

不同地质时期海绿石发育特征差异及成因

张琴^{1,2}, 周琛³, 田寒云¹, 王凯¹, 宋泽平¹, 董岐石¹

[1. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249; 2. 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; 3. 中国石化胜利油田分公司胜利采油厂管理七区, 山东 东营 257000]

摘要:具有指相意义的海绿石在赋存形态、成分组成及成因机理方面复杂多样,且广泛发育于多个地质时期。通过大量文献调研,并结合近年来国内外海绿石分析研究的实例,探究不同时期海绿石在发育特征上的差异性,并探索其成因机理的不同,以期完善海绿石的成因理论,为古地理条件分析提供科学依据。结果表明,不同时期海绿石的赋存形态可以归结为颗粒状、胶结物状和晕边状3大类。根据基质差异,颗粒状海绿石又可分为4类。前寒武纪的海绿石主要形成于石英和钾长石基质中,因而K₂O含量较高,成熟度较高,可以用假形置换成因理论进行解释;显生宙的海绿石主要形成于粪球粒及生物碎屑基质,其钾组分主要来源于海水,K₂O含量不稳定,其成因机理与K₂O和Fe₂O₃的含量密切相关,用层状晶格理论与颗粒绿化理论进行解释更加合理。对不同时期海绿石发育的离子来源和沉积条件分析表明,充足的Fe、K、Al、Si和Mg等阳离子来源及铁氧化还原界面附近环境为海绿石形成的有利条件。

关键词:成因机理;成熟度;赋存形态;沉积环境;海绿石

中图分类号:TE121.3 文献标识码:A

Characteristic differences of glauconite formed in different geologic periods and related genetic analysis

Zhang Qin^{1,2}, Zhou Chen³, Tian Hanyun¹, Wang Kai¹, Song Zeping¹, Dong Qishi¹

[1. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
3. Shengli Oil Production Plant of Shengli Oilfield Branch, SINOPEC, Dongying, Shandong 257000, China]

Abstract: Glauconite with significance of indicating facies is complex and diverse in occurrence, composition and genetic mechanism, and widely developed in different geologic periods. The differences in respects of characteristics and genetic mechanism of glauconite developed in various geologic periods are investigated based on a review of previous researches from a large number of related case studies worldwide, with a view to improving the genetic theory of glauconite and providing a scientific basis for paleogeographic analysis. The results show that the occurrence of glauconite formed in different periods can be classified into three groups, that is the granular, cemented and halo edged groups. The granular group in turn can be subdivided into four types in terms of substrate. The Precambrian glauconite is mainly developed in substrate of quartz and K-feldspar, featuring high content of K₂O and high maturity, which can be interpreted via pseudo-shape replacement theory in genetic mechanism. The Phanerozoic glauconite is preferably developed in initial substrate containing fecal spherulite and bioclastic materials, featuring unstable K₂O content as its potassium component mainly derived from seawater, and its genetic mechanism is closely related to contents of K₂O and Fe₂O₃, to which layer lattice theory and granular glauconization theory are more appropriate for interpretation. An integrated analysis of sedimentary environments and ion sources of glauconite in the various geologic periods, indicates that areas adjacent to Fe-redox contact surfaces with sufficient supply of cations such as Fe, K, Al, Si and Mg are favorable for the formation of glauconite.

Key words: genetic mechanism, maturity, occurrence, sedimentary environment, glauconite

收稿日期:2021-01-10;修订日期:2021-08-31。

第一作者简介:张琴(1973—),女,副教授、硕士生导师,沉积学及储层地质学。E-mail:zhangqin@cup.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41872134)。

引用格式:张琴,周琛,田寒云,等. 不同地质时期海绿石发育特征差异及成因[J]. 石油与天然气地质,2022,43(1):186-195,240. DOI:10. 11743/ogg20220115.
Zhang Qin, Zhou Chen, Tian Hanyun, et al. Characteristic differences of glauconite formed in different geologic periods and related genetic analysis [J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(1): 186-195, 240. DOI: 10. 11743/ogg20220115.

总体上海绿石被认为是一类富钾、富铁、含水的二八面体云母类矿物,从前寒武纪到第四纪均有发育^[1-2],在地质历史时期海绿石的出现主要呈现两个峰期,即早古生代和晚中生代^[3]。砂岩、页岩、泥岩和碳酸盐岩中均有发育^[2-6],现代海绿石在较深的陆棚和斜坡区出现,经常被用来推断解释古代含海绿石沉积层序的沉积环境^[2]。然而,古代海绿石在浅海陆棚、陆架斜坡、潮坪、深海、泻湖、台地、三角洲和湖泊等多种沉积环境中都有发育^[7-8],且在海绿石发育的过程中往往经历了不同程度的海侵^[1,9]。海绿石在显微镜下呈现出多种形态^[10-11],这与海绿石自身的形成环境和成因有关^[10]。目前,海绿石按照成因机制可分为“原生”和“次生”两类,只有原生的海绿石具有指相作用^[11-12]。前人对不同地区海绿石的研究也提出了多种海绿石的成因机理^[1,2,7,10,12-13],至今还无统一的形成模式。而对海绿石成因的研究主要是通过实验室化学成分定量分析,确定海绿石的化学式,利用海绿石的层间离子置换关系以及不同氧化物之间的相关性,再结合宏观上的沉积环境进行具体的成因判断。综上所述,海绿石的赋存形态复杂多样,没有统一的化学式,其成熟度和形成机理也不一样,而海绿石在不同地质历史时期的发育特征包括赋存形态和成分方面的差异性及其对应的成因机理很少有文献提及,有个别学者试图将海绿石成分与沉积环境联系起来^[6-8],也有人对影响海绿石成分的因素进行了一些初步的探讨^[3,6,8,13],但是还缺乏系统研究。

前期对华北地区青白口系砂岩与粉砂岩中的海绿石和奥连特盆地白垩系砂岩中发育的海绿石样品进行研究时发现,这两个地区分别发育在前寒武纪和显生宙的海绿石在赋存形态、化学组成和成因机理方面均存在差异。随后对分别发育于前寒武纪和显生宙的海绿石相关文献进行了大量系统调研与整理,发现这两个时期发育的海绿石在各种特征方面也存在明显的差异。因此,本文主要对发育于前寒武纪及显生宙的海绿石相关文献进行整理与分析,并结合前期对华北地区青白口系海绿石和奥连特盆地白垩系海绿石的大量薄片鉴定、电子探针、扫描电镜、微量元素等实验结果,进行赋存形态、成分组成、成熟度等方面的研究,对不同时期和不同地区海绿石的赋存形态、化学组成及其与成熟度的关系进行对比分析,并从海绿石的形成环

