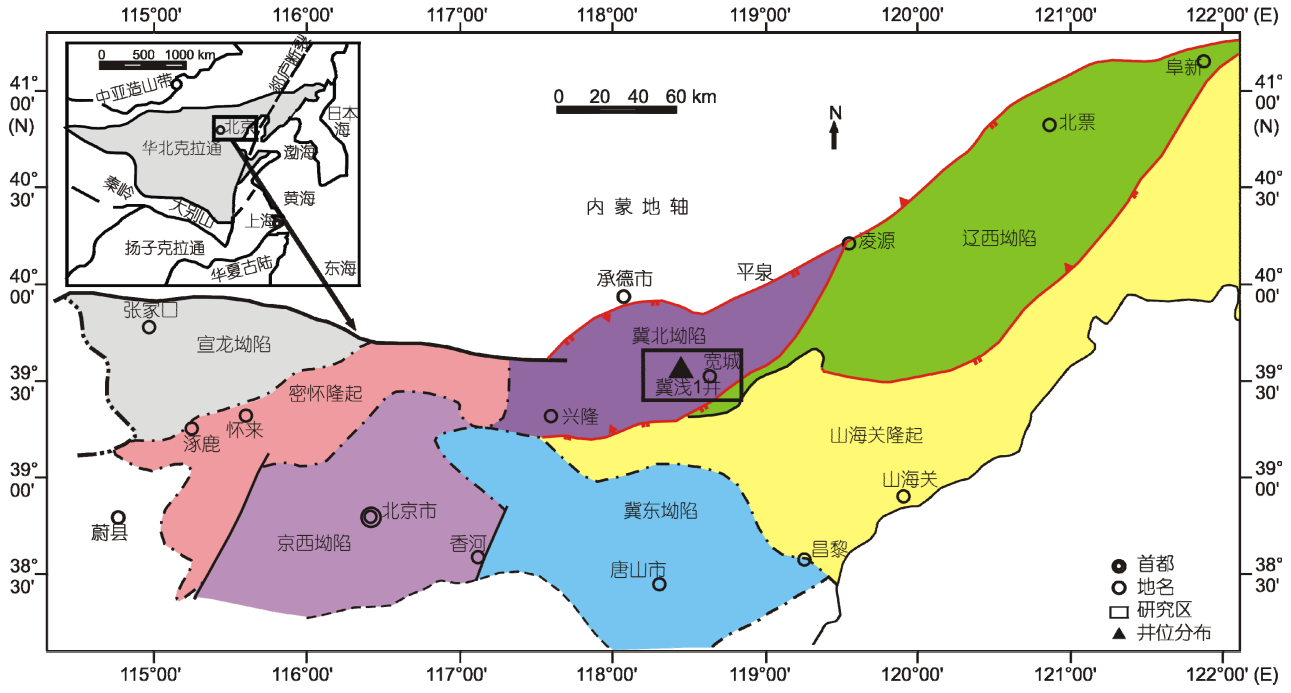


图 1　华北北部构造区划简图

1) 钟宁宁，张枝焕，黄志龙，等．燕山地区中-新元古界有机质热演化史与油气成藏史．中国石油化工股份有限公司海相前瞻性研究项目(YPH-08-028)成果报告．2009

浅的过程, 沉积环境由浅海变为潮下带(图 2). 洪水庄组中-上段和铁岭组下段的含粉砂泥质白云岩和含锰泥晶白云岩组成三级层序高位体系域(HST)(图 2).

2 样品与实验

样品采自冀浅 1 井洪水庄组, 共 47 个, 采样深度范围约 65~210 m(表 1).

将样品研磨至 200 目. 从中称取 0.10 g 左右样品置于坩埚, 缓慢加入 12.5%(体积比)盐酸, 直到滴入盐酸后样品不反应, 再用蒸馏水冲洗干净, 然后, 将样品放入恒温干燥箱, 温度保持在 70~80℃烘干; 干样在 Leco CS-230 碳硫测定仪上测定 TOC. 黄铁矿中硫(S_p)提取采用铬还原法[33~35]. 称取大约 0.50 g(页岩)或 5.00 g(白云岩)样品, 加入 20 mL HCl (1 mol/L), 待充分反应后, 加入 10 mL $CrCl_2$ (1 mol/L), 置于电加热套上加热, 充分反应将沉积物中的 S_p 转化为 H_2S, 同时将 H_2S 导入含 $AgNO_3$ 溶液的试管中转化成 Ag_2S, 后两步反应始终是在 N_2 的保护下进行, 将 Ag_2S 沉淀物烘干称重后, 根据 Ag_2S 的化学式, 计算出样品中 S_p 含量.

