

华北北部中元古界洪水庄组页岩地球化学特征： 物源及其风化作用

罗情勇¹⁾, 钟宁宁¹⁾, 王延年^{1, 2)}, 张彦起^{1, 3)}, 秦婧^{1, 4)},

齐琳^{1, 5)}, 马勇¹⁾, 张毅¹⁾, 朱顺玲¹⁾, 黄小艳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) 河南省煤层气开发利用有限公司, 郑州, 450016;

4) 国家地质实验测试中心, 北京, 100037; 5) 重庆地质矿产研究院, 重庆, 400042

内容提要:华北北部洪水庄组黑色页岩是中元古代的富有机质沉积,它可能记录了当时重要的地球化学信息。通过对洪水庄组页岩中的常量和微量元素特征的分析,研究了洪水庄组物源及其风化作用。高 Th/Sc 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 La/Sc 、 La/Cr 、 La/Co 、 Th/Cr 和 Th/Co 值,低 Cr/Zr 和 TiO_2/Zr 比值, Eu_{an} 值、 $\text{Co}/\text{Y-Ti}/\text{Zr}$ 关系和 La-Th-Sc 组成表明洪水庄组页岩物源主要为上地壳中的长英质花岗闪长岩。洪水庄组页岩的 Al 、 Ca 、 Na 和 K 组成表明其具有较高的化学蚀变指数(CIA),同时,元素组成的化学风化作用轨迹反映了洪水庄组页岩受到钾交代作用的影响,可能导致 CIA 值被低估,其原始 CIA 值应在 90 以上。高的原始 CIA、化学风化指数(CIW)和斜长石蚀变指数(PIA)表明洪水庄组物源区经历了强烈的化学风化作用。化学风化作用强度以及微量元素组成特征揭示了中元古代洪水庄组沉积时期可能处于温暖潮湿的气候条件,这与中元古代时期大气高 CO_2 浓度以及华北板块古大陆当时位于低纬度地区重建的结果不谋而合。

关键词:中元古代;页岩;常量元素;微量元素;物源;化学风化作用;古气候;华北北部

大量研究表明碎屑岩中元素地球化学特征可以被用于研究沉积岩的物源及其风化作用(Cullers et al., 1975; Nesbitt et al., 1980, 1982, 1996; Taylor et al., 1985, 1991; McLennan et al., 1991; 顾雪祥等, 2003; 和政军等, 2003; 卢海峰等, 2006; 魏震洋等, 2009; 屈红军等, 2011)。相对于其他碎屑岩,页岩的化学组成更接近于源岩(Cullers et al., 1975; McCulloch et al., 1978; Cullers, 1988, 1994a, 1994b; Mongelli et al., 1996),因此,页岩的化学组分更好地保存了物源的原始信息,能够更真实的反映物源组成和风化作用(Pettijohn, 1975; Graver et al., 1995)。迄今为止,洪水庄组页岩作为华北北部的潜在烃源岩被广泛研究过,对其沉积时期的构造—古地理环境、古生物、有机地球化学以及有机岩石学特征有较多的了解^{①②}(刘宝泉等, 1989, 2000; 孙淑芬, 2000; 李超等, 2001, 2002, 2003; Li C et al.,

2003; 储雪蕾等, 2003; 秦建中, 2005; Chu X et al., 2007; 乔秀夫等, 2007; 秦婧等, 2010; 曲永强等, 2010; 王铁冠等, 2011; 罗顺社等, 2012),但元素地球化学方面的研究工作开展较少。本文拟通过元素地球化学手段研究洪水庄组页岩的碎屑物源区特征及其风化作用,试图从细粒沉积的物源方面挖掘其沉积时期的古环境和古地理信息,这将有助于恢复中元古代全球古气候和华北板块古大陆重建。

1 地质背景

燕山地区是中国中—新元古界最发育的地区之一,该地区的中—新元古界地层是在太古界变质岩基底之上沉积的巨厚海相碳酸盐岩夹碎屑岩地层,厚度达 6000~14000 m^③(王铁冠, 1980; 刘宝泉等, 1989, 2000; 秦建中, 2005)。燕山地区自东向西划分为辽西拗陷、山海关隆起、冀北拗陷、冀东拗陷、京西

注:本文为国家科技重大专项(2011ZX05018-002)和国家自然科学基金(40472076)资助的成果。

收稿日期:2012-09-26; 改回日期:2013-04-09; 责任编辑:黄敏。

作者简介:罗情勇(1987-),男。中国石油大学(北京)在读博士研究生,主要从事地球化学与油气成藏研究。地址:北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)新综合楼925室,102249;电话:010-89734549;Email:252317214@qq.com。通讯作者:钟宁宁(1960-),男。中国石油大学(北京)教授,主要从事地球化学教学与科研工作。地址:北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)地球科学学院,102249;电话010-89734548;Email:nnzhongxp@cup.edu.cn。