境、离子来源和形成条件等方面进行海绿石成因机理的探讨,以期完善海绿石的成因理论,探究海绿石的环境指相意义。

1 不同时期、不同地区海绿石的赋存形态

显微镜下观察不同时期的海绿石发现,海绿石粒度从几十微米到几百微米,颜色以深绿色为主,浅绿色、淡黄绿色次之。正交偏光下,海绿石往往以微晶质集合体存在,微晶呈不同色调且各自消光,呈集合消光特征。海绿石形态差异较大,多为颗粒状和团粒状以及不规则的胶结物状(表1)。前人在研究中对海绿石的形态特征描述多样,同一形态可能会对对应多个名称。张琴等(2016)综合考虑海绿石与成因的联系,并根据大量的研究实例,将海绿石的形态分为7类,分别为颗粒状、晕边状、碎屑假象状、胶结物或胶体状、色素侵染状、内膜状、包壳状或薄膜状,其中内膜状、包壳状或薄膜状为原地海绿石的标志,碎屑假象状为原地和准原地海绿石的标志^[10]。通常在对某个地区的海绿石进行研究时会在镜下观察到多种形态的海绿石,但是在对海绿石的形态研究中若只是依据形态分类会过于繁杂,因而前人在研究时倾向于将海绿石形态结合其他特征分为两到三类进行分析,如结合形成海绿石的不同基质、海绿石发育过程中搬运位置不同、海绿石不同的成熟度或发育海绿石的不同岩性对海绿石进行分类研究^[6,8,12-13]。

总结前人的研究发现,海绿石的形态大体可以归结为3种类型。

1) 颗粒状海绿石,为比较常见的形态。又可细分为两类,一种是碎屑颗粒状,是由原来的海绿石集合体经过搬运、打碎、磨蚀而形成的,具有一定的磨圆度,如奥连特盆地白垩系发育很多碎屑颗粒状海绿石(图1a);另一种为交代颗粒状海绿石,是由早期的颗粒经过交代而成的,海绿石的粒径、形态在很大程度上受控于基质矿物的形态^[1],因而进一步可以依据基质类型分为石英型(图1b)、长石型(图1c)、粪球粒型(图1d)、生物碎屑型(图1e)、云母型(图1f)及基质彻底改变型(图1g)。其中,基质彻底改变型即原始基质类型被彻底改变,很难将其与任何原基质相关联,其原始基质可

表 1 不同时期、不同地区海绿石赋存形态

Table 1 Occurrence of glauconites formed in diverse geologic periods and regions

发育时期	发育地点及地层	赋存形态	发育基质
第四纪	中国东海 ^[14]	颗粒状	黑云母、有孔虫
新近纪	珠江口盆地白云凹陷珠江组 ^[11]	颗粒状、胶结物	粪球粒、有孔虫
	北海盆地 Veldhoven 组 ^[15]	颗粒状	有孔虫
古近纪	南极洲韦德尔海西北部 Georgiev 组 ^[6]	颗粒状	粪球粒
	埃及卢克索地区 Dakhla 组 ^[16]	颗粒状	粪球粒、有孔虫
白垩纪	印度考维盆地 Ipatovo 组 ^[17]	颗粒状、胶结物	粪球粒
	厄瓜多尔奥连特盆地 Napo 组 ^[18]	颗粒状、胶结物	粪球粒
	藏西南札达县嘎组 ^[3]	颗粒状、团粒、胶结物	粪球粒
	乌克兰阿尔比卡 Burim 组 ^[19]	颗粒状	粪球粒、有孔虫
侏罗纪	俄罗斯西西伯利亚盆地 Georgiev 组 ^[12]	晕边状	粘土、钙质
晚石炭世—早二叠世	内蒙古西乌珠穆沁旗阿木山组 ^[20]	颗粒状	粪球粒
奥陶纪	吉林大阳盆地区冶里组 ^[21]	颗粒状、团粒状	生物碎屑
寒武纪	徐州大北望剖面馒头组、毛庄组 ^[5]	颗粒状	粪球粒、有孔虫
新元古代	天津蓟县青白口系景儿峪组、长龙山组	颗粒状、胶结物	石英、长石质
	北京昌平龙山地区青白口系长龙山组	颗粒状、胶结物	石英、长石质
中元古代	天津蓟县蓟县系铁岭组 ^[4]	胶体状(薄膜状)	叠层石
	印度恰蒂斯加尔盆地巴鲁科纳 Bhalukona 组 ^[22]	颗粒状、胶结物	石英、长石质
	印度中部温德汗盆地凯穆尔组 ^[8]	颗粒状	石英、长石质
古元古代	华北克拉通南部熊耳群马家河组 ^[9]	颗粒状	黑云母

能为石英或长石或其他基质。

2)胶结物或胶体状海绿石,此种类型也较为常见。海绿石可发育于颗粒间的孔隙中(图 1h)、叠层石的柱间微孔中(图 1i)、石英次生加大边内外呈膜状(图 1j)或沿着长石和石英等基质的裂隙生长呈裂缝充填状海绿石(图 1k)。碎屑颗粒状海绿石被搬运之前也应该归为胶体状海绿石。

3)晕边状海绿石(图 1l),指早期颗粒状海绿石外部又包裹一圈薄的浅色海绿石外壳。这种海绿石晕边和内核分属于不同的成熟度阶段,指示了两个期次的海绿石化作用,因而是准原地海绿石的重要标志^[10]。

目前发现的前寒武纪呈颗粒形态的海绿石大部分发育在砂岩中,钾长石是其发育的最好基质,因而多为长石型颗粒状海绿石^[8,17,22],而显生宙海绿石存在多种基质,但是粪球粒或生物碎屑型为显生宙发育最多的海绿石^[2-3,23]。另外在奥连特盆地白垩系发育较多的碎屑颗粒状海绿石。胶体状与胶结物状赋存形态在前寒武纪和显生宙的海绿石中均广泛发育^[4,22]。

2 不同时期海绿石化学组成和成熟度差异

2.1 海绿石化学特征

对不同时期、不同地区海绿石的电子探针实验分

析统计结果表明(表 2),海绿石的化学组成以 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, K₂O 和 MgO 5 种氧化物为主,另有少量 NaO, CaO 和 MnO 等,但由于含量太少,各种样品中差异不大,在表 2 中省略。海绿石中 TFe₂O₃, Al₂O₃, K₂O 和 MgO 的含量随地质时代的变化而变化^[2],从表中的数据可以看出,所有氧化物中 SiO₂ 的含量最高,这是由于海绿石是一种 2:1 层型的硅酸盐矿物,矿物结构的四面体主要由 Si-O 构成^[2];表中 SiO₂ 含量在各个时期均比较稳定,现代海绿石中 SiO₂ 含量相对较低,只有 44.65 %。前寒武纪、显生宙海绿石中 MgO 的含量相差 不大,但相较而言,现代海绿石中 MgO 含量(5.08 %)较低。前寒武纪海绿石中 K₂O 含量为 6.65 %~10.59 %,普遍较高,而显生宙 K₂O 的含量为 4.30 %~8.83 %,其含量值范围变化较大,但均高于现代海绿石样品中 K₂O 的含量(3.28 %)。从表中的数据发现,显生宙海绿石中 TFe₂O₃ 含量为 7.98 %~30.75 %,含量值范围较大,但总体上均高于前寒武纪的海绿石样品中 TFe₂O₃ 的含量(4.50 %~11.82 %); Al₂O₃ 的含量与 Fe₂O₃ 呈负相关的分布特征。从各种氧化物含量的分布图(图 2)也可以直观看出,显生宙海绿石样品具有高 Fe₂O₃ 低 Al₂O₃ 的特点,而前寒武纪海绿石样品具有高 Al₂O₃ 低 Fe₂O₃ 的特点,因而两个不同时期海绿石的化学组成差异显著。