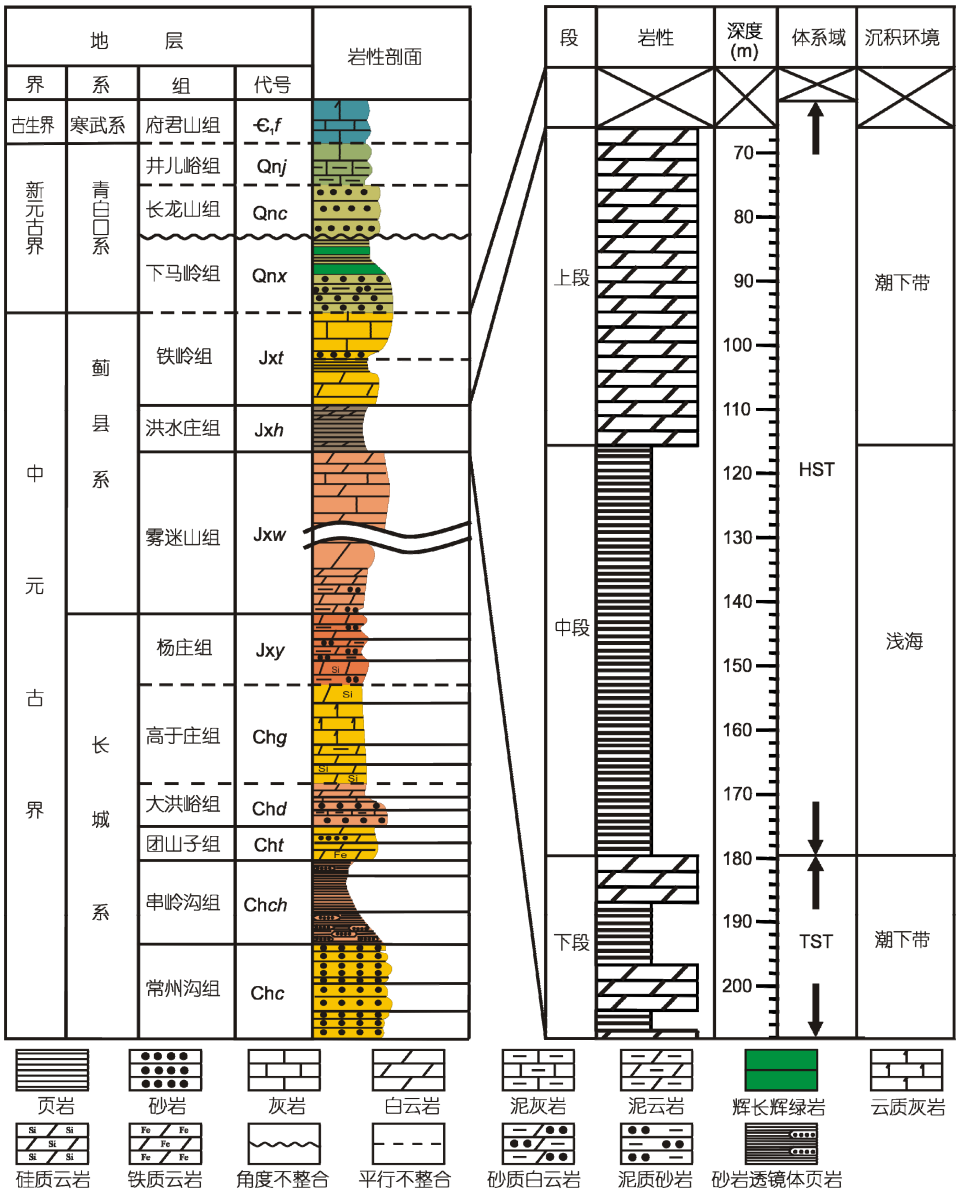


图 2 冀北坳陷中-新元古界地层综合柱状和冀浅 1 井层序地层结构图

表 1　冀浅 1 井洪水庄组岩石地球化学元素分析结果

样品号	岩性	深度(m)	TOC (%)	S_p (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	V/Cr	Mo (ppm)	Al (%)	Ti (ppm)	P (ppm)	P/Ti	Ba (ppm)	Ba/Al[a)]
H-47	灰色白云岩	66.18	0.11	0.02	2.86	6.16	0.46	0.48	0.35	139	265	1.91	21.3	60.34
H-46	灰色白云岩	66.68	0.64	0.14	14.03	13.70	1.02	0.04	2.27	961	194	0.20	98.7	43.48
H-45	灰色白云岩	69.18	0.08	0.07	2.35	6.43	0.37	–[b)]	0.66	362	185	0.51	111.0	169.21
H-44	灰色泥质白云岩	72.94	0.15	0.06	24.60	21.10	1.17	–	3.14	1490	261	0.18	181.0	57.64
H-43	深灰色泥质白云岩	79.19	0.24	0.01	8.87	11.80	0.75	0.14	1.34	634	282	0.44	115.0	85.82
H-42	深灰色泥质白云岩	81.33	0.38	0.14	48.90	36.65	1.33	0.43	5.24	2395	329	0.14	318.5	60.78
H-41	深灰色泥质白云岩	91.71	0.23	0.15	47.40	37.10	1.28	–	5.33	2660	513	0.19	343.0	64.35
H-40	深灰色泥质白云岩	96.58	0.16	0.08	60.00	44.50	1.35	0.03	5.39	2980	444	0.15	384.0	71.24
H-39	深灰色泥质白云岩	100.83	0.29	0.03	41.40	40.00	1.04	–	5.48	2450	393	0.16	795.0	145.07
H-38	深灰色泥质白云岩	106.74	0.22	0.16	52.40	37.50	1.40	–	5.49	2490	431	0.17	324.0	59.02
H-37	灰色白云岩	108.99	0.31	0.27	64.30	49.10	1.31	–	6.13	3025	586	0.19	424.0	69.17
H-36	深灰色泥质白云岩	111.56	0.28	0.16	50.70	39.50	1.28	–	5.53	2630	453	0.17	357.0	64.56
H-35	灰黑色页岩	116.85	4.67	1.92	592.00	83.50	7.09	55.90	6.50	3150	1340	0.43	493.0	75.85
H-34	灰黑色页岩	118.96	4.67	1.31	548.00	64.00	8.56	43.10	5.92	2960	1360	0.46	498.0	84.12
H-33	灰黑色页岩	120.63	4.50	1.44	565.00	57.00	9.91	34.70	6.33	3020	1380	0.46	508.0	80.25
H-32	灰黑色页岩	123.86	3.92	1.25	598.00	77.40	7.73	44.20	6.61	3220	1620	0.50	505.0	76.40
H-31	灰黑色页岩	126.61	4.10	1.25	477.00	77.10	6.19	58.30	6.74	3410	1190	0.35	545.0	80.86
H-30	灰黑色页岩	129.43	3.30	0.78	304.00	53.70	5.66	32.40	6.45	2880	1080	0.38	499.0	77.36
H-29	灰黑色页岩	133.01	3.85	1.27	484.00	64.00	7.56	58.50	6.00	3240	1560	0.48	560.0	93.33
H-28	灰黑色页岩	136.33	4.74	2.10	487.00	58.90	8.27	62.90	5.52	2630	1860	0.71	454.0	82.25
H-27	灰黑色页岩	139.83	5.46	0.64	296.50	48.50	6.11	43.95	4.69	2380	1650	0.69	413.5	88.17
H-26	灰黑色页岩	141.56	5.72	1.94	345.00	50.60	6.82	54.80	4.75	2310	2010	0.87	420.0	88.42
H-25	灰黑色页岩	145.56	5.30	1.63	365.00	42.00	8.69	50.30	4.67	2180	1930	0.89	410.0	87.79
H-24	灰黑色页岩	148.16	1.33	2.87	140.00	21.60	6.48	5.29	2.82	1270	491	0.39	188.0	66.67
H-23	灰黑色页岩	151.56	5.18	1.27	350.00	44.30	7.90	27.30	5.05	2410	1990	0.83	433.0	85.74
H-22	灰黑色页岩	154.69	1.31	0.93	44.45	35.70	1.25	0.64	5.14	2180	871	0.40	430.5	83.75
H-21	灰黑色页岩	156.84	1.18	0.84	57.30	40.40	1.42	1.12	6.00	2710	1010	0.37	541.0	90.17