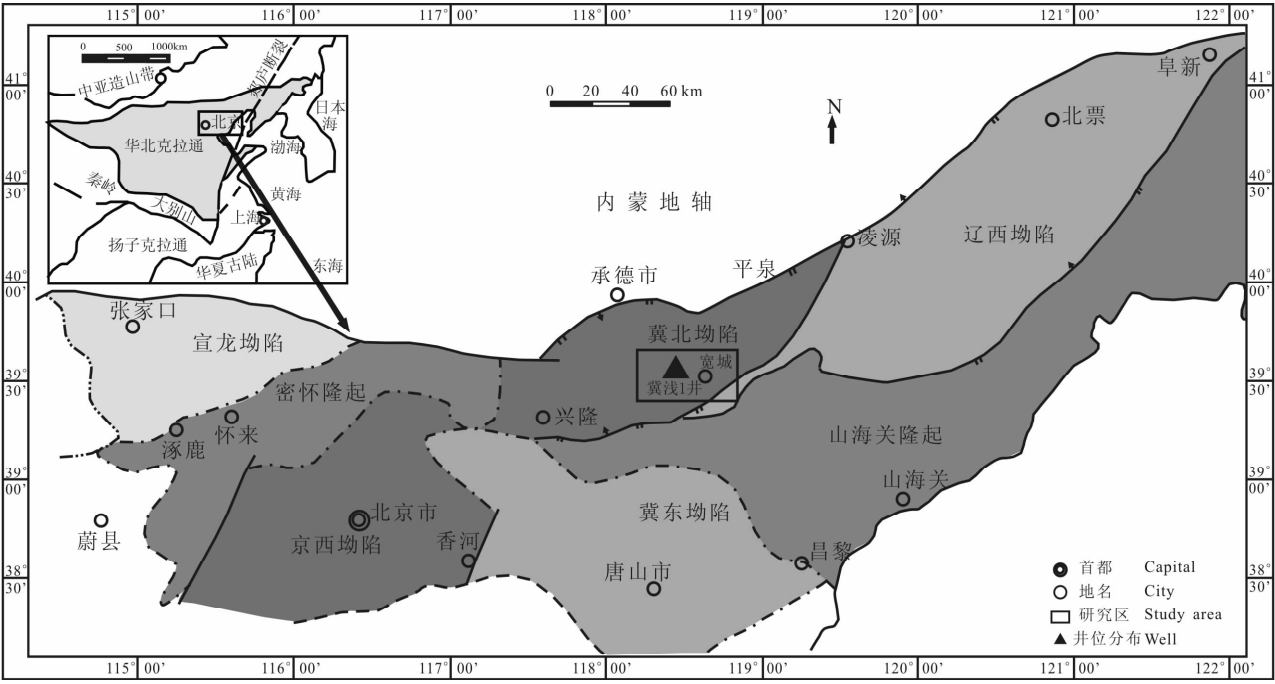


图 1 华北北部构造区划简图(据 Wang T G,1991)
Fig. 1 Sketch map of tectonic subdivision for northern North China(after Wang T G,1991)

坳陷、密怀隆起和宣龙坳陷,其中,冀北坳陷以发现大量与洪水庄组页岩贡献有关的油苗而著称^①(王铁冠,1980;郝石生等,1990;秦建中,2005;王铁冠等,2011)。

华北地区中—新元古界的构造格局受燕山裂陷槽的产生和发展的控制。中—晚元古代为燕辽裂陷槽发育阶段,为一断陷—坳陷沉积盆地。中—晚元古代本区地壳的活动性和岩浆活动减弱,但差异升降活动明显,燕山裂陷槽的演化可划分为 3 个阶段:早期发生阶段(1800~1600Ma)、中期发展阶段(1600~1400Ma)和晚期消亡阶段(1400~1300/1000Ma)。洪水庄组沉积期正是处于燕山裂陷槽晚期消亡阶段的初期(乔秀夫等,2007;李怀坤等,2010)。由于雾迷山组后期的缓慢抬升,到洪水庄组沉积时期,广阔的亚浅海变成了一个水底滞流还原的非正常浅海湾,洪水庄组就是在这种环境下形成的,其分布范围小,地层厚度薄,构造环境相对稳定,多发育页岩、泥质白云岩及泥晶白云岩,以页岩为主。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。冀浅 1 井洪水庄组地层厚度约 140m,自下而上可划分为 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,有机碳含量变化较大;中段岩性单一,为厚层黑色页岩,含黄铁矿颗粒,有机碳含量很高,大部分在 3%

~5%之间;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,有机质含量较低^①(秦婧等,2010;Luo Q Y et al.,2013)。

2 样品与实验

本次研究的页岩样品采自冀北凹陷冀浅 1 井中元古代洪水庄组,共 31 个(表 1),大部分为黑色硅质页岩,岩性柱状图见 Luo Q Y 等(2013)。

常量元素 K、Ca、Al 和 Na 测定在中国矿业大学(北京)XRF(ARLADVANT'X+)上完成,国家标准物质 GBW07104 用于控制分析准确度,相对标准偏差小于 5%,分析过程按国家标准 GB/T 14506.28-1993 进行。

P、Ti 和微量元素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。先用玛瑙将样品研磨至 200 目。称取 25.00 mg 样品置于封闭溶样器的 Teflon 内罐中,加入 1mL HF(40%)和 1mL HNO₃(65%)。将溶样器放入烘箱,于 190℃保温 72h,然后,在 200℃下蒸发至湿盐状。加入 0.5mL HNO₃(65%)再次蒸发至湿盐状,此步骤重复一次。加入 5mL HNO₃(32.5%),再次封闭于钢套,于 130℃保温 12h,冷却后开盖,移至洁净塑料瓶,用 HNO₃(2%)定容至 30 mL。加入 Rh 和 Re 作为内

表 1 燕山地区中元古代洪水庄组页岩地球化学组成(常量元素和化学风化指标单位为%,微量元素单位为 $\times 10^{-6}$)

Table 1 Geochemical composition of the Mesoproterozoic shales of Hongshuizhuang Formation in Yanshan Basin

(the unit of major elements and chemical weathering indicator is % and the unit of trace elements is $\times 10^{-6}$)

	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃ / TiO ₂	CIA (%)	CIW (%)	PIA (%)	Th	Cr	Co	Sc	Zr	Y	Rb	Sr
最小值	4.43	2.04	0.38	0.03	0.11	0.14	20.98	60.93	96.43	92.48	4.6	19.9	2.64	2.56	40.8	10.8	40.2	25.4
最大值	14.38	6.84	18.01	0.12	0.62	0.66	33.04	77.25	98.71	98.22	20.8	90.2	34.30	19.50	209.0	69.8	186.0	107.0
平均值	10.18	5.03	1.82	0.08	0.34	0.42	24.76	64.23	97.36	94.37	11.7	53.2	14.09	10.90	124.9	37.8	120.5	52.3
标准差	2.33	1.34	3.02	0.03	0.12	0.12	2.57	3.24	0.56	1.44	3.25	16.99	8.55	3.55	35.87	11.04	36.56	14.56
	Cu	La	Sm	Eu	Gd	Euan	Th/Sc	La/Sc	La/Co	Th/Co	Th/Cr	Cr/Zr	La/Th	Ti/Zr	Co/Y	Rb/Sr	Sr/Cu	
最小值	20.5	13.6	2.83	0.63	3.12	0.88	0.59	2.38	1.08	0.32	0.12	0.31	1.66	17.84	0.14	0.98	0.13	
最大值	379.0	65.8	12.60	2.46	13.80	1.05	2.41	5.31	6.00	2.75	0.84	0.54	4.27	21.33	0.79	3.26	1.30	
平均值	166.3	33.2	6.70	1.41	7.06	0.97	1.17	3.20	3.06	1.13	0.24	0.43	2.90	20.20	0.37	2.33	0.48	
标准差	93.08	8.71	1.80	0.34	1.87	0.04	0.42	0.66	1.38	0.60	0.12	0.06	0.62	0.90	0.18	0.51	0.36	