基于海绿石每个结构单元中含有的 O₁₀(OH)₂,对

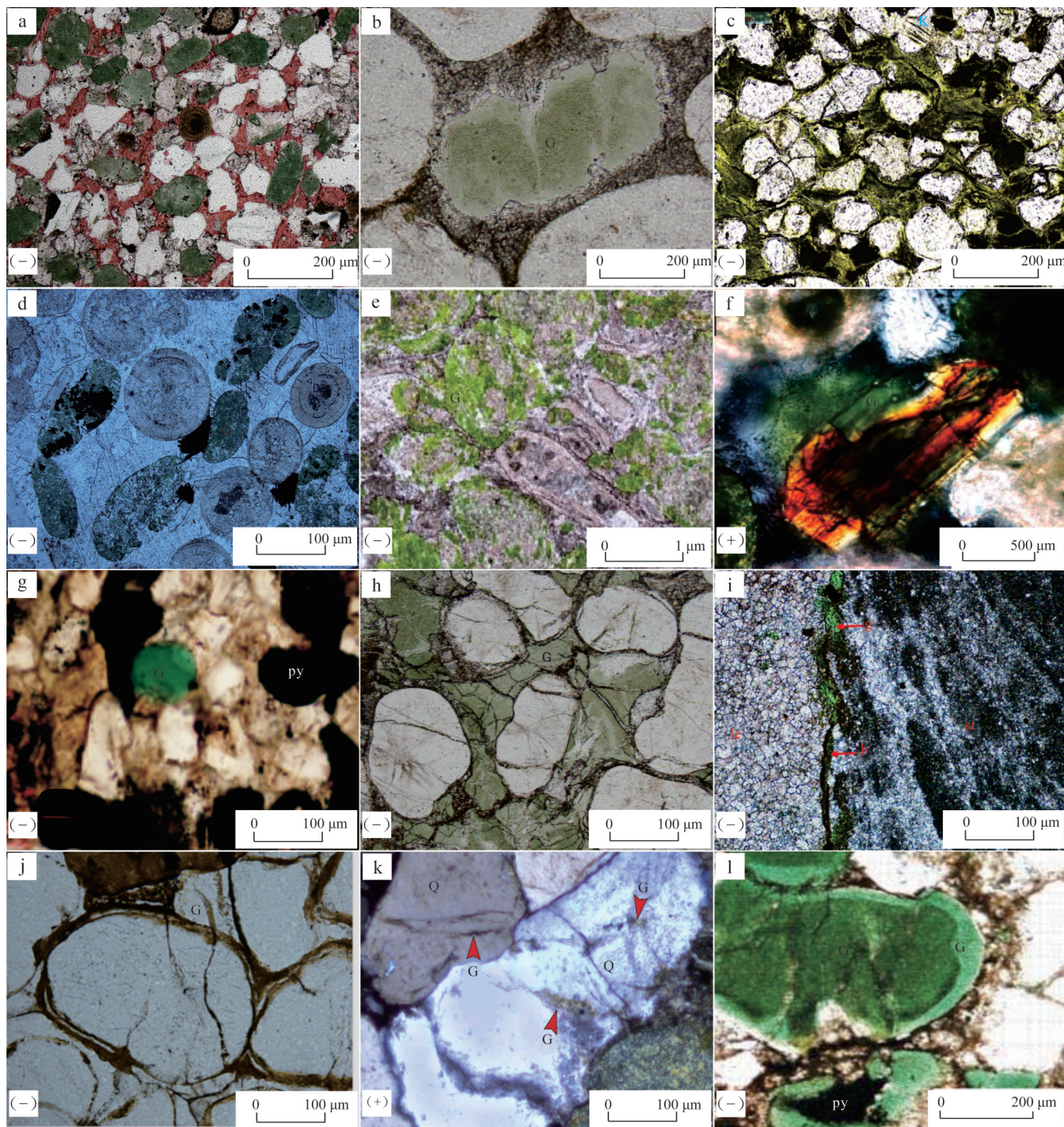


图1 不同时期、不同地区海绿石形态特征(普通薄片照片)

Fig. 1 Micrographs showing the occurrence of glauconites formed in diverse geological ages and regions

a. 碎屑颗粒状海绿石, 奥连特盆地, 白垩系 Napo 组; b. 石型颗粒状海绿石, 天津蓟县, 青白口系景儿峪组; c. 长石型颗粒状海绿石^[8], Vindhyan 盆地 Kaimur 组; d. 粪球粒颗粒状海绿石, 山东泰安寒武系; e. 生物碎屑型颗粒状海绿石^[5], 徐州大北望剖面寒武系馒头组; f. 云母型颗粒状海绿石^[10], 北京昌平龙山青白口系长龙山组; g. 基质彻底改变型颗粒状海绿石^[9], 华北克拉通南部, 古元古界熊耳群马家河组; h. 胶结物状海绿石, 天津蓟县青白口系长龙山组; i. 胶体状海绿石^[4], 天津蓟县蓟县系铁岭组; j. 胶结物状海绿石, 沿石英加大边内外膜状分布, 北京昌平龙山青白口系长龙山组; k. 裂缝充填状海绿石^[22], Chhattisgarh 盆地 Bhalukona 组; l. 晕边状海绿石^[12], 西西伯利亚盆地侏罗系 Georgiev 组

海绿石的化学结构式进行了计算, 海绿石中同时存在 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} , 但由于电子探针实验难以区分 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} , 且 Fe^{3+} 是海绿石中 Fe 的主要存在方式^[9,22], 因而可近似

将 TFe 看作 Fe^{3+} 进行海绿石晶体化学式计算^[3]。从不同时期海绿石八面体中 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 交会图(图3)可以看出, 显生宙与前寒武纪海绿石处于图中不同的区间, 即

表2 不同时期、不同地区海绿石氧化物含量范围

Table 2 Oxide content range of glauconites formed in diverse geologic periods and regions