(续表 1)

样品号	岩性	深度(m)	TOC (%)	S_p (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	V/Cr	Mo (ppm)	Al (%)	Ti (ppm)	P (ppm)	P/Ti	Ba (ppm)	Ba/Al[a)]
H-20	深灰色白云质页岩	160.43	0.70	0.38	56.40	50.10	1.13	0.69	7.02	3070	1040	0.34	499.0	71.08
H-19	灰黑色页岩	163.02	2.89	0.99	80.20	64.20	1.25	3.37	6.17	2420	800	0.33	736.0	119.29
H-18	灰黑色页岩	166.11	3.73	0.73	131.00	52.70	2.49	6.93	5.79	2600	1580	0.61	485.0	83.77
H-17	灰黑色页岩	169.3	4.07	1.15	334.50	70.30	4.76	16.35	5.92	2885	1845	0.64	479.5	81.00
H-16	灰黑色页岩	172.38	4.41	0.89	294.00	50.40	5.83	13.10	5.27	2390	1550	0.65	508.0	96.39
H-15	灰黑色页岩	175.57	4.95	1.40	290.00	45.80	6.33	27.90	4.67	2160	1520	0.70	643.0	137.69
H-14	灰黑色页岩	177.05	3.51	0.31	201.00	41.70	4.82	5.58	4.50	1980	793	0.40	390.0	86.67
H-13	灰黑色页岩	179.05	0.82	0.81	64.40	53.30	1.21	–	6.35	3350	2190	0.65	412.0	64.88
H-12	灰色泥质白云岩	179.72	0.46	0.24	31.00	61.00	0.51	0.58	3.67	1820	1390	0.76	340.0	92.64
H-11	灰色泥质白云岩	180.69	0.35	0.73	15.85	15.75	1.01	0.24	1.89	865	684	0.79	130.0	68.78
H-10	灰色泥质白云岩	190.78	0.21	0.64	6.87	15.50	0.44	0.39	1.25	450	477	1.06	68.6	54.88
H-9	灰黑色页岩	194.17	1.00	1.89	253.00	83.80	3.02	5.14	7.61	3930	2710	0.69	576.0	75.69
H-8	灰黑色页岩	195.09	0.93	0.47	22.70	19.90	1.14	0.89	2.34	860	719	0.84	203.0	86.75
H-7	灰黑色页岩	195.76	5.67	0.66	212.00	48.30	4.39	15.50	4.34	2050	2070	1.01	360.0	82.95
H-6	灰黑色页岩	196.73	0.41	0.80	42.00	31.90	1.32	1.22	4.49	1540	1200	0.78	222.0	49.44
H-5	灰色泥质白云岩	200.9	0.65	1.17	13.15	13.70	0.96	0.62	1.58	553	654	1.18	79.5	50.32
H-4	灰黑色页岩	205.01	4.67	0.62	110.00	45.80	2.40	6.76	4.25	1800	1620	0.90	416.0	97.88
H-3	灰黑色页岩	205.31	4.13	0.64	62.20	42.60	1.46	2.88	4.09	1860	1930	1.04	364.0	89.00
H-2	灰黑色页岩	206.92	1.25	0.66	29.10	38.60	0.75	1.01	3.73	1550	1150	0.74	286.0	76.68
H-1	深灰色页岩	207.58	8.00	0.84	116.00	90.20	1.29	14.00	7.21	3590	2670	0.74	285.0	39.53

a) Ba/Al 的单位是 ppm/%; b) “–”表示元素浓度低于 0.01 ppm

Al_2O_3 测定利用中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室 XRF(ARLADVANT'X+)完成. 根据 Al_2O_3 化学式, 计算出样品中 Al 的含量.

另称取 25 mg 样品置于封闭溶样器 Teflon 内罐, 加入 1 mL HF(40%)和 1 mL HNO_3(65%), 将溶样器放入烘箱, 于 190℃保温 72 h, 然后, 在 200℃下蒸发至湿盐状. 加入 0.5 mL HNO_3(65%)进一步蒸发至湿盐状; 此步骤重复一次. 加入 5 mL HNO_3(32.5%), 再次封闭于钢套, 于 130℃保温 12 h, 冷却后开盖, 移至洁净塑料瓶, 用 HNO_3(2%)定容至 30 mL. 加入 Rh 和 Re 作为内标. 国家标准物质 GB7107(页岩)和 GB7114(白云岩)用于控制分析精度. 元素 V, Cr 和 Mo 的检测限为 0.01 ppm, Ba 的检测限为 0.1 ppm, P 和 Ti 的检测限为 1 ppm (1 ppm=1 μL/L, 余同). 测试在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室 Perkin Elmer Elan DRC-e 型 ICP-MS 上完成.

3 结果与讨论

冀浅 1 井洪水庄组沉积物的实测元素含量数据和无机地球化学参数结果见表 1.

3.1 埋藏有机碳含量与黄铁矿中硫含量关系

由表 1 可见, 洪水庄组白云岩中 TOC 分布在 0.08%~0.65%之间, 平均 0.30%; 除个别样品外, 大部分低于 0.5%; S_p 分布在 0.01%~1.16%之间, 平均 0.25%. 洪水庄组黑色页岩中 TOC 分布范围为 0.41%~8.00%, 平均 3.56%, 大部分在 3%~5%之间; S_p 分布在 0.31%~2.87%之间, 平均 1.11%, 因此, 洪水庄组黑色页岩的 TOC 和 S_p 都明显高于白云岩的值.