注:Eu_{an}=Eu_N/(Sm_N*Gd_N)^{0.5},N代表将元素相对晚太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)进行标准化(McLennan,1989)。

标。国家标准物质 GBW07107 用于控制分析准确度。每 5 个样品做 1 个平行样以控制数据精度。P₂O₅ 和 TiO₂ 的含量由 P 和 Ti 含量依据化学式计算得到。

3 结果

燕山地区中元古代洪水庄组页岩化学组成及参数计算结果见表 1。

相对于晚太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)(Taylor et al., 1985),洪水庄组页岩富集 K₂O、CaO、P₂O₅、Y、Cu、Sm、Eu 和 Gd, 贫 Al₂O₃、Na₂O、TiO₂、Th、Cr、Co、Sc、Zr、Rb、Sr 和 La。

4 讨论

4.1 物源分析

由于泥质岩的均质性和沉积后的低渗透性,它们被认为是最适合进行地球化学物源研究的碎屑岩(Wronkiewicz et al., 1989),因此洪水庄组页岩是进行地球化学物源研究的理想样品。

洪水庄组页岩中 Th/Sc 分布范围为 0.59~2.41,平均值为 1.17(表 1),高于中国东部地壳 0.60 的界线值(高山等,1999)和接近于或高于上地壳 0.97 的界线值(Taylor et al., 1985),另外,还接近来源于上地壳源区的江西井冈山地区早古生代沉积岩中的 Th/Sc 值(沈渭洲等,2009),因此,洪水庄组页岩应该也来源于上地壳源区。

根据 Le Maitre(1976)对各类火成岩的统计结

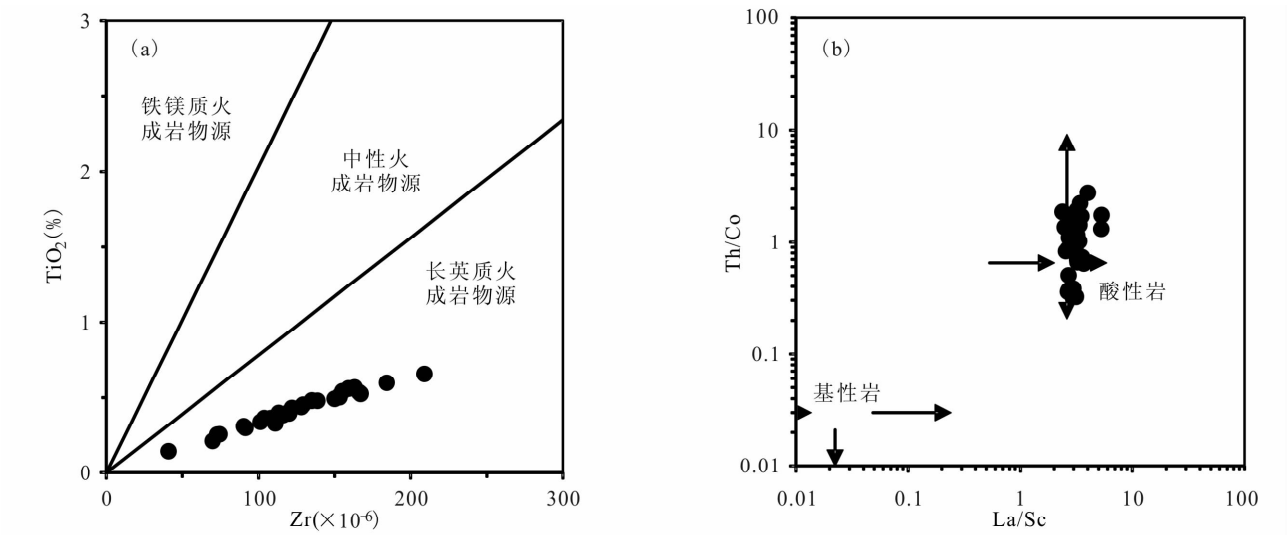


图 2 华北北部中元古代洪水庄组页岩物源判别图[底图(a)据 Hayashi et al., 1997;(b)据 Cullers, 2002]

Fig. 2 Source rock discrimination diagrams for the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation shales in northern North China [(a)after Hayashi et al., 1997;(b)after Cullers, 2002]

果发现,来源于镁铁质火山岩的沉积物 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 小于 14,而来源于长英质火山岩的沉积物 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值介于 18~26 之间(Girty et al., 1996)。洪水庄组页岩 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值分布范围为 20.98~33.04(表 1),类似于来源于长英质岩石的 Quartz Hill 和 Toms Creek 燧石中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值(Girty et al., 1996)。Cr 赋存于铬铁矿石中,代表铁镁质组分,而 Zr 赋存于锆石中,代表长英质组分,Cr/Zr 能够反映物源区铁镁质与长英质组分的相对比例(Wronkiewicz et al., 1989);洪水庄组页岩具有较低的 Cr/Zr 比值,介于 0.31~0.54 之间,平均值为 0.43(表 1),反映洪水庄组页岩物源以长英质组分为主。洪水庄组页岩中 TiO_2 分布范围为 0.14%~0.66%,平均值为 0.42%;Zr 值介于 $40.8 \times 10^{-6} \sim 209.0 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 124.9×10^{-6} ,由 TiO_2 -Zr 关系图可见,洪水庄组页岩落在长英质火山岩物源区(图 2a)(Hayashi et al., 1997)。洪水庄组页岩中 La/Sc 分布范围为 2.38~5.31,平均值为 3.20;Th/Co 值介于 0.32~2.75 之间,平均值为 1.13,在 La/Sc-Th/Co 图中可以看出洪水庄组页岩落在酸性岩物源附近(图 2b)(Cullers, 2002)。可见, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、Cr/Zr、 TiO_2 -Zr 和 La/Sc-Th/Co 都表明洪水庄组页岩来源于长英质火山岩源区。

