略。(四)上述三者引起的总的误差为 $\pm 50 \text{ ns}^{-2}$ 。以上3种误差中代表误差仍是主要部分,但当异常梯度值小于 600 ns^{-2} 时,则高程引起的误差要占主要地位。如何划分环带也做了明确的回答。此外,通过与实测数据的对比,证明该法是可行的。

致谢 本工作得到了国家自然科学基金(批准号:49674208)和中国科学院重点课题(编号:KZ952-J1_417)的资助,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Sjeberg LE. On the quasigeoid to geoid separation. *Manuscripta Geodetica*, 1995, 20: 182~ 192
- 2 张赤军. 珠穆朗玛峰大地水准面和高程的确定. *科学通报*, 1997, 42(23): 2 543~ 2 545
- 3 Kono M. Gravity in East Nepal and their Implications to the Crust structure of Himalayas. *Geophys J R Astr Soc*, 1974, (39): 283~ 299
- 4 Xia Zheren, Lin Li, Shi Pan. Accuracy analysis on the gravity field model to 360 degree. *Acta Geophysica Sinica*, 1995, 38(6): 788
- 5 许厚泽, 李瑞浩, 骆鸣津, 等. 鄂西北天文水准和天文重力水准的测量工作. *测量与地球物理集刊*, 1982, (4): 139~ 160.
- 6 张赤军. 余山重力垂直梯度偏小的原因及其对大地测量的影响. *地壳形变与地震*, 1998, 18(2): 68~ 71
- 7 Elkins T A. Vertical gradient of gravity on axis for hollow and solid cylinders. *Geophysics*, 1996, 31(4): 816~ 820
- 8 Heiskanen W A, Moritz H. *Physical Geodesy*. San Francisco: Freeman and Company, 1967
- 9 宫同森. *地形、地籍测量精度*. 北京: 测绘出版社, 1992

(1998-03-24 收稿, 1998-09-17 收修改稿)

湘西黑色页岩多种形态硫的 分离与同位素指示意义

吴朝东^{*} 曾凡刚 雷家锦^④ 赵 瑞^④

(北京大学地质系, 北京 100871; ④中国科学院地质研究所, 北京, 100029. * 联系人)

摘要 黑色页岩中硫的存在状态较为复杂, 包括有机硫、黄铁矿和硫酸盐等不同形式. 含硫矿物的结构、各种形态硫的含量和同位素特征与黑色页岩形成环境及成岩变化有密切关系. 通过对湘西黑色页岩中多种形态硫的定量分析和同位素测定, 讨论了湘西晚震旦世-早寒武世黑色页岩硫的分布和形成条件.

关键词 硫化物 硫酸盐 有机硫 缺氧环境

沉积岩中硫的存在形态可以分为有机硫、单硫化物、黄铁矿和硫酸盐等4种类型, 在黑色页岩中以黄铁矿和有机硫为主. 不同形态硫的分离和测定对研究形成黑色页岩的介质条件、有机流体与无机物的交换和成岩作用均具有重要意义, 但目前仍缺乏对有机硫分离的有效方法. 本文以湘西黑色页岩为例, 通过采用逐步分离方法, 获得了多种赋存状态硫的完整化学含量和同位素数据, 并由此推测湘西黑色页岩形成于缺氧环境.

1 地质背景

在南沱冰期以后, 海平面开始上升, 扬子海侵扩大, 形成了在我国南方广泛分布的上震旦

统、下寒武统黑色岩系。在湘西、黔东地区不仅发育了大-超大规模的磷、重晶石和石煤矿床,而且还赋存有富含镍、钼等金属元素的富集层。矿层主要赋存在上震旦统的陡山沱组和下寒武统牛蹄塘组底部的黑色硅岩和黑色页岩中,岩石类型为硅质岩、石煤、碳质页岩、碳酸盐岩、磷块岩和重晶石岩等。岩石学和地球化学研究表明,有机质主要来源于浅水台地边缘的藻类、疑源类生物,生成环境以低能、滞水为主,并常受到浅水有机质的补给,在晚震旦世、早寒武世全球海洋普遍存在的缺氧背景下,这些黑色页岩形成于靠近大陆边缘的浅海环境^[1~2]。