碳-硫关系被广泛用于评价沉积物形成时期的氧化还原环境[4,36~39]. 在正常海洋环境(氧化)下, 氧化-还原界面在沉积物-水界面以下, 硫酸盐被有机质还原形成黄铁矿的作用发生在沉积物-水界面以下, 参加反应的 Fe 离子来源于碎屑供应. 此时, Fe 离子供应充分, 沉积物中黄铁矿的形成主要受控于埋藏有机质含量. 在这种条件下, 发生硫酸盐还原作用的有机质与黄铁矿中硫(S_p)的比例是一定的, 参与硫酸盐还原作用的有机质占原始埋藏有机质的比例也是一定的, 因此, 沉积物中残留的埋藏有机碳(TOC)和 S_p 显示正相关, 且截距为 0. 这是因为沉积物中没有有机质存在的话, 那么将不会发生硫酸盐还原作用, 也就不会形成黄铁矿[36~39]. 在缺氧或静海环境下, 氧化-还原界面在水柱中; 此时, H_2S 供应充足, 沉积物中黄铁矿的形成主要受控于活性铁含量, 因此, 沉积物中 TOC 和 S_p 无直接相关性; S_p 轴截距大于 0, 这是因为即使沉积物中不存在有机质, 水柱或沉积物中仍然存在游离 H_2S, 仍然能形成黄铁矿[36~39].

如图 3 所示, 洪水庄组沉积物中白云岩和部分黑色页岩(TOC<2%)的 TOC 和 S_p 具有正相关趋势(r=0.71), 截距接近于 0, 表明这些沉积物形成于氧化环境; 其他的黑色页岩(TOC>2%)的 TOC 和 S_p 无直接相关性(r=0.14), TS 轴的截距为 0.88%, 表明它们可能沉积于缺氧或静海环境.

3.2 有机碳沉积-埋藏的氧化还原条件分析

洪水庄组白云岩 V/Cr 分布在 0.37~1.40 之间, 平均 0.98; 黑色页岩 V/Cr 值分布范围为 1.13~9.91, 平均 4.91, 最大值出现在井深约 120 m 样品中(图 4 和表 1). V/Cr 值在下段至中段下部几乎不变(仅在深度 195.76~194.17 m 之间有所变化), 之后突然增加, 在井深约 175 m 处达到最大值 6.33, 随后缓慢减小, 在井深 163~155 m 之间保持在 1 左右, 随后缓慢增加并在 6~10 之间变化, 而后在上段白云岩降至 1 左右, 此后基本保持不变.