相对于基性岩,酸性岩中明显富含 La 和 Th,而贫 Sc、Cr 和 Co(Cullers, 1994b),因此, La/Cr、La/Co 和 Th/Cr 等微量元素比值被广泛用于研究物源(Cullers, 2000; Cullers et al., 2000)。由表 2 可见洪水庄组页岩中 La/Co 和 Th/Cr 比值分布范围分别为 1.08~6.00 和 0.12~0.84,它们与酸性来源的细粒沉积物比值范围相吻合,表明洪水庄组页岩物源为酸性源岩,如花岗闪长岩、花岗岩等。

洪水庄组页岩 Eu_{an} 平均值为 0.97(表 1),无明显 Eu 异常,元古代英闪岩—奥长花岗岩—花岗闪长岩(TTG)的 Eu_{an} 平均值为 0.93,而元古代花岗岩的 Eu_{an} 平均值为 0.37(Condie, 1993);洪水庄组页岩 Co/Y 分布范围为 0.14~0.79;Ti/Zr 介于 17.84~21.33 之间,由 Co/Y-Ti/Zr 物源判识图可见(图

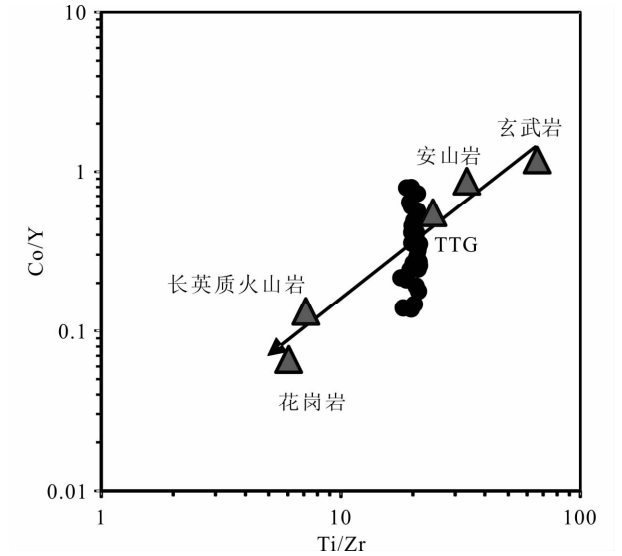


图 3 华北北部中元古代洪水庄组页岩 Co/Y-Ti/Zr 物源判识图(底图据 Ishiga et al., 1997)

Fig. 3 Co/Y-Ti/Zr diagram for evaluation of source of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation shales in northern North China(after Ishiga et al., 1997)

3),洪水庄组页岩分布靠近于 TTG(Ishiga et al., 1997);在 La-Th-Sc 组成的三角图中,可以看出相对于花岗岩,洪水庄组页岩分布更靠近花岗闪长岩(图 4)(Cullers et al., 2000)。这些证据进一步证明洪水庄组页岩物源主要是花岗闪长岩而不是花岗岩,这与华北地区广泛分布的元古宙酸性侵入体(如:花岗闪长岩等)相一致(郁建华等, 1994; 乔秀夫等, 2007)。

4.2 物源风化作用

在岩石化学风化作用过程中,优先将物源区比较活泼的碱金属和碱土金属元素(如 Na、K、Ca、Mg)淋滤出来,经历搬运而沉积在沉积物中,而稳定性元素(如 Al、Ti、Sc、Zr、Hf、Th、Y 和 REE 等)则能在风化残留物中有效地保存下来。基于风化过程中稳定和不稳定的氧化物,研究人员提出了很多指标用于评价化学风化作用强弱。Nesbitt 等(1982)提出应用化学蚀变指数(CIA)评价物源区化学风化程度,CIA 可以很好地评价长石向粘土矿物(如高岭

表 2 华北北部中元古代洪水庄组页岩与酸性和基性来源细粒沉积物地球化学参数对比表			
Table 2 The range of elemental ratios of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation shales from northern North China are compared with those of fine-fractions derived from silicic and basic source rocks			
	洪水庄组	酸性来源细粒沉积物参数范围(Cullers, 2000)	基性来源细粒沉积物参数范围(Cullers, 2000)
La/Co	1.08~6.00(3.06)	1.4~22.4	—
Th/Cr	0.12~0.84(0.24)	0.067~4.0	0.002~0.045

注:括号中为平均值。

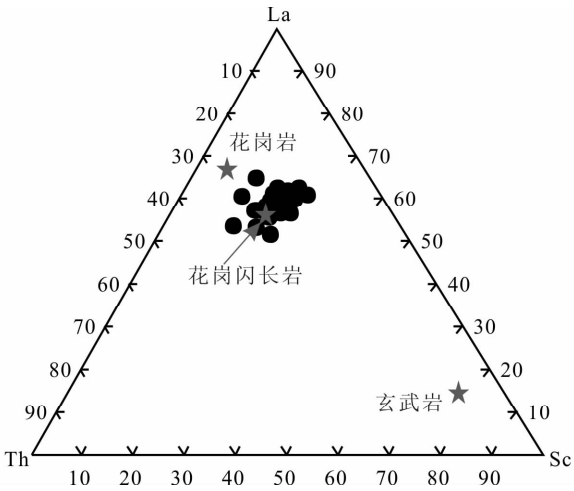


图 4 华北北部中元古代洪水庄组页岩 La-Th-Sc 物源判识图(底图据 Cullers et al. ,2000)

Fig. 4 Ternary plot of La-Th-Sc concentrations for the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation shales in northern North China(after Cullers et al. ,2000)

石)转化的程度,其计算公式如下:

$$CIA = \frac{[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)]}{\times 100} \quad (1)$$

Harnois(1988)提出采用化学风化指数(CIW)评价物源区化学风化程度,类似于 CIA,CIW 也可以很好地表征长石向粘土矿物(如高岭石)转化的程度。为了消除钾交代作用对于评价化学风化程度的影响,Fedo 等(1995)提出采用斜长石蚀变指数(PIA)评价物源区化学风化程度,它们的计算公式分别如下:

$$CIW = \frac{[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)]}{\times 100} \quad (2)$$

$$PIA = \{ (Al_2O_3 - K_2O) / [(Al_2O_3 - K_2O) + CaO^* + Na_2O] \} \times 100 \quad (3)$$