2 样品和测试方法

实验样品采自怀化花桥、新晃贡溪和天柱大河边的上震旦统和下寒武统(图1),经X-衍射全岩定量分析,主要矿物成分为石英、伊利石和黄铁矿,重晶石、磷灰石和方解石以及有机质含量较少。试验流程为:首先,采用储雪蕾等人^[3]对沉积岩中硫的分离方法对黑色页岩中单硫化物、黄铁矿和可溶硫酸盐进行分离,分别转换成硫化银或硫酸钡。然后将经过分离的残渣转入50mL烧杯中,进行有机硫和重晶石类硫的分离。在烧杯中加入15mL浓度为50%高氯酸,微热(或水浴1h),在沸腾一段时间后,出现白烟,变为无色止。加入25mL蒸馏水,过滤,将滤液加热、搅拌、加入5mL的10%氯化钡溶液,形成硫酸钡沉淀,过滤出,再恒重;将残渣与艾士卡试剂($\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{MgO}=3:2$,重量)按重量比1:3混合加入瓷坩锅中,在800℃的马福炉中熔样2h,用蒸馏水过滤样品,样品中的重晶石类矿物将全部转化为可溶的硫酸盐,同样利用 BaCl_2 来生成纯净的 BaSO_4 沉淀,过滤,恒重。根据各分离步骤获得的硫化银和硫酸钡重量分别换算出各形态硫的百分含量。对分离过程中转化的硫化银和硫酸钡分别转化为 SO_2 ,采用MAT-230C型质谱仪测试 $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ 值,标准样为CDT,实验精度 σ 为(0.2‰)。有机碳(C_{org})的含量由原样平行测定,实验条件采用LECOCS-400仪器,高频感应炉温度1400~1500℃。测试结果列于表1。

图1 湘西震旦、寒武系露头分布及剖面位置

表1 湘西上震旦统-下寒武统黑色页岩有机碳及各形态硫含量^{a)}

产地 地层	样号	岩性	C _{org} /%	总 硫/%	不同形态硫的相对含量/%					S _{org} /C _{org} (×10 ⁻²)
					单硫 化物硫	可溶硫 酸盐硫	黄铁矿硫	有机硫	重晶石硫	
新晃 贡溪 武统	G45	页岩	1.55	1.51	1.65	4.61	91.56	1.84	0.33	1.80
	G402	页岩	1.02	0.05			40.98	49.22	9.80	2.17
	G38	泥灰岩	1.63	0.99	2.52	29.65	61.83	5.00	1.01	3.06
	G28	极细纱岩	1.02	0.17		41.55	27.90	25.60	4.94	4.26
	G22	碳质页岩	2.60	0.11	1.22	17.89	39.08	37.48	4.33	1.53
	G18	页岩	2.11	0.06			38.92	45.03	16.06	1.22
	G15	石煤	8.66	0.58	2.19	22.87	41.00	31.93	2.01	2.14
	G14	石煤	11.98	0.65	1.06	55.97	13.73	28.21	1.03	1.53
	G13	石煤	12.75	0.28		9.55	13.89	73.39	3.17	1.63
天柱 大河边 下寒武统	D6	石煤	13.96	2.54	0.27	0.94	37.29	40.94	20.57	7.46
	D7	石煤	11.54	2.41		58.10	25.72	16.18	5.37	
	d10	重晶石	1.89	3.21	0.44	1.66	10.61	2.65	84.65	4.50
	d11-1	磷块岩	0.86	0.88	1.54	23.42	63.67	10.77	0.60	10.98
	d1	硅质泥岩	0.81	0.15	30.44	16.71	23.06	29.79	4.40	
怀化 花桥 下寒武统 上震旦统	HQ33	硅泥质	2.09	0.42		16.95	55.76	25.50	1.79	5.18
	HG28	碳质页岩	2.86	2.89	0.87	20.95	72.85	3.06	2.27	3.10
	HQ27	石煤	4.69	0.36	3.21	39.43	45.00	11.34	1.02	0.88
	H25	碳质页岩	6.55	1.45	0.95	23.13	65.33	9.39	1.20	2.07
	H19	硅质岩	1.02	0.05			28.57	59.52	11.90	2.70
	H18	硅质岩	1.75	0.21	1.82		30.00	28.55	39.64	3.50
	H9	碳质页岩	7.71	0.17		17.63	16.46	61.28	4.63	1.36
	H6	硅质岩	5.76	2.91	0.13	6.93	89.35	3.47	0.13	1.75
	H5	碳质页岩	6.41	3.12	0.26	22.20	73.27	3.94	0.33	1.92
	h0	磷矿层	6.32	0.42		36.40	43.82	18.45	1.33	1.23
	H3	碳质页岩	8.52	0.23		23.07	19.86	51.63	5.45	1.38

a) 表中有有机碳含量(C_{org})由石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院实验中心,徐冠军测试;S_{org}有机硫百分含量