发育时期	发育地点	主要氧化物含量/%				
		K ₂ O	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
第四纪(现代)	中国东海 ^[14]	3.28	23.82	4.95	5.08	44.65
新近纪	珠江口盆地白云凹陷 ^[11]	4.30~6.80	7.98~15.68	11.13~21.10	2.61~4.39	47.40~55.88
古近纪	南极洲韦德尔海西北 ^[6]	6.41~7.86	24.31~29.69	2.33~4.68	—	—
白垩纪	印度考维盆地 ^[17]	5.05~7.49	16.56~30.75	4.47~6.03	2.46~5.88	46.73~55.25
	奥连特盆地 ^[18]	6.10~10.20	19.80~28.00	12.20~21.70	2.80~4.80	41.50~52.00
	藏西南札达县 ^[3]	6.93~8.30	14.80~24.80	8.47~13.91	3.76~4.72	48.15~56.10
侏罗纪	俄罗斯西西伯利亚盆地 ^[12]	6.21~8.36	16.51~29.71	6.76~12.82	3.64~4.18	47.75~53.76
奥陶纪	吉林大阳岔地区 ^[21]	5.81~7.71	14.69~18.97	10.71~13.40	3.50~5.36	48.36~52.16
寒武纪	徐州大北望剖面 ^[5]	6.50~8.83	8.75~30.47	4.84~20.05	3.59~5.49	48.39~54.19
新元古代	天津蓟县	8.05~8.15	9.61~9.76	23.81~24.10	3.05	52.99~53.91
中元古代	天津蓟县 ^[4]	7.70~10.59	1.30~6.75	15.57~24.60	3.73~6.20	54.66~57.28
	印度恰蒂斯加尔盆地 ^[22]	7.30~9.20	8.94~11.89	15.60~23.88	2.65~5.00	46.70~56.87
	印度中部温德汗盆地 ^[8]	6.65~8.27	4.50~9.60	15.98~27.70	2.18~3.85	46.42~57.14
古元古代	华北克拉通南部 ^[9]	7.81~9.27	6.04~11.82	13.08~21.60	4.24~5.41	54.87~55.97

注:“—”表示未检测出。

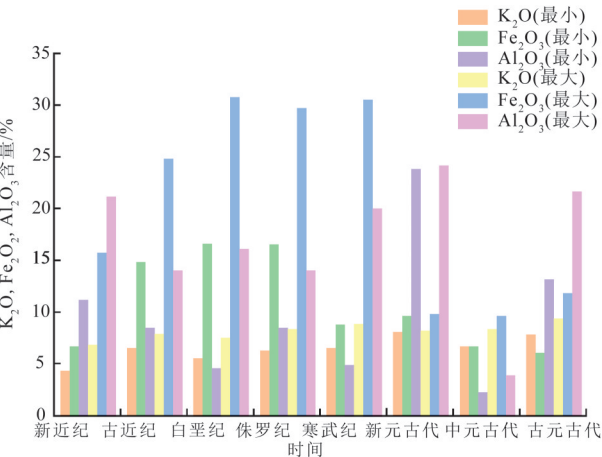


图2 不同时期海绿石K₂O、Fe₂O₃、Al₂O₃含量分布

Fig. 2 Contents of K₂O, Fe₂O₃ and Al₂O₃ of glauconites formed in diverse geologic periods

显生宙海绿石八面体阳离子部分表现 Al³⁺ 含量较低、Fe³⁺ 含量较高的特征,前寒武纪的海绿石样品表现出 Al³⁺ 含量较低、Fe³⁺ 含量较高的特征,而各个时期的样品中均呈现出八面体中 Al³⁺ 与 TFe 呈现明显的负相关关系。这一现象反映了在成熟过程中海绿石中的 Fe 与 Al 组分可能发生了相互取代^[5,8-9,11,17,24]。

2.2 海绿石成熟度特征

前人研究表明,不同成熟度的海绿石会表现出不同的微观形态以及不同的晶体结构^[1,25]。初生海绿石为不定形的细小颗粒(图4a)^[10],在低成熟阶段小颗粒相互依附形成毛虫状(图4b),较成熟的海绿石则会呈

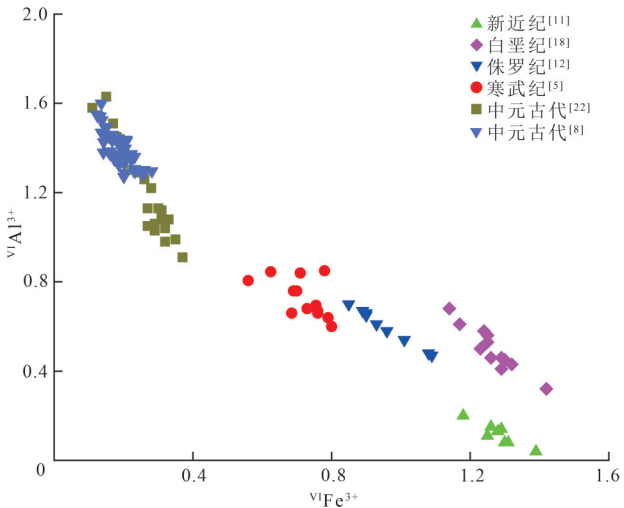


图3 不同时期海绿石八面体Fe-Al含量交会图

Fig. 3 Cross correlation showing the Fe and Al content of glauconites formed in diverse geologic periods

现片状(图4c),到演化程度更高的高成熟度海绿石会形成片状集合的花簇状形态(图4d)。

海绿石中 K₂O 含量是分析其成熟度的重要指标。根据 K₂O 含量可以分为初生的海绿石(<4%)、低成熟的海绿石(4%~6%)、成熟的海绿石(6%~8%)和高成熟的海绿石(>8%)^[1,27]。其中古元古代海绿石中 K₂O 含量为 7.81%~9.27%(表2),其绝大多数样品中 K₂O 含量高于 8%,是高成熟的海绿石(表3);中元古代 3 个地区样品 K₂O 含量变化范围较大(表2),但也都是成熟-高成熟度的海绿石;新元古代样品数量较少,但总的看来前寒武纪海绿石演化程度均较高,为成