上述 3 式中氧化物单位都是摩尔,CaO* 指的是硅酸盐组分中的 Ca 含量,而不包括非硅酸盐组分(如碳酸盐和磷酸盐)。目前还没有一种直接的方法可以区分和定量这两种组分中 Ca 含量。本文采用了假定硅酸盐中 Ca/Na 比值一定的间接方法计算 CaO* (McLennan,1993)。先将沉积物中的 CaO 摩尔数减去 P₂O₅ 摩尔数。如果剩余的 CaO 摩尔数大于 Na₂O 摩尔数,那么 Na₂O 摩尔数即为 CaO* 摩尔数;如果剩余的 CaO 摩尔数小于 Na₂O 摩尔数,那么剩余的 CaO 摩尔数即为 CaO* 摩尔数。

洪水庄组页岩中 CIA 值分布范围为 60.93~77.25,平均值为 64.23(表 1)。CIA=50~60 指示

初级风化作用强度,CIA=60~80 指示中等风化作用强度,CIA=80~100 指示强烈风化作用强度(Nesbitt et al. ,1982;Fedo et al. ,1995;Selvaraj et al. ,2006)。因此,洪水庄组页岩 CIA 值表明其物源区发生了中等风化作用。洪水庄组页岩 CIW 值分布范围为 96.43~98.71,平均值为 97.36,而 PIA 值分布范围为 92.48~98.22,平均值为 94.37(表 1),两者均表明洪水庄组页岩物源区发生了强烈风化作用。

值得指出的是,CIA 值与 CIW 和 PIA 值对风化作用强度的评价存在一定差异,这可能是受到了钾交代作用影响的结果。一些学者采用了 A-CN-K (A=Al₂O₃,CN=CaO*+Na₂O,K=K₂O)三角图来表征化学风化作用程度和钾交代作用(Nesbitt et al. ,1984,1989;Fedo et al. ,1995)。如图 5 所示,在化学风化早期阶段,以斜长石的化学风化为主,Ca 和 Na 迅速流失,风化产物以伊利石,蒙脱石和高岭石为特征,风化产物的主成分演化趋势线平行于 A-CN 连线。斜长石全部消失后,黑云母、钾长石和伊利石开始被风化,矿物中 K 元素被释放,进入中等风化阶段。在化学风化晚期,次生粘土矿物以高岭石—三水铝石—绿泥石为特征,风化产物的组成向 A 顶点靠近(图 5)(Nesbitt et al. ,1984)。

由图 5 可见,洪水庄组大部分样品的(CaO*+Na₂O)在(Al₂O₃+CaO*+Na₂O+K₂O)所占比例在 1%~2%之间,表明 Ca 和 Na 流失殆尽,洪水庄组样品落在 A-K 连线上。如上所述,洪水庄组样品物源以花岗闪长岩为主,进入中级风化阶段后,洪水庄组沉积物在 A-K 连线上的落点应该靠近或在点 G[花岗闪长岩自然风化趋势线(图 5 中箭头 3)与 A-K 连线交点]之上,但目前所见都在交点 G 之下,因此洪水庄组样品这种趋势并不是单纯由自然风化作用所导致的,而是发生了钾交代作用而导致样品向顶点 K 靠近(Fedo et al. ,1995)。钾交代作用会导致沉积物中钾含量高于原始值,由此,导致了洪水庄组样品较低的表现 CIA 值,但其原始 CIA 值应该高于交点 G 处,G 处 CIA 值约为 90,因此,洪水庄组页岩原始 CIA 值应高于 90(图 5)。

洪水庄组样品中高原始 CIA 值、PIA 值和 CIW 值表明洪水庄组物源区经历了强烈的化学风化作用。

一般而言,在寒冷干燥气候条件下的化学风化较弱,而温暖潮湿气候条件下的化学风化较强(Deng C L et al. ,2006;邓成龙等,2007)。这是因

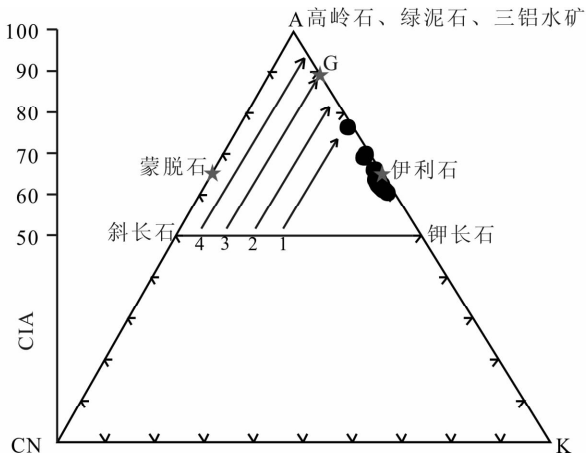


图 5 华北北部中元古代洪水庄组页岩在 $\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O})-\text{K}_2\text{O}$ (A-CN-K) 三角图上分布. 图中数字 1~4 表示不同岩石原始风化趋势线; 1—花岗岩; 2—石英二长岩; 3—花岗闪长岩; 4—石英闪长岩; 点 G 为花岗闪长岩的风化趋势线与 A-K 边的交点(底图据 Nesbitt et al., 1982).

Fig. 5 Ternary plot of $(\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O})-\text{K}_2\text{O})$ (A-CN-K) for the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation shales in northern North China. Numbers 1~4 denote compositional trends of initial weathering profiles of different rocks; 1—granite; 2—adamellite; 3—granodiorite; 4—tonalite; Point G is the intersection point between the granodiorite weathering trend and the A-K line(after Nesbitt et al., 1982).

为化学风化作用主要受水分和温度的影响,在寒冷干燥气候下,昼夜温差大,机械风化作用增强,使得岩石破碎,但是降雨量小,导致化学风化作用不强。然而,在温暖潮湿的气候条件下,由于气温高、降雨量大、微生物活跃,有利于化学风化作用的发生。如此强烈的化学风化作用表明洪水庄组沉积时期的气候应是温暖潮湿的。

Kaufman 等(2003)基于对华北中元古代汝阳群页岩中微化石的碳同位素研究,认为元古代大气中 CO_2 浓度是现今的 10~200 倍;Kah 等(2004)通过对大洋溶解无机碳库的计算,也认为在 1.3Ga 以前大气 CO_2 浓度是现今的 10 倍以上。可见中元古代时期大气 CO_2 浓度很高,具有强烈的温室效应。

Sr/Cu 和 Rb/Sr 比值都被广泛用作反演古气候指标。洪水庄组页岩中 Sr/Cu 比值介于 0.13~1.30 之间,平均值为 0.48。潮湿气候沉积物呈现低 Sr/Cu 比值,而寒冷气候沉积物呈现高 Sr/Cu 比值。Sr/Cu 比值小于 5.0 指示潮湿气候,大于 5.0 指示干旱气候(A·莱尔曼,1989;邓宏文等,1993)。因