3 结果和讨论

3.1 黄铁矿微结构

湘西黑色页岩黄铁矿含量一般为4.4%~8.1%,多呈细粒状或莓球状与有机质混杂,少量发育完好的晶形.细粒状黄铁矿的粒度一般小于1μm,呈星点状或密集群体分布,莓球状黄铁矿的莓球形态较好,个别莓球相互交融连接,多呈群体出现,粒度变化较大,一般50~100μm,由极细小的黄铁矿球粒组成.在黑色页岩中细粒状或莓球状黄铁矿含量较高的特点,可能与海平面上升造成海底缺氧有关,在缺氧的条件下,有机质还原出大量的HS⁻,能将游离的Fe²⁺及时结合,因此黄铁矿颗粒相对较小^[4].而含量较少的颗粒状黄铁矿表面一般均匀、光亮,粒度一般为5~10μm,赋存于页岩细层之间,呈圆形、浑圆形、棱角形或不规则形,有时也可见结晶不好的颗粒,它们的形成多与成岩后期作用有关.除此之外,还见有环状、丝状、弧状黄铁矿,大小一般为1~10μm,常以群体出现,从形态、大小推断可能是黄铁矿化的藻类或细菌.

3.2 各种形态硫的含量

黑色页岩中不溶硫酸盐硫、黄铁矿硫及单硫化物硫含量的变化具有一致性.重晶石岩中硫多以重晶石矿物形式存在,可溶硫酸盐含量较低.磷块岩中可溶硫酸盐硫主要为结合在磷

灰石矿物晶格中的硫,其相对含量可达 23.42%~36.4%。有机硫在磷块岩、重晶石岩中的相对含量并不高,但 S_{org}/TOC 却高于一般岩石类型(表1),接近于原始沉积物的比值。黄铁矿、可溶性硫酸盐在石煤、磷块岩中含量一般较高,而在硅质岩中一般含量较低。整体来看,怀化花桥样品中黄铁矿硫含量高于贡溪黑色页岩,说明花桥地区所处环境更接近于还原滞留的条件。

湘西黑色页岩有机硫与黄铁矿硫含量具有明显的负相关性。铁离子和活性有机质虽然都能与硫离子结合,但从能量上看铁离子有较大的竞争优势,因此 HS^- 首先与铁离子结合形成硫化物,只有在 H_2S 充分过剩的情况下硫才会与有机质结合^[5]。黄铁矿含量的主要控制因素是沉积物中活性有机质含量^[6~8]。Raiswell 和 Berner^[9] 曾利用岩石和沉积物中有机碳与黄铁矿硫的关系曲线图来区别正常海相和缺氧的沉积环境,但是由于有机碳含量受后期成岩变化影响较大,且黄铁矿的形成受沉积环境和 Fe^{2+} 供给等影响因素较多,在较老地层中的应用受到了很大的限制。

3.3 各种形态硫的同位素变化及其地质意义

同一样品不同形式硫同位素组成差值可达 70.2‰^[10],所以形态硫的同位素组成不仅可以用来识别硫的来源,也可以为恢复沉积环境和成岩演化研究提供信息。湘西黑色页岩各种形态硫的同位素分析结果见表2。

湘西黑色页岩中有机硫 $\delta^{34}S$ 值一般大于黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值,差值为 5‰~13‰,说明黄铁矿形成于相对较开放条件,而有机硫形成较晚且相对较封闭的环境。石煤中可溶硫酸盐多是黄铁矿氧化形成的,硫同位素值与黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值较为接近,为 5.55‰。磷块岩中的可溶硫酸盐硫主要是磷灰石矿物晶格结合的硫,因此可溶性硫酸盐同位素偏高,一般为 7.83‰~20.27‰,与黄铁矿硫同位素差值为 3.41‰~10.03‰,反映硫酸根与磷灰石结合,晚于黄铁矿的形成。

表2 湘西黑色页岩各种形态硫
同位素组成($\delta^{34}S$ (CDT)单位:‰)

样号	有机硫	黄铁矿硫	可溶硫酸盐硫	重晶石硫
D7	17.10	3.92		12.24
D10	-	14.21	-	38.37
D11	-	16.86	20.27	32.34
G15	4.39	5.22	5.55	
H0	2.90	-2.20	7.83	19.03