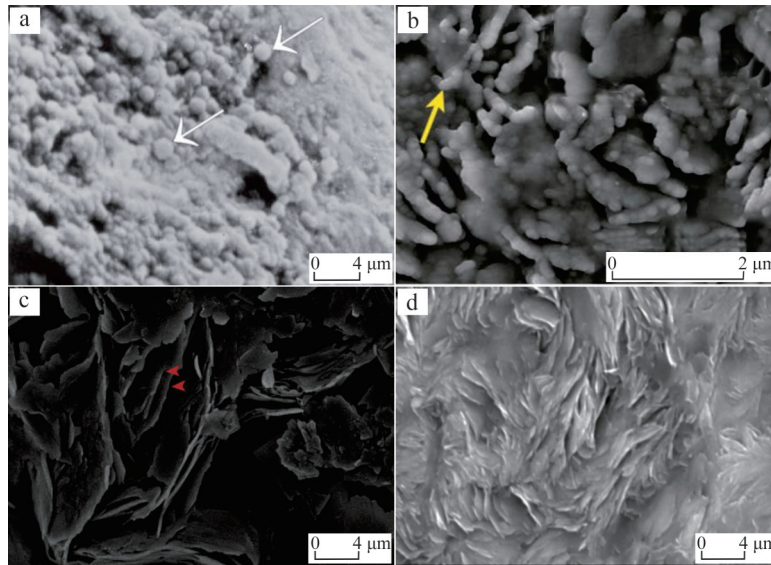


图 4 不同成熟度海绿石颗粒表面形态特征(扫描电镜照片)

Fig. 4 Morphology of glauconite particles of diverse maturity (micrographs from SEM)

a. 初生海绿石的细小无定形颗粒状结构^[10]; b. 低成熟海绿石的毛虫状结构^[6]; c. 成熟海绿石的片状结构^[26]; d. 高成熟海绿石的花簇状结构^[3]

熟-高成熟度的海绿石,如天津蓟县青白口系海绿石的 K_2O 含量为 8.05 %~8.15 %,为高成熟的海绿石^[21],印度温德汗盆地凯穆尔组海绿石样品中, K_2O 含量最低也大于 6 %,属于成熟-高成熟的海绿石^[8]。显生宙海绿石的成熟度为低-高成熟(表 3),新近纪及白垩纪样品中海绿石成熟度为低成熟-成熟(表 3),如珠江口盆地白云凹陷珠江组泥岩样品中海绿石的 K_2O 含量为 4.6 %,属低成熟海绿石^[11],印度考维盆地上白垩统晕边状颗粒边缘的 K_2O 含量在 5 %左右,成熟度较低,而颗粒内核的 K_2O 含量为 6 %~7 %,属于成熟的海绿石^[17],其他时期的样品均为成熟-高成熟(表 3)。所以整体来看前寒武纪海绿石样品成熟度更高一些。

前人研究认为,海绿石的颜色也是指示成熟度的重要标志,随着成熟度的升高,海绿石的颜色依次变深,从黄绿色、浅绿色、翠绿色变为墨绿色^[1]。由表 3 中样品成熟度与颜色的对应关系也可以看出,成熟度高的海绿石样品颜色更绿,这是由于八面体配位铁的富集引起了光吸收,导致与海绿石交错的富铁蒙脱石比例逐渐下降^[6]。因而海绿石的成熟度不仅由钾的增加来指示,还由 Fe^{2+}/Fe^{3+} 含量比值的增大来指示,随着其值增大海绿石的颜色加深^[6],例如白垩纪考维盆地样品中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值为 0.02^[17],白垩纪藏西南扎达县嘎姐组 Fe^{2+}/Fe^{3+} 为 0.46^[3],中元古代温德汗盆地凯穆组 Fe^{2+}/Fe^{3+} 为 0.8^[8],海绿石的颜色变化为黄棕色-绿色、

表 3 不同时期、不同地区发育的海绿石成熟度特征

Table 3 Maturity of glauconites formed in diverse geologic periods and regions

发育时期	发育地点	成熟度	颜色
新近纪	珠江口盆地白云凹陷 ^[11]	低成熟-成熟	黄棕色-绿色
古近纪	南极洲韦德尔海西北部 ^[6]	成熟	绿色
白垩纪	印度考维盆地 ^[17]	低成熟-成熟	黄棕色-绿色
	厄瓜多尔奥连特盆地 ^[18]	成熟-高成熟	绿色
	藏西南札达县 ^[3]	成熟-高成熟	绿色
侏罗纪	俄罗斯西西伯利亚盆地 ^[12]	成熟-高成熟	黄棕色-绿色
晚石炭世—早二叠世	内蒙古西乌珠穆沁旗 ^[20]	成熟-高成熟	黄绿色
寒武纪	徐州大北望剖面 ^[5]	成熟-高成熟	黄棕色-绿色
新元古代	天津蓟县	高成熟	绿色
	天津蓟县 ^[4]	成熟-高成熟	绿色-深绿色
中元古代	印度恰蒂斯加尔盆地 ^[22]	成熟-高成熟	绿色-深绿色
	印度中部温德汗盆地 ^[8]	成熟-高成熟	绿色-深绿色
古元古代	华北克拉通南部熊耳群 ^[9]	成熟-高成熟	绿色-深绿色

绿色、绿色-深绿色,相应的海绿石成熟度也由低成熟-成熟变为成熟-高成熟,即 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值变化控制着与海绿石成熟度相关的海绿石颜色的变化,这一点与张晓科等(2017)进行的“海绿石化”模拟研究结论相符^[24]。从颜色上来看不同时期的海绿石也具有差异性,显生宙海绿石颜色主要为黄绿色-绿色,相较于前寒武纪的绿色-深绿色,其颜色较浅。

3 不同时期海绿石沉积环境

目前记录最古老的海绿石产出于古元古代晚期^[9],寒武纪可能是整个古生代形成海绿石的最有利时期,白垩纪可能为中生代海绿石形成的最有利时期^[2-3]。

大部分海绿石发育于陆棚环境(表4),也有极小部分发育于陆架断裂以外的深海沉积环境。深海环境中Fe的可获得性是控制海绿石演化的最重要因素^[28],因而深海碱性海水中Fe的不可利用性可能是该环境中海绿石缺乏的主要原因之一^[2,13],而陆架环境是海绿石形成的有利场所。从不同地质时期来看,前寒武纪海绿石与显生宙海绿石在沉积环境上存在明显不同,前者大多分布在具较高沉积速率的潮间带至潮下带环境中,大多集中形成于浅水环境^[4,14,29],而后者大多分布在具较低沉积速率的中陆棚至上斜坡较深水环境中(表4)。由此推断,在前寒武纪时期,普遍认为的较深水环境的低沉积速率和埋藏作用不是该时期海绿石形成的首要控制因素^[30]。

海绿石常被看作海洋环境低沉积速率的标志,在海绿石发生时期通常对应着海侵时期^[9],而显生宙中钾含量高的原地海绿石更被认为是具有代表意义的凝缩段指相矿物和好的定年对象^[31]。低氧沉积环境有利于海绿石的形成,例如中生代温室气体下浅海缺氧的条件促进了海绿石的形成^[32]。通常在海绿石发育时期对应弱氧化-弱还原环境^[29],但海绿石的存在并不能判定沉积层序的特定体系域,对含海绿石单元的可靠层序地层解释需要结合有关海绿石的更多信息,包括成分、成熟度、演化和成因机制等。