此,Sr/Cu 比值表明洪水庄组沉积时期气候潮湿。

洪水庄组页岩中 Rb/Sr 比值分布范围在 0.98~3.26 之间,平均值为 2.33,远高于 PAAS 中的值 (~0.80)(Taylor et al., 1985)。高的 Rb/Sr 比值与温暖潮湿的气候条件相关,而寒冷干燥气候下 Rb/Sr 比值较低(陈骏等,2001;曾艳等,2011)。因此,Rb/Sr 比值进一步揭示了洪水庄组沉积时期温暖潮湿的气候条件。

正如 Nesbitt 等(1982,1997)认为 CIA 值介于 80~100 之间的强烈化学风化作用发生在热带亚热带地区,洪水庄组原始 CIA 值在 90 以上,说明华北板块当时应该处于热带亚热带,这与在 Columbia 超大陆中华北板块当时位于低纬度相一致(Zhao G C et al., 2004; Hou G et al., 2008; Kusky et al., 2009)。在 Columbia 超大陆中,1.9~1.8 Ga 华北板块被认为紧邻同处于低纬度地带的印度大陆(Zhao G C et al., 2004; Hou G et al., 2008; Kusky et al., 2009),Columbia 超大陆的最终裂解被认为发生在 1.27 Ga(Hou G et al., 2008),因此,1.4 Ga^①(Gao L Z et al., 2007, 2008; 李怀坤等,2009; Su W B et al., 2010)的洪水庄组沉积时期华北板块可能仍然是紧邻印度大陆的。印度大陆在中元古代处于温暖潮湿的气候条件(Williams et al., 1996; Dayal, 2003; Paikaray et al., 2007; Raza et al., 2010, 2012),从细粒沉积物的微量元素地球化学特征印证了与印度板块毗邻且同处低纬度的华北板块在中元古代时期也可能处于温暖潮湿的气候条件。

洪水庄组富有机质沉积时期是海洋初级生产力较高的时期(Luo Q Y et al., 2013)。温暖潮湿的气候条件有助于化学风化作用,母岩中的营养元素遭受风化流入大洋,促进了大洋初级生产力的勃发,洪水庄组沉积时期的高初级生产力也正是得益于温暖潮湿的气候条件。

5 结论

元素地球化学分析结果表明洪水庄组沉积物主要源于长英质花岗闪长岩。

常量元素 Al、Ca、Na 和 K 的组成揭示洪水庄组页岩的物源受到钾交代作用的影响,这导致了 CIA 值被低估,原始 CIA 值应该在 90 以上。高原原始 CIA、CIW 和 PIA 值表明洪水庄组物源区经历了强烈的化学风化作用。

强烈的化学风化作用和微量元素比值表明洪水庄组沉积时期气候温暖潮湿,这与中元古代大气高

CO₂ 浓度以及华北板块在重建的 Columbia 超大陆中位置相一致。温暖潮湿气候条件也使得洪水庄组沉积时期初级生产力较高。

致谢:感谢王春江副教授为本研究提供部分样品,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。感谢审稿专家提出的宝贵意见。

注 释

- ① 钟宁宁. 2009. 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, 内部资料.
- ② 王春江. 2009. 燕山地区中—新元古界烃源层、油源及资源潜力. 中国石油化工股份有限公司海相前瞻性研究项目 (YPH-08-027) 成果报告, 内部资料.

参 考 文 献

A·莱尔曼. 1989. 湖泊的化学地质学和物理学. 王苏民等译. 北京:地质出版社.

陈骏,汪永进,陈阳,刘连文,季峻峰,鹿化煜. 2001. 中国黄土地层 Rb 和 Sr 地球化学特征及其古季风气候意义. 地质学报, 75(2):259~266.

储雪蕾,张同钢,张启锐,冯连君,张福松. 2003. 蓟县元古界碳酸盐岩的碳同位素变化. 中国科学(D辑), 33(10):951~959.

邓成龙,刘青松,潘永信,朱日祥. 2007. 中国黄土环境磁学. 第四纪研究, 27(2):193~209.

邓宏文,钱凯. 1993. 沉积地球化学与环境分析. 兰州:甘肃科学技术出版社.

高山,骆庭川,张本仁,张宏飞,韩吟文,赵志丹, Kern H. 1999. 中国东部地壳的结构和组成. 中国科学(D辑), 29(3):2046~213.

顾雪祥,刘建明, Schulz O, Vavtar F, 郑明华. 2003. 江南造山带雪峰隆起区元古宙浊积岩沉积构造背景的地球化学制约. 地球化学, 32(5):406~426.

郝石生,高耀斌,张有成. 1990. 华北北部中、上元古界石油地质学. 东营:石油大学出版社, 54~55.

和政军,李锦轶,莫中国, Sorokin A A. 2003. 漠河前陆盆地砂岩岩石地球化学的构造背景和物源区分析. 中国科学(D辑), 33:12196~1226.

李超,彭平安,盛国英,傅家谟,阎玉忠. 2001. 蓟县剖面元古宙沉积物 (1.8~0.85Ga) 中的生物标志化合物特征. 地学前缘, 8(4):1~9.

李超,彭平安,盛国英. 2002. 蓟县剖面中—新元古代沉积物的稳定碳同位素生物地球化学研究. 地质学报, 76(4):433~440.

李超,彭平安. 2003. 蓟县剖面洪水庄组黑色页岩的干酪根分子结构特征研究. 自然科学进展, 13(1):57~63.

李怀坤,陆松年,李惠民,孙立新,相振群,耿建珍,周红英. 2009. 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, 28:1396~1404.

李怀坤,朱士兴,相振群,苏文博,陆松年,周红英,耿建珍,李生,杨锋杰. 2010. 北京延庆高于庄组凝灰岩的锆石 U-Pb 定年研究及其对华北北部中元古界划分新方案的进一步约束. 岩石学报, 26(7):2131~2140.

刘宝泉,方杰. 1989. 冀北宽城地区中上元古界、寒武系有机质热演化特征及油源探讨. 石油实验地质, 11(1):16~32.

刘宝泉,秦建中,李欣. 2000. 冀北坳陷中—上元古界烃源岩特征及油苗油源分析. 海相油气地质, 5(Z1):35~46.