重晶石类同位素组成同海平面升降有明显的相关关系^[2]。陡山沱组和牛蹄塘组中上部难溶硫酸盐硫同位素值为 12.24‰~19.03‰,与世界其它地区同时代地层中同位素值^[11]相比明显偏低,其原因可能与两个因素有关,一是晚震旦世、早寒武世湘西地区的海盆相对封闭^[12],部分细菌还原的 H_2S 又氧化,二是由于海底热液活动^[13~14],表明 $BaSO_4$ 可能为热液来源。而牛蹄塘组底部重晶石硫同位素值明显偏高,为 32.37‰~38.34‰,与海平面上升速率最大时期^[12]相一致。在早寒武世早期湘西地区由于海平面升高,因剥蚀带入海洋的轻硫化物显著减少,同时生物大量发育,细菌还原硫酸盐作用加强,从而导致了黄铁矿的大量形成和海水硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值的升高。

4 结论

湘西黑色页岩以有机硫、重晶石类矿物含量远高于一般页岩为特点。作者提出了利用高氯酸氧化有机硫的分离方法,通过对比实验表明,有机硫的分离彻底、效果理想。分析结果显

示,完整的黑色页岩中各种形态硫含量及硫同位素组成对沉积环境、成岩变化研究具有重要的指示作用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:49772125)资助项目.

参 考 文 献

- 1 李任伟. 扬子地台早古生代沉积有机质的聚集、热演化及成矿作用研究. 见:叶连俊主编. 生物成矿作用研究. 北京:海洋出版社,1993. 65~83
- 2 蒋治渝,韦龙明,陈民扬. 湘桂粤地区古环境和地层中硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 的演化关系初论. 地球化学,1990,(2):117~126
- 3 储雪蕾,赵瑞,臧文秀,等. 煤和沉积岩中各种形式硫的提取和同位素样品制备. 科学通报,1993,38(20):1887~1890
- 4 Wilkin R T, Barnes H L, Barantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 3897~3912
- 5 Berner R A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 605~615
- 6 Carrigan W J, Cameron E M. Petrological and stable isotope studies of carbon and sulfide minerals from the Gunflint Formation, Ontario: evidence for the origin of early Proterozoic iron formation. *Precambrian Res*, 1991, 52: 347~380
- 7 Donnelly T H, Crick I H. Biological and abiological sulfate reduction in two Northern Australian Proterozoic basins. In: Schidlowski M, Golubic S, Kimberley M M, et al. eds. *Early Organic Evolution*. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 398~407
- 8 段伟民,陈丽蓉,黄,东海早期成岩过程中黄铁矿的形成史. 中国科学, B 辑,1993, 23 (5): 545~552
- 9 Raiswell R, Berner R A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 1985, 285: 710~724
- 10 Passier H F, Middelburg J J, de Lange G J, et al. Pyrite contents, microtextures, and sulfur isotopes in relation to formation of the youngest eastern Mediterranean sapropel. *Geology (Boulder)*. 1997, 25(6): 519~522
- 11 Strauss H. The sulfur isotopic record of Precambrian sulfates; new data and a critical evaluation of the existing record. *Precambrian Research*. 1993, 63(3-4): 225~246
- 12 刘宝珺,许效松,著. 中国南方古大陆沉积地壳演化与成矿. 北京: 科学出版社,1993. 61~65
- 13 陈先沛. 热水沉积作用的概念和几个岩石学标志. 沉积学报,1992,10(3):124~132
- 14 祁思敬. 喷气沉积矿床国内近期研究的若干认识. 见:北京大学地质系编. 北京大学国际地质科学学术研讨会论文集. 北京:地震出版社,1998. 804~810

(1998-02-05 收稿,1998-06-28 收修改稿)

北祁连山大陆裂谷硅质岩的稀土元素判别

赵江天 夏林圻 夏祖春 徐学义*

(地质矿产部西安地质矿产研究所,西安710054,* 联系人)

摘要 通过对硅质岩的稀土元素地球化学特征研究,将北祁连山晚元古代-寒武纪大陆裂谷进一步划分为:与中心式火山作用相伴生的硅质岩($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1$, $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 4.3$, 以及 La_{ex} 为 45%); 和与裂隙式火山作用相伴生的硅质岩($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.92$, $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 1.1$, 以及 La_{ex} 为 60%). 同时,在与中心式火山作用相伴生的硅质岩中,又可区分出一类与块状硫化物矿床有关的硅质岩(HREE 富集),为在类似构造环境中找寻块状硫化物矿床提供了有效的找矿标志.

关键词 北祁连山 大陆裂谷 硅质岩 地球化学特征

位于青海与甘肃交界处的北祁连山是我国重要的早古生代造山带,通过前期区域岩石学

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-6-661>