4 不同时期海绿石成因机理

4.1 不同时期海绿石成因理论

自海绿石从地层中被识别出开始,许多学者都对海绿石的成因提出了见解,目前被广泛认可的层状晶格理论^[34]、颗粒绿化理论^[1]、假形置换理论^[17]主要被用

表4 不同时期、不同地区海绿石的沉积环境

Table 4 Sedimentary environment of glauconites formed in diverse geologic periods and regions

发育时期	发育地点	沉积相
新近纪	珠江口盆地白云凹陷 ^[11]	海相
古近纪	印度西库奇 ^[33]	泻湖、陆架
白垩纪	印度考维盆地 ^[17]	滨外陆棚
	埃及 Abu Tartur 地区 ^[30]	滨外陆棚
	厄瓜多尔奥连特盆地	潮坪-滨外陆棚
	藏西南札达县 ^[3]	浅海三角洲
侏罗纪	俄罗斯西西伯利亚盆地 ^[12]	浅海陆相
晚石炭世— 早二叠世	内蒙古西乌珠穆沁旗 ^[20]	台地相
寒武纪	徐州大北望剖面 ^[5]	低能泻湖与滩外斜坡、 临滨
新元古代	天津蓟县	潮坪相
新元古代	昌平龙山	潮坪相
中元古代	天津蓟县 ^[4]	高能浅海相
	印度恰蒂斯加尔盆地	浅海相陆棚
	巴鲁科纳 ^[22]	浅海相陆棚
	印度中部温德汗盆地 ^[8]	陆棚
古元古代	华北克拉通南部熊耳群 ^[9]	高能浅海相

来解释颗粒状海绿石成因^[1,17],溶液理论^[34]与自生淀胶理论^[10]类似,可以用来解释砂岩中胶结物状海绿石的成因^[7]。层状晶格理论认为海绿石在演化过程中不断将Fe和K同时吸收到粘土矿物的层间晶格中,最终形成成熟的海绿石矿物^[34]。颗粒绿化理论认为海绿石是经历了早期的溶蚀作用和晚期的成熟作用的结果^[1,33]。假形置换理论认为海绿石的成熟是孔隙水中K, Si, Fe等元素的进入,使得原始贫钾、贫铁的海绿石发生置换而形成成熟度较高的海绿石^[22],该理论涉及大量陆源物质,如钾长石与石英的溶蚀而形成高 K^+ 和高 Si^{4+} 浓度的孔隙水^[10]。

海绿石矿物中 K_2O 与 TFeO 含量关系表现出3种不同的演化趋势^[2],可以解释不同基质颗粒状海绿石的成因。层状晶格理论成因的海绿石在化学组成上具有 K_2O - TFeO 正相关的特性^[5,8],颗粒绿化理论成因的海绿石具有含量较高且稳定的 TFeO 以及含量持续增加的 K_2O ^[2]。假形置换成因的海绿石具有含量较高且稳定的 TFeO 以及含量持续增加的 K_2O ^[17]。 K_2O 与 TFeO 的协变关系图可以帮助判断海绿石的成因机制^[5,13,17]。

对不同时期海绿石样品做 K_2O 与 TFeO 的协变关系图(图5),可以看出,前寒武纪时期中元古代和古元古代颗粒状海绿石样品(区域I)都具有较高的 K_2O 含量,并且 K_2O 含量变化范围不大,而 TFeO 含量持续增加,可以用假形置换理论解释其成因。寒武纪一新

近纪颗粒状海绿石样品(区域Ⅱ)具有 K_2O - $TFeO$ 正相关的特性,可以用层状晶格理论解释其成因。部分显生宙时期海绿石样品(区域Ⅲ)具有较高的 $TFeO$ 含量,并且 $TFeO$ 含量变化范围不大,而 K_2O 含量持续增加,可以用颗粒绿化理论解释其成因。可以看出显生宙时期颗粒状海绿石成因与前寒武纪时期海绿石的成因有显著差异,前者成因机制主要对应于层状晶格理论和颗粒绿化理论,而后者以假形置换理论成因为主。

海绿石在多种基质中形成,包括粪球粒、生物碎屑、长石、云母和石英等(图1),由于基质的孔隙度和渗透率差异,海绿石中的 Fe 和 K 含量变化很大^[1]。显生宙时期的海绿石基质多为粪球粒与生物碎屑,粪球粒中的孔隙空间比有孔虫等生物的微小孔隙空间大, Fe 和 K 含量更丰富^[2],而前寒武纪时期的海绿石多在云母、长石和石英等非生物成因基质内形成(表1)。因此,笔者认为两个时期海绿石形成的基质的差异以及沉积环境的区别对这两个时期海绿石成因机制的差异有一定影响。

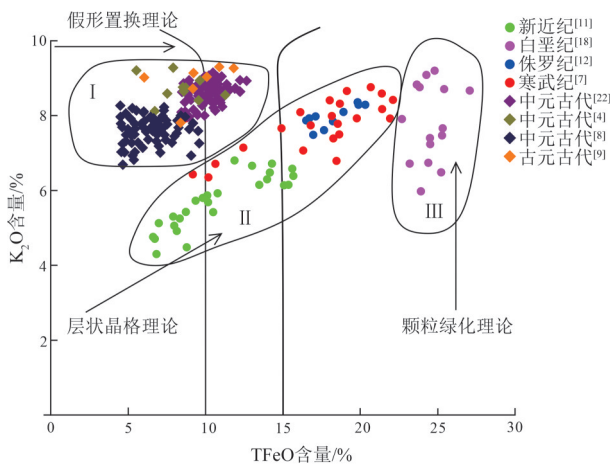


图5 K_2O 与 $TFeO$ 含量协变关系

Fig. 5 The K_2O content vs. $TFeO$ content

(区域Ⅰ为假形置换理论海绿石样品数据点;区域Ⅱ为层状晶格理论海绿石样品数据点;区域Ⅲ为颗粒绿化理论海绿石样品数据点。)

4.2 海绿石化离子来源

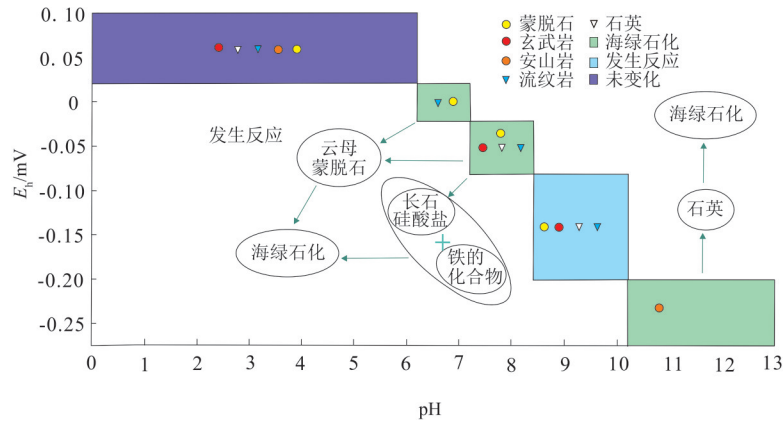
海绿石的形成需要长时间、缓慢的沉积供应速率^[27],以及充足的 Fe , K , Al , Si 和 Mg 等阳离子供应,这些主要阳离子络合物的含量大体上决定了海绿石的形成^[35],不同地质时期海绿石的主要物质成分的来源也有差异。