卢海峰,王宗起,王涛. 2006. 西秦岭关家沟组物源分析. 地质学报, 80(4):508~516.

罗顺社,吕奇奇,李琳静,淡卫东. 2012. 燕山地区宣龙坳陷洪水庄组和铁岭组沉积环境. 海洋地质前沿, 28(2):10~16.

乔秀夫,高林志,张传恒. 2007. 中朝板块中、新元古界年代地层柱与构造环境新思考. 地质通报, 26(5):503~510.

秦建中. 2005. 中国烃源岩. 北京:科学出版社.

秦婧,钟宁宁,齐雯,张彦起,罗情勇. 2010. 华北北部洪水庄组有机岩石学. 石油与天然气地质, 31(3):367~374.

曲永强,孟庆任,马收先,李林,武国利. 2010. 华北地块北缘中元古界几个重要不整合面的地质特征及构造意义. 地学前缘, 17(4):112~127.

屈红军,马强,高胜利,梅志超,苗建宇. 2011. 鄂尔多斯盆地东南部二叠系物源分析. 地质学报, 85(6):979~986.

沈渭洲,舒良树,向磊,张芳荣,王博. 2009. 江西井冈山地区早古生代沉积岩的地球化学特征及其对沉积环境的制约. 岩石学报, 25(10):2442~2458.

孙淑芬. 2000. 天津蓟县洪水庄组微古植物群. 前寒武纪研究进展, 23(3):165~172.

王铁冠. 1980. 燕山地区震旦亚界油苗的原生性及其石油地质意义. 石油勘探与开发, 7(2):34~52.

王铁冠,韩克猷. 2011. 论中—新元古界的原生油气资源. 石油学报, 32(1):1~7.

魏震洋,于津海,王丽娟,舒良树. 2009. 南岭地区新元古代变质沉积岩的地球化学特征及构造意义. 地球化学, 38(1):1~19.

郁建华,付会芹,张凤兰,万方晓. 1994. 环斑花岗岩岩体的赤城—古北口深成岩带及元古代裂谷作用. 华北地质矿产杂志, 9(1):34~46.

曾艳,陈敬安,张维,朱正杰,李键. 2011. 湖光岩玛珥湖非残渣态 Rb/Sr 比值研究及其古气候意义. 地球化学, 40(3):249~257.

Chu X, Zhang T, Zhang Q, Lyons T W. 2007. Sulfur and carbon isotope records from 1700 to 800 Ma carbonates of the Jixian section, northern China: implications for secular isotope variations in Proterozoic seawater and relationships to global supercontinental events. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:4668~4692.

Condie K C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104:1~37.

Cullers R L, Chaudhuri S, Arnold B, Lee M, Wolf C W. 1975. Rare-earth distributions in clay minerals and claysized fractions of Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39:1691~1703.

Cullers R L. 1988. Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danberg granite, Georgia, USA. *Lithos*, 21:301~314.

Cullers R L. 1994a. The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, USA. *Chemical Geology*, 113:327~343.

Cullers R L. 1994b. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:4955~4972.

Cullers R L. 2000. The geochemistry of shales, siltstones, and

- sandstones of Pennsylvanian- Permian age, Colorado, USA; implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51: 181~203.
- Cullers R L, Podkovyrov V N. 2000. Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia; implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Research*, 104: 77~93.
- Cullers R L. 2002. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191: 305~327.
- Dayal A M. 2003. Strontium Isotopic Systematics of Mesoproterozoic Lower Vindhyan Shales: Implication for Provenance. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A76.
- Deng C L, Shaw J, Liu Q S, Pan Y X, Zhu R X. 2006. Mineral magnetic variation of the Jingbian loess/paleosol sequence in the northern Loess Plateau of China; Implications for Quaternary development of Asian aridification and cooling. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(1/2): 248~259.
- Fedo C M, Nesbitt H W, Young G M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23: 921~924.
- Gao L Z, Zhang C H, Shi X Y, Zhou H R, Wang Z Q, Song B. 2007. A new SHRIMP age of the Xiamaling Formation in the North China Plate and its geological significance. *Acta Geologica Sinica*, 81: 1103~1109.
- Gao L Z, Zhang C H, Shi X Y, Song B, Wang Z Q, Liu Y M. 2008. Mesoproterozoic age for Xiamaling formation in North China Plate indicated by zircon SHRIMP dating. *Chinese Science Bulletin*, 53: 2665~2671.
- Girty G H, Ridge D L, Knaack C, Johnson D, Al-Riyami R K. 1996. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, CA. *Journal of Sedimentary Research*, 66: 107~118.
- Graver J I, Scott T J. 1995. Trace elements in shale as indicators of crustal provenance and terrain accretion of the southern Canadian cordillera. *Geological Society of America Bulletin*, 107: 440~453.
- Harnois L. 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55: 319~322.
- Hayashi K, Fujisawa H, Holland H D, Ohmoto H. 1997. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 4115~4137.
- Hou G, Santosh M, Qian X L, Lister G, Li J H. 2008. Configuration of the Late Paleoproterozoic supercontinent Columbia: insights from radiating mafic dyke swarms. *Gondwana Research*, 14: 395~409.
- Ishiga H, Dozen K. 1997. Geochemical indications of provenance change as recorded in Miocene shales; opening of the Japan Sea, San'in region, southwest Japan. *Marine Geology*, 144: 211~228.
- Kah L C, Bartley J K. 2004. Effect of marine carbon reservoir size on the duration of carbon isotope excursions: Interpreting the Mesoproterozoic carbon isotope record. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 36(5): 78.
- Kaufman A J, Xiao S H. 2003. High CO₂ levels in the Proterozoic atmosphere estimated from analyses of individual microfossils. *Nature*, 425: 279~282.
- Kusky T, Santosh M. 2009. The Columbia Connection in North China. *Geological Society, London, Special Publication*, 323: 49~71.
- Le Maitre R W. 1976. The chemical variability of some common igneous rocks. *Journal of Petrology*, 17: 589~637.
- Li C, Peng P, Sheng G Y, Fu J M, Yan Y Z. 2003. A molecular and isotopic geochemical study of Meso- to Neoproterozoic (1.73~0.85 Ga) sediments from the Jixian section, Yanshan Basin, North China. *Precambrian Research*, 125: 337~356.
- Luo Q Y, Zhong N N, Zhu L, Wang Y N, Qin J, Qi L, Zhang Y, Ma Y. 2013. Correlation of burial organic carbon and paleoproductivity in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation, northern north China. *Chinese Science Bulletin*, 58: 1~11.
- McCulloch M T, Wasserburg G J. 1978. Sm - Nd and Rb-Sr chronology of continental crust formation. *Science*, 200: 1299~1309.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B R, McKay G A (Eds.), *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*; *Reviews in Mineralogy*, 21: 169~200.
- McLennan S M, Taylor S R. 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. *Journal of Geology*, 99: 1~21.
- McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. *Journal of Geology*, 101: 295~303.
- Mongelli G, Cullers R L, Muelheisen S. 1996. Geochemistry of Late Cretaceous-Oligocene shales from the Varicolori Formation, southern Apennines, Italy; implications for mineralogical, grain-size control and provenance. *European Journal of Mineralogy*, 8: 733~754.
- Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1659~1666.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climate and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715~717.
- Nesbitt H W, Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1523~1534.
- Nesbitt H W, Young G M. 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *Journal of Geology*, 97: 129~147.
- Nesbitt H W, Young G M, McLennan S M, Keays R R. 1996. Effect of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *Journal of Geology*, 104: 525~542.
- Nesbitt H W, Fedo C M, Young G M. 1997. Quartz and feldspar stability, steady and non-steady-state weathering, and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. *Journal of Geology*, 105: 173~191.
- Paikaray S, Banerjee S, Mukherji S. 2007. Geochemistry of shales from the Paleoproterozoic to Neoproterozoic Vindhyan Supergroup: implications on provenance, tectonics and paleoweathering. *Journal of Asian Earth Sciences*, 32: 34~38.
- Pettijohn F J. 1975. *Sedimentary Rocks*, 3rd ed. New York: Harper and Row, 628.