氧化条件下, V^{5+}以钒酸盐形式存在[40]; 缺氧或静海条件下, V^{5+}被还原后形成 $VO(OH)_2$ 或有机金属

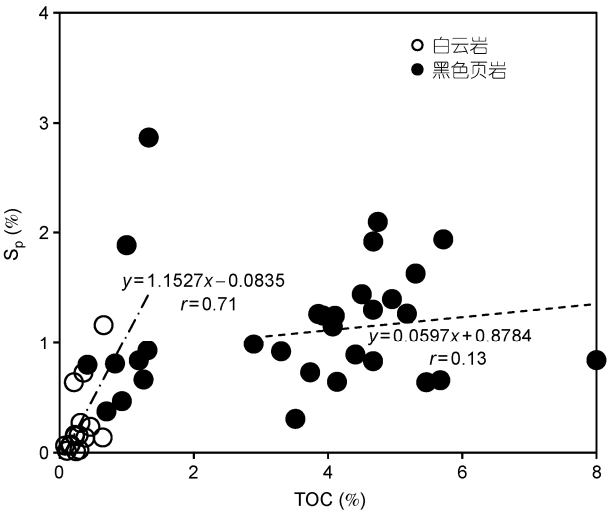


图 3 洪水庄组 TOC 与 S_p 相关关系图

点划线为白云岩和 TOC<2%黑色页岩 TOC 和 S_p 的趋势线; 虚线为 TOC>2%黑色页岩 TOC 和 S_p 的趋势线

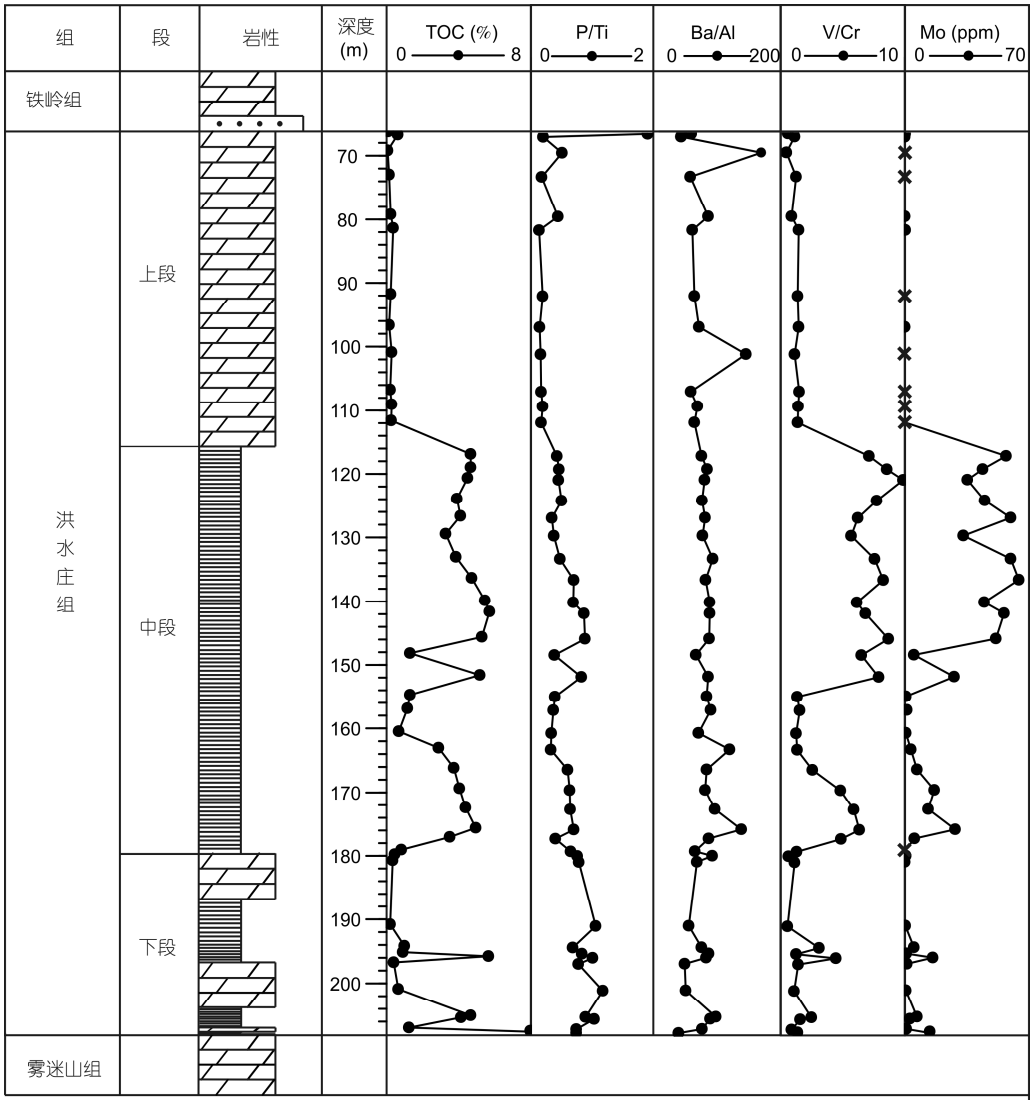


图 4 冀浅 1 井洪水庄组地球化学综合柱状图

"×"表示 Mo 含量低于检测限

络合物或钒卟啉或 V_2O_3 或 $V(OH)_3$, 在沉积物中富集[41~46]. Cr 在氧化环境下主要以 Cr^{4+}形式存在于游离的铬酸盐中[47]; 缺氧环境下, Cr^{4+}被还原成 Cr^{3+}, Cr^{3+}以 Cr_2O_3 或 $Cr(OH)_3$ 或与富里酸和腐植酸形成络合物或吸附在铁锰氧化物及氢氧化物上等形式在沉积物中富集[48,49]. 静海环境下, 被自生 FeS_2 吸附的 Cr^{3+}很少[50,51]. 此外, 目前尚未发现 Cr 的不溶硫化物[51].

基于 V 和 Cr 在不同氧化-还原条件下的行为, Jones 等人[52]提出用 V/Cr 来评价氧化还原环境, V/Cr< 2 指示氧化环境, 2<V/Cr<4.25 指示贫氧环境, V/Cr> 4.25 指示缺氧或静海环境. 洪水庄组白云岩的 V/Cr 值都小于 2, 表明白云岩沉积于氧化环境. 大部分黑色页岩的 V/Cr 值大于 4.25, 尤其是中段上部(116.85~151.56 m)和较下部(166.11~177.05 m)黑色页岩, 表明大部分黑色页岩沉积于缺氧或静海环境; 中段中部(154.69~163.02 m)和最底部(179.05 m)的黑色页岩 V/Cr 值小于 2, 表明形成于偏氧化环境; 下段黑色页岩中 V/Cr 值分布范围为 0.75~4.39, 说明下段黑色页岩形成环境在氧化-静海之间动荡变化(图 4, 表 1).

Mo 在冀浅 1 井随深度的变化趋势类似于 V/Cr(图 4). 表 1 所见, 白云岩段样品的 Mo 含量不是低于检测限, 就是分布在 0.03~0.62 ppm 之间. 在富

氧海水中, Mo 以稳定的 MoO_4^{2-}离子存在[53]. 残留的 MoO_4^{2-}通过吸附在 Mn 氢氧化物或氧化物以及腐殖质上而被转移到沉积物-水界面[54~56]. 在氧化-还原界面以下, Mn 的氢氧化物或氧化物被还原而将吸附的 Mo 释放到孔隙水中[55]. 这个过程能够解释在或靠近氧化-还原界面的沉积物中 Mo 的富集, 但并不能解释它在沉积物中的积累[46]. Helz 等人[56]提出, 在有 H_2S 存在的环境下, 硫离子取代 MoO_4^{2-}的氧离子, 而形成含硫钼酸盐(MoO_xS_{4-x}, x=0~3). 这个过程, 使 Mo 由保守元素而变得具有颗粒活性, 含硫钼酸盐能被颗粒固定而在沉积物中富集[54,57]. 白云岩中 Mo 含量甚至低于陆源碎屑物质(1 ppm)[20]和浮游生物(2 ppm)[58]中 Mo 含量, 表明白云岩中没有 Mo 的富集, 因此, 洪水庄组白云岩形成于氧化环境.

如上所述, Mo 仅在静海环境下才能富集, 所以 Mo 被认为是区分缺氧环境和静海环境最好的指标[59]. 洪水庄组中段上部(116.85~151.56 m)和较下部(166.11~177.05 m)黑色页岩的 Mo 含量分别介于 5.29~62.90 ppm 和 5.58~27.90 ppm 之间, 这一含量虽然低于黑海沉积物(150 ppm)中 Mo 含量[60], 但还是远高于陆源碎屑物质(1 ppm)[20]和浮游生物(2 ppm)[58]中 Mo 含量, 同时, Piper[61]和 Crusius 等人[55]认为, Mo 含量在 5~40 ppm 之间即可指示沉积物形成于静海条件下, 由此可见, 洪水庄组中段上部和较下部黑色页岩形成于静海环境. 中段中部(154.69~163.02 m)和最底部(179.05 m)的黑色页岩 Mo 含量基本都小于 2 ppm, 表明形成于氧化环境. 相较于中段上部黑色页岩, 下段黑色页岩 Mo 含量较低, 部分样品低于 5 ppm, 差异较大, 说明下段黑色页岩形成环境变化较大(图 4, 表 1).

3.3 洪水庄组沉积时期的古生产力状况分析

(ⅰ) P/Ti. 氮和磷是最重要的浮游生物营养元素, 海洋环境下古生产力主要受到可利用氮和磷的控制[62]. 但是, 海洋中某些生物能够固定大气中的氮[63], 只有磷被认为是海洋环境下控制生产力的最终限制性元素[53,63,64]. 此外, 磷还是海洋生物骨骼的重要组成部分, 在新陈代谢过程中扮演重要角色[46], 因此, 磷被广泛用于地质时期全球沉积物中古生产力状况的研究[3,13,21].

沉积有机质或自生矿物可能会对陆源碎屑中的磷含量产生稀释, 随着有机质或自生矿物的增加, 导致单位质量岩石中本来很高的磷绝对含量变低. 为了排除这种稀释作用的影响, 一般不直接采用 P 的绝对含量评价古生产力状况, 而是应用 P/Ti 或 P/Al 等参数[13,21]. 原因在于, Ti 或 Al 被认为是陆源碎屑输入的代表性元素[54,57]. 换言之, P/Ti 或 P/Al 可以表征古海洋的营养状况.