高硅浓度是形成富铁海绿石前驱体的必要条件^[6],硅组分主要来源于高硅的海水^[2, 5, 14],以及陆源碎屑,如花岗岩、中酸性火山岩后期发生风化^[11],不同时期发育

的海绿石硅的来源没有明显的差异。前寒武纪和显生宙两个时期的 Mg 均主要源于海洋中的 Mg ^[2, 8, 11, 29],也可能受到铁镁矿物的影响^[8],但是前人并未对此做过具体证实。铝组分可能来源于海水或陆源碎屑供给,相比于显生宙海绿石,前寒武纪海绿石离子结构(图3)中具有较多的 Al ,由于八面体 $Fe-Al$ 之间的相互替换关系,这种高铝特征可能与 Fe^{3+} 供应不足有关^[11]。实验表明,海绿石形成所需要的钾浓度高于现代海水中的钾浓度,因而还需要陆源碎屑的供给提供 K ^[32],前寒武纪海绿石中钾组分可能来源于陆源碎屑物质如钾长石的溶解^[8],但是对于缺乏陆源碎屑的沉积环境,可能是由于当时特定的海水条件具有很高的钾浓度,足以满足海绿石形成的需要^[11],而显生宙海绿石中的 K 通常来源于海洋环境^[6, 14, 36]。前寒武纪海绿石形成时期海水高铁含量可能源于这一时期的火山喷发^[32]、热液活动增强^[37]、大陆风化^[38-39],显生宙 Fe 来源可能与大陆风化^[17]、上升流和海底火山的共同作用有关^[2],导致海水中 Fe 含量升高。不同类型海绿石中的 Fe 含量变化也会受基质孔隙度和渗透性的影响^[2]。

4.3 海绿石形成的有利条件

海绿石的形成需要充足的 Fe , K , Al , Si 和 Mg 等阳离子,且 Fe 的可获得性是控制海绿石演化的最重要因素^[30],而 Fe 的活性主要受氧化还原状态的控制^[9],因而海绿石的形成还需要较为严苛的物理化学条件。海绿石的形成需要同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ^[2],在 Fe 氧化还原界面的上下波动有利于海绿石同时获取 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ^[13],海绿石- CO_2 -盐水的氧化还原实验表明^[40],海绿石在氧化条件下会析出一种 Fe^{3+} 的氢氧化物,而还原条件会转化为菱铁矿^[41],侧面证实了 Fe 氧化还原界面附近是海绿石形成的有利环境条件^[13]。同时 pH 值也会对海绿石化反应产生影响,海绿石化模拟实验发现^[41](图6),弱酸性-中性的环境是适宜蒙脱石发生海绿石化的沉积条件;流纹岩中的云母在弱酸性和中性的条件下,较易发生海绿石化;在中性-弱碱性条件下玄武岩和安山岩中的长石等硅酸盐矿物和铁的化合物反应,导致原矿物发生溶解-再沉淀,发生海绿石化反应;而石英在较强碱性条件下才有可能发生海绿石化(图6)。上述实验结果表明,溶液的 pH 值是初始物质发生海绿石化的重要影响因素,但不同的母质发生海绿石化过程所需要的 pH 值不同。综上所述,海绿石化过程对其局部的物理化学条件较为敏感,具有充足的 Fe , K , Al , Si 和 Mg 等阳离子,适合母质矿物发生海绿石化反应的 pH 条件且位于 Fe 氧化还原界面附近的

图6 不同初始物质海绿石化的pH/ E_h 环境^[41]Fig. 6 The pH/ E_h conditions of glauconization in diverse initial substrates

环境是形成海绿石的最有利条件。

5 结论

1)不同时期的海绿石均含有多种赋存形态,主要分为3大类,进一步将颗粒状分为碎屑颗粒状和交代颗粒状,后者根据基质不同进一步分为6类,其中前寒武纪海绿石中钾长石基质的海绿石较为发育,而显生宙海绿石大部分发育于粪球粒及生物碎屑基质中。

2)海绿石的化学成分在不同时期有着较为明显的差别,前寒武纪海绿石富含 Al_2O_3 ,而 Fe_2O_3 的含量低,而显生宙海绿石 Fe_2O_3 含量高, Al_2O_3 的含量相对较低,因而推断其化学成分可能随着时间的推移而演变,不同时期海绿石八面体中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 在含量关系上具有明显的负相关,表明海绿石八面体位置的Al和Fe离子存在相互取代关系。

3)前寒武纪海绿石主要形成于具较高沉积速率的潮间带至浅潮下带环境中,而显生宙海绿石大多形成于具较低沉积速率的中陆棚至上斜坡较深水环境,虽然不同时期的原地海绿石都可以作为海侵的证据,但海绿石的存在并不能用来判定沉积层序的特定体系域。

4)对海绿石的成因机制分析表明,假形置换理论可以解释大多数前寒武纪颗粒状海绿石的成因,而显生宙的交代颗粒状海绿石主要依于层状晶格理论与颗粒绿泥理论进行解释,这与不同时期的海绿石发育所受控的基质特征相对应。能提供充足的Fe、K、Al、Si和Mg等阳离子,适合母质矿物发生海绿石化反应的pH条件且位于Fe氧化还原界面附近是形成海绿石的最有利条件。

5)不同时期、不同类型、不同成因、不同形成环境

的海绿石被陆续发现表明,虽然形成条件对海绿石的发育有种种限制,但在地质历史时期,只要具备利于海绿石形成的条件,海绿石最终都可以形成,因此针对不同地质沉积时期发育的海绿石,需要结合沉积环境和条件分析海绿石的成因机制。