Raza M, Dayal A M, Khan A, Bhardwaj V R, Rais S. 2010. Geochemistry of lower Vindhyan clastic sedimentary rocks of Northwestern Indian shield: Implications for composition and weathering history of Proterozoic continental crust. *Journal of Asian Earth Science*, 39: 51~61.

Raza M, Khan A, Bhardwaj V R, Rais S. 2012. Geochemistry of Mesoproterozoic sedimentary rocks of upper Vindhyan Group, southeastern Rajasthan and implications for weathering history, composition and tectonic setting of continental crust in the northern part of Indian shield. *Journal of Asian Earth Sciences*, 48: 160~172.

Selvaraj K, Chen C T A. 2006. Moderate chemical weathering of subtropical Taiwan: constraints from solid-phase geochemistry of sediments and sedimentary rocks. *Journal of geology*, 114: 101~116.

Su W B, Li H K, Huff W D, Ettensohn F R, Zhang S H, Zhou H Y, Wan Y S. 2010. SHRIMP U-Pb dating for a K-bentonite bed in the Tieling Formation, North China. *Chinese Science Bulletin*, 55: 3312~3323.

Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Malden: Blackwell Oxford.

Taylor S R, McLennan S M. 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. *Journal of geology*, 99: 1~21.

Wang T G. 1991. Geochemical characteristics of Longtangou bituminous sandstone in Lingyuan, eastern Yanshan region, north China: approach to a Precambrian reservoir bitumen. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 5: 373~379.

Williams G E, Schmidt P W. 1996. Origin and palaeomagnetism of the Mesoproterozoic Gangau tilloid (basal Vindhyan Supergroup), central India. *Precambrian Research*, 79: 307~325.

Wronkiewicz D J, Condie K C. 1989. Geochemistry and provenance of sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: Evidence for a 3. 0-Ga continental craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1537~1549.

Zhao G C, Sun M, Wilde S A, Li S. 2004. A Paleo-Mesoproterozoic supercontinent: assembly, growth and breakup. *Earth-Science Reviews*, 67: 91~123.

Geochemistry of Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation Shales in Northern North China: Implications for Provenance and Source Weathering

LUO Qingyong¹⁾, ZHONG Ningning¹⁾, WANG Yannian^{1, 2)}, ZHANG Yanqi^{1, 3)}, QIN Jing^{1, 4)}, QI Lin^{1, 5)}, MA Yong¹⁾, ZHANG Yi¹⁾, ZHU Shunling¹⁾, HUANG Xiaoyan¹⁾

1) *State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing, 102249;* 2) *PetroChina Coalbed Methane Company Limited, Beijing, 100028;* 3) *Henan Provincial Coal Seam Gas Development and Utilizaion Co., LTD, Zhengzhou, 450016;* 4) *National Research Center For Geoanalysis, Beijing, 100037;* 5) *Chongqing Institute of Geology & Mineral Resources, Chongqing, 400042*

Abstract

The Hongshuizhuang Formation shales from the northern part of North China are Mesoproterozoic organic-rich sediments which may carry important information at that time. Major and trace elements contents of the Hongshuizhuang Formation shales were analyzed in order to research the provenance and source weathering. The high ratios of Th/Sc, Al₂O₃/TiO₂, La/Sc, La/Cr, La/Co, Th/Cr and Th/Co, the low value of Cr/Zr and TiO₂/Zr, and Euan, Co/Y-Ti/Zr diagram and La-Th-Sc Ternary indicate that the provenance of the Hongshuizhuang Formation shales is mainly granodiorites from the upper crust. Al, Ca, Na and K contents of the studied samples indicate they have moderate Chemical Index of Alteration (CIA). On the ternary plot of Al₂O₃-(CaO* + Na₂O)-K₂O (A-CN-K), the chemical weathering trend suggests that the composition of the Hongshuizhuang Formation shales was affected by the K-metasomatism which leads to underestimate the value of Chemical Index of Alteration (CIA). The original CIA is higher than 90. The high original CIA, Chemical Index of Weathering (CIW) and Plagioclase Index of Alteration (PIA) illustrate that the provenance of the Hongshuizhuang Formation shales had experienced intense chemical weathering. Intense chemical weathering and trace element indicate the paleoclimate was warm and wet during the deposition of the Hongshuizhuang Formation, consistent with the high CO₂ concentration in the atmosphere during the Mesoproterozoic and its place in Columbia supercontinent.

Key words: Mesoproterozoic; shale; major elements; trace elements; Provenance; chemical weathering; Paleoclimate