冀浅 1 井洪水庄组沉积物中的 P/Ti 值自下而上呈减小趋势(图 4). 下段黑色页岩和白云岩 P/Ti 值分布范围为 0.69~1.18, 平均 0.88(表 2). 这一平均值, 相当于被认为是高生产力的 Ubara 剖面黑色页岩 P/Ti 值(0.79)[21]. 因此, 洪水庄组下段沉积时期古生产力高. 中段黑色页岩 P/Ti 分布范围为 0.33~0.89, 平均 0.54, 介于中等生产力的 Ubara 剖面燧石 P/Ti(平均 0.34)和高生产力的 Ubara 剖面黑色页岩 P/Ti 值之间[21], 因此, 洪水庄组中段黑色页岩沉积期古生产力中等-高. 洪水庄组上段白云岩 P/Ti 分布范围为 0.14~1.91, 平均 0.37, 相当于中等生产力的 Ubara 剖面燧石 P/Ti 值[21], 指示上段白云岩沉积期古生产力中等.

(ⅱ) Ba/Al. 海洋沉积物中重晶石($BaSO_4$)的积累速率, 与初级生产力之间呈现正相关[7~10]. 尽管目前对于非热液来源的重晶石是否与生物成因有关尚未取得一致认识, 但是海洋沉积物中重晶石的相关指标已经被广泛作为古生产力指标使用[7~10]. 沉积物中 Ba 主要以最稳定的 $BaSO_4$ 形式存在. Dean 等人[20]

表 2 洪水庄组沉积物地球化学参数

岩性段	深度(m)	样品数	TOC (%)			P/Ti			Ba/Al		
			最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均
上段	66.18~115.64	12	0.08	0.64	0.26	0.14	1.91	0.37	43.48	169.21	79.22
中段	115.64~179.42	23	0.70	5.72	3.67	0.33	0.89	0.54	64.88	137.69	86.17
下段	179.42~208.00	12	0.21	8.00	2.31	0.69	1.18	0.88	39.53	97.88	72.05

建议应用 Ba/Ti 或 Ba/Al 来定性评价古生产力, 以 Ti 或 Al 为分母也是为了排除其他成分稀释作用的影响[57]. 这些比值参数的地质意义, 可能表征地质时期海洋中浮游生物的数量.

洪水庄组下段沉积物 Ba/Al 分布范围为 39.53~97.88, 平均 72.05; 中段沉积物为 64.88~137.69, 平均 86.17; 上段沉积物为 43.48~169.21, 平均 79.22(表 2). 尽管这三段的 Ba/Al 平均值较低, 但是在缺氧环境下, 氧气、硝酸根、铁锰氧化物及氢氧化物被消耗完以后, 硫酸盐开始发生还原作用, 导致硫酸根减少, 溶解的 Ba^{2+}不能在原地保存, 而是迁移到富硫酸根的地方沉淀[58,65,66]. 洪水庄组大部分黑色页岩沉积于静海环境, H_2S 大量存在, 发生了硫酸盐还原作用, 说明洪水庄组中-下段黑色页岩可能丢失了部分 Ba. 即使在这种情况下, 洪水庄组沉积物 Ba/Al 平均值仍仅略低于被认为高生产力的 CCAL 薄层沉积物的 Ba/Al(约为 100~120)[20], 表明洪水庄组沉积时期古生产力在中等以上, 这与 P/Ti 的判识结果一致.

3.4 埋藏有机碳含量与古生产力相关性分析

以往都是简单运用埋藏有机碳来直接表征古生产力状况, 但是, 埋藏有机碳并不仅仅与古生产力有关, 还可能受到氧化-还原环境和陆源碎屑物输入状况的影响. 这种影响主要表现在: (1) 缺氧环境有利于有机质保存, 但是氧化环境则会消耗有机质; (2) 陆源碎屑物输入过高会稀释有机质含量, 而过低则不利于有机质的保存, 因此, 埋藏有机碳并不能代替原始有机质的量.

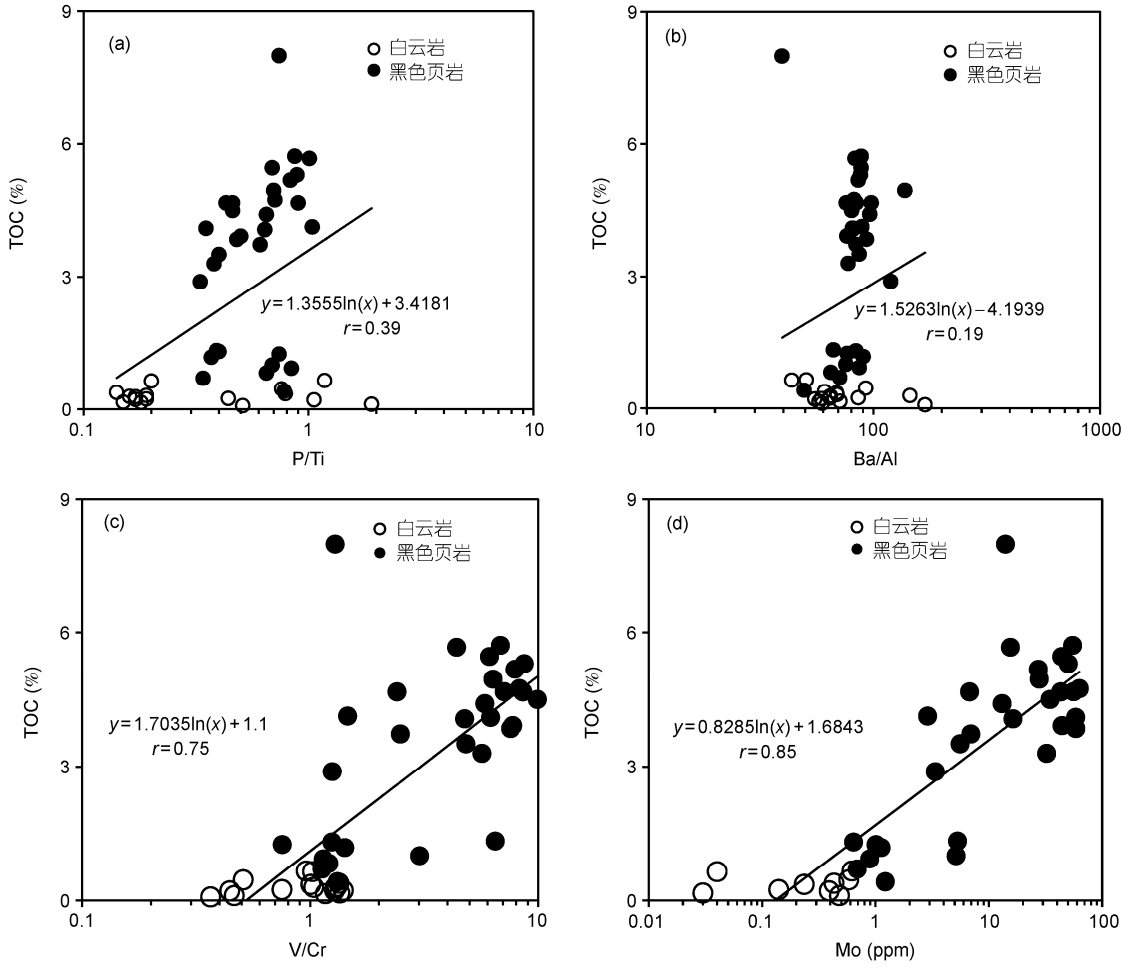


图 5 洪水庄组沉积物埋藏有机碳与元素地球化学参数关系图

(a) TOC vs. P/Ti; (b) TOC vs. Ba/Al; (c) TOC vs. V/Cr; (d) TOC vs. Mo. 图中实线为整个洪水庄组样品参数之间的趋势线

从表2可以看出, 中段埋藏有机碳平均值远远高于下段, 而从P/Ti和Ba/Al分析, 中段的古生产力却低于下段. 此外, 在180~200 m井段的样品中, 埋藏有机碳与P/Ti或Ba/Al表示的古生产力趋势是相反的(图4). 正如图5(a)和(b)所示, TOC>2%的黑色页岩中随着P/Ti的增加, 埋藏有机碳也呈现增大的趋势; 而在白云岩和TOC<2%的黑色页岩中, 随着P/Ti和Ba/Al的增加, 埋藏有机碳基本变化不明显, 尤其是白云岩中. 这一规律说明, 埋藏有机碳作为古生产力评价指标可能会低估洪水庄组白云岩和TOC<2%的黑色页岩沉积时期的古生产力状况.

洪水庄组沉积物埋藏有机碳与氧化还原环境指标V/Cr和Mo之间表现出正相关(r=0.75; 0.85), 但与古生产力指标P/Ti和Ba/Al则呈现弱或无直接相关性(r=0.39; 0.19)(图5). 此外, 从图4中也可以看出, 洪水庄组沉积物中的埋藏有机碳与V/Cr和Mo随深度变化趋势一致, 与P/Ti和Ba/Al随深度变化趋势则不同. 洪水庄组沉积物中的埋藏有机碳无论高或低都是形成于中等-高古生产力背景, 其含量的变化主要受氧化还原环境的影响.

4 结论

(1) 虽然海相沉积物中埋藏有机碳是初级生产者的重要记录, 但是埋藏有机碳和古生产力并没有直接相关性, 它还可能受到氧化还原环境和陆源碎屑物质输入状况等因素的影响.

(2) 洪水庄组沉积期海洋环境营养状况总体较好, 沉积物中埋藏有机碳无论高低都是形成于中等-高古生产力背景, 它的含量变化主要受控于氧化还原环境.

(3) 通过对碳-硫关系、V/Cr和Mo含量的分析, 洪水庄组白云岩形成于氧化环境, 大部分黑色页岩形成于静海环境, 正是这种保存条件的差异决定了两者埋藏有机碳含量的高低.

致谢 感谢中国石油大学(北京)王春江副教授为本研究提供样品; 感谢张强斌教授、朱文娟和黄伟在微量元素实验方面给予的指导与帮助; 感谢中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室张同钢副研究员在黄铁矿中硫提取实验方面给予的指导与帮助.

参考文献

1 董君社, 万晓樵. 珠江口盆地晚第三纪古生产力的初步研究. 见: 南海珠江口盆地第三纪微体古生物及古海洋学研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 1996. 129
2 张厚福, 方朝亮, 高先志, 等. 石油地质学. 北京: 石油工业出版社, 1999
3 Pujol F, Berner Z, Stüben D. Palaeoenvironmental changes at the Frasnian/Famennian boundary in key European sections: Chemostratigraphic constraints. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2006, 240: 120–145
4 Rimmer S M, Thompsona J A, Goodnighta S A, et al. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: Geochemical and petrographic evidence. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2004, 215: 125–154
5 Turgeon S, Brumsack H J. Anoxic vs. dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy. Chem Geol, 2006, 234: 321–339
6 Goldberg E D, Arrhenius G O S. Geochemistry of Pacific pelagic sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1958, 13: 153–212
7 Dymond J, Suess E, Lyle M. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. Paleoceanography, 1992, 7: 163–181
8 Dymond J, Collier R. Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. Deep-Sea Res, 1996, 43: 1283–1308
9 Paytan A, Kastner M, Chavez F P. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite. Science, 1996, 274: 1355–1357
10 Paytan A, Griffith E M. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity. Deep-Sea Res II, 2007, 54: 687–705
11 Ingall E D, Bustin R M, VanCappellan P. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 303–316
12 Filippelli G M, Delaney M L. The oceanic phosphorus cycle and continental weathering during the Neogene. Paleoceanography, 1994, 9: 643–652
13 Latimer J C, Filippelli G M. Eocene to Miocene terrigenous inputs and export production: Geochemical evidence from ODP Leg 177, Site 1090. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2002, 182: 151–164

14 Murray R W, Leinen M, Isern A R. Biogenic flux of Al to sediment in the central equatorial Pacific Ocean: Evidence for increased productivity during glacial episodes. Paleoceanography, 1993, 8: 651–670
15 Murray R W, Leinen M. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 3869–3878
16 Kumar N, Anderson R F, Biscaye P E. Remineralization of particulate authigenic trace metals in the Middle Atlantic Bight: Implications for proxies of export production. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 3383–3397
17 王汝建, 李建. 南海 ODP1143 站第四纪高分辨率的蛋白石记录及其古生产力意义. 科学通报, 2003, 48: 74–77
18 李建如, 王汝建, 李保华. 南海南部 12 Ma 以来的蛋白石堆积速率与古生产力变化. 科学通报, 2002, 47: 235–237
19 陈建芳, 郑连福, Wiesner M G, 等. 基于沉积物捕获器的南海表层初级生产力及输出生产力估算. 科学通报, 1998, 43: 639–641
20 Dean W E, Gardner J V, Piper D Z. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 4507–4518
21 Algeo T J, Kuwahara K, Sano H, et al. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2011, 308: 65–83
22 秦婧, 钟宁宁, 齐雯, 等. 华北北部洪水庄组有机岩石学. 石油与天然气地质, 2010, 31: 367–374
23 Wang H Z, Qiao X F. Proterozoic stratigraphy and tectonic frame work of China. Geol Mag, 1997, 125: 599–614
24 柳永清. 燕山中、新元古代裂陷槽构造旋回层序研究——兼论裂陷槽构造旋回概念及级序的划分. 地球学报, 1997, 18: 142–149
25 Gao L Z, Zhang C H, Shi X Y, et al. A new SHRIMP age of the Xiamaling Formation in the North China Plate and its geological significance. Acta Geol Sin, 2007, 81: 1103–1109
26 Gao L Z, Zhang C H, Shi X Y, et al. Mesoproterozoic age for Xiamaling formation in North China Plate indicated by zircon SHRIMP dating. Chin Sci Bull, 2008, 53: 2665–2671
27 李怀坤, 陆松年, 李惠民, 等. 侵入下马岭组的基性岩床的锆石和斜锆石 U-Pb 精确定年——对华北中元古界地层划分方案的制约. 地质通报, 2009, 28: 1396–1404
28 苏文博, 李怀坤, Huff W, 等. 铁岭组钾质斑脱岩锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究及其地质意义. 科学通报, 2010, 55: 2197–2206
29 温献德. 华北北部中晚元古代岩相古地理及其演化. 石油大学学报(自然科学版), 1989, 13: 13–21
30 王杰, 陈践发. 华北中上元古界烃源岩沉积环境及生烃潜力研究. 天然气地球科学, 1998, 12: 27–33
31 段吉业, 刘鹏举. 华北燕山裂陷槽中元古代的深水沉积. 吉林大学学报(地球科学版), 2003, 33: 7–12
32 鲍志东, 陈践发, 张水昌, 等. 北华北中上元古界烃源岩发育环境及其控制因素. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34(增刊 I): 114–119
33 Zhabina N N, Volkov I I. A method of determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks. In: Krumbein E D, ed. Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology. Michigan: Ann Arbor Science, 1978. 735–746
34 Canfield D E, Raiswell R, Westrich J T, et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. Chem Geol, 1986, 54: 149–155
35 Gorjan P, Veevers J J, Walter M R. Neoproterozoic sulfur-isotope variation in Australia and global implications. Precambrian Res, 2000, 100: 151–179
36 Berner R A, Raiswell R. Burial of organic carbon and pyrite sulphur in sediments over Phanerozoic time: A newtheory. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47: 855–862
37 Leventhal J S. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47: 133–138
38 Leventhal J S. Carbon and sulfur relationships in Devonian shales from the Appalachian Basin as an indicator of environment of deposition. Am J Sci, 1987, 287: 33–49
39 Raiswell R, Berner R A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am J Sci, 1985, 285: 710–724
40 Sadiq M. Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. Mar Chem, 1988, 23: 87–96
41 Van der Sloot H A, Hoede D, Wijkstra J, et al. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheldt and Rhine estuaries and the Southern Bight (North Sea). Estuar Coast Shelf Sci, 1985, 21: 633–651
42 Wanty R B, Goldhaber R. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rock. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 171–183
43 Breit G N, Wanty R B. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. Chem Geol, 1991, 91: 83–97
44 Emerson S R, Huested S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. Mar Chem, 1991, 34: 177–196
45 Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 1735–1750

46 Tribovillard N, Algeo T W, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem Geol, 2006, 232: 12–32
47 Cranston R E, Murray J W. The determination of chromium species in natural waters. Anal Chim Acta, 1978, 99: 275–282
48 Elderfield H. Chromium speciation in sea water. Earth Planet Sci Lett, 1970, 9: 10–16
49 Achterberg E P, van den Berg C M G, Boussemart M, et al. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 5233–5253
50 Huerta-Diaz M A, Morse J W. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 2681–2702
51 Morse J W, Luther III G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 3373–3378
52 Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chem Geol, 1994, 111: 111–129
53 Broecker W S, Peng T H. Tracers in the Sea. New York: Eldigio Press, 1982
54 Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record. Mar Geol, 1993, 113: 67–88
55 Crusius J, Calvert S E, Pedersen T F, et al. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. Earth Planet Sci Lett, 1996, 145: 65–78
56 Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60, 3631–3642
57 Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chem Geol, 2004, 206: 289–318
58 Brumsack H J. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modem upwelling sediments from the Gulf of California. In: Summerhayes C P, Shackleton N J, eds. North Atlantic Paleoceanography. London: Geol Sot London Spec Publ, 1986, 21: 447–462
59 Meyer E E, Burgreen B N, Lackey H, et al. Evidence for basin restriction during syn-collisional basin formation in the Silurian Arisaig Group, Nova Scotia. Chem Geol, 2008, 256: 1–11
60 Arthur M A, Dean W E. Organic matter production and preservation, and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea. Paleoceangraphy, 1998, 13: 395–411
61 Piper D Z. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites, and other sedimentary deposits. Chem Geol, 1994, 115: 95–114
62 Holland H D. The Chemistry of the Atmosphere and the Oceans. New York: Wiley-Interscience, 1978
63 Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. Nature, 1999, 400: 525–531
64 Redfield A C. The biological control of chemical factors in the environment. Am Sci, 1958, 46: 205–222
65 Brumsack H J, Gieskes J M. Interstitial water trace metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. Mar Chem, 1983, 14: 89–106
66 Brumsack H J, Zuleger E, Gohn E, et al. Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan Sea. In: Pisciotto K A, Ingle Jr J C, von Breymann M T, et al, eds. Proc Ocean Drill Project 127/128, 1992, Part 1: 635–650