参 考 文 献

- [1] Odin G S, Matter A. De glauconiarumorigine[J]. Sedimentology, 1981, 28: 611-641.
- [2] Banerjee S, Bansal U, Thorat A, et al. A review on paleogeographic implications and temporal variation in glaucony composition[J]. Journal of Palaeogeography, 2016, 5(1): 435-484.
- [3] 李响,蔡元峰,胡修棉,等. 藏西南札达白垩纪Albian期海绿石的矿物学特征及地质意义[J]. 地质论评, 2011, 57(1): 63-72. Li Xiang, Cai Yuanfeng, Hu Xiumian, et al. The mineralogical characteristics of Cretaceous Albianglauconite in Zanda, Southwestern Xizang (Tibet) of China and its geological implications [J]. Geological Review, 2011, 57(1): 63-72.
- [4] 梅冥相,杨锋杰,高金汉,等. 中元古代晚期浅海高能沉积环境中的海绿石:以天津蓟县剖面铁岭组为例[J]. 地学前缘, 2008, 15(4): 146-158. Mei Mingxiang, Yang Fengjie, GaoJinhan, et al. Glauconites formed in the high-energy shallow-marine environment of the late Mesoproterozoic: A case study from Tieling Formation at Jixian section in Tianjin, North China [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(4): 146-158.
- [5] 张涛. 徐州大北望剖面寒武系海绿石成因及地质意义探讨[D]. 北京,中国矿业大学,2018. Zhang Tao. Discussion on the origin and geological significance of Cambrian sea greenstone in Dabeiwang section of Xuzhou [D]. Beijing, China Mining University, 2018.
- [6] Adrián L Q, Escutia C, Antonio S N, et al. Glaucony anthogenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciation [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 376-381.
- [7] 张田,王辰昊. 海绿石成因类型及其对沉积环境的指相分析

- [J]. 科技创新导报, 2017, 14(17): 84-86, 89.
- Zhang Tian, Wang Chenhao. The genetic types of glauconite and the relationship analysis of facies and sedimentary environment [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2017, 14(17): 84-86, 89.
- [8] Mandal S, Banerjee S, Sarkar S, et al. Origin and sequence stratigraphic implications of high-alumina glauconite within the Lower Quartzite, Vindhyan Supergroup [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 112.
- [9] 徐勇航, 赵太平, 陈伟. 华北克拉通南部古元古界熊耳群中海绿石的发现及其地质意义 [J]. 沉积学报, 2010, 28(4): 671-675.
- Xu Yonghang, Zhao Taiping, Chen Wei. The discovery and geological significance of glauconites from the Paleoproterozoic Xiong'er Group in the Southern Part of the North China Craton [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(4): 671-675.
- [10] 张琴, 梅啸寒, 谢寅符, 等. 不同类型海绿石的发育特征及分类体系探讨 [J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(6): 952-963.
- Zhang Qin, Mei Xiaohan, Xie Yinfu, et al. Characteristics of different types of glauconite and their classification systems [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(6): 952-963.
- [11] 王玉龙. 珠江口盆地白云凹陷中新统珠江组海绿石的成因特征 [D]. 成都, 成都理工大学, 2017.
- Wang Yulong. Genetic characteristics of the Miocene Zhujiang Formation glauconite in Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin [D]. Chengdu, Chengdu University of Technology, 2017.
- [12] Sanchez-Navas A, Martin-Algarra A, Eder V, et al. Color, mineralogy and composition of Upper Jurassic West Siberian glauconite useful indicators of Paleoenvironment [J]. Canadian Mineralogist, 2008, 46(5): 1249-1268.
- [13] 汤冬杰, 史晓颖, 马坚白, 等. 中元古代海绿石: 前寒武纪海洋浅化变层深度的潜在指示矿物 [J]. 地学前缘, 2016, 23(6): 219-235.
- Tang Dongjie, Shi Xiaoying, Ma Jianbai, et al. Mesoproterozoic glaucony as a potential mineral proxy for shallow chemocline in the Precambrian ocean [J]. Earth Science Frontier, 2016, 23(6): 219-235.
- [14] 陈丽蓉, 余旭, 时英民, 等. 东海沉积物中海绿石的研究 [J]. 地质科学, 1980, 7(3): 4-16+98-99.
- Chen Lirong, Yu Xu, Shi Yingmin, et al. Study on glauconite in sediments of the East China Sea [J]. Chinese Journal of Geology, 1980, (3): 4-16, 98-99.
- [15] Deckers J, Munsterman D. Middle Miocene depositional evolution of the central Roer Valley Rift System [J]. Geological Journal, 2020, 55(9): 6188-6197.
- [16] Farouk S, Aaskalany M, El-Sorogy A, et al. Maastrichtian-early Paleocene foraminiferal palaeobathymetry and depositional sequences at Gebel El Sharawna, south Luxor, Egypt [J]. Lethaia, 2019: 1-16.
- [17] Banerjee S, Bansal U, Pande K, et al. Compositional variability of glauconites within the Upper Cretaceous Karai Shale Formation, Cauvery Basin, India: Implications for evaluation of stratigraphic condensation [J]. Sedimentary Geology, 2016, 331: 12-29.
- [18] 阳孝法, 谢寅符, 张志伟, 等. 奥连特盆地白垩系海绿石成因类型及沉积地质意义 [J]. 地球科学, 2016, 41(10): 1696-1708.
- Yang Xiaofa, Xie Yinfu, Zhang Zhiwei, et al. Genetic type and sedimentary geological significance of Cretaceous glauconite in Oriente Basin, Ecuador [J]. Earth Science, 2016, 41(10): 1696-1708.
- [19] Sokolskyi T, Guinot G. Elasmobranch (Chondrichthyes) assemblages from the Albion (Lower Cretaceous) of Ukraine [J]. Cretaceous Research, 2021, 117.
- [20] 王俊涛, 张永生, 宋天锐, 等. 内蒙古西乌珠穆沁旗阿木山组海绿石的特征及其沉积环境 [J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(2): 259-266.
- Wang Juntao, Zhang Yongsheng, Song Tianrui, et al. Characteristics and sedimentary environment of authigenic glauconite from limestone of the Amushan Formation in Xi Ujimqin Banner, Inner Mongolia [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2011, 30(2): 259-266.
- [21] 陈瑞君, 范德廉, 王东安, 等. 吉林大阳岔地区小阳桥寒武-奥陶剖面中海绿石矿物学研究 [J]. 地质科学, 1988(1): 68-80.
- Chen Ruijun, Fan Delian, Wang Dong'an, et al. Mineralogy of the glauconites in Cambrian Ordovician section of Xiaoyangqiao in Dayangcha Area, Jilin Province [J]. Chinese Journal of Geology, 1988(1): 68-80.
- [22] Banerjee S, Mondal S, Chakraborty P P, et al. Distinctive compositional characteristics and evolutionary trend of Precambrian glaucony: Example from Bhalukona Formation, Chhattisgarh Basin, India [J]. Precambrian Research, 2015, 270: 33-48.
- [23] 杨天洋, 沈玉林, 张涛, 等. 徐州大北望寒武系徐庄组海绿石成因探讨 [J]. 高校地质学报, 2020, 26(3): 276-285.
- Yang Tianyang, Shen Yulin, Zhang Tao, et al. Investigation of the genesis of glauconite in the Cambrian Xuzhuang Formation in Dabewang, Xuzhou [J]. Geological Journal of China Universities, 2020, 26(3): 276-285.
- [24] 张晓科, 蔡元峰, 白利娟, 等. 蒙脱石向海绿石转变的“海绿石化”模拟研究 [J]. 地质论评, 2017, 63(2): 471-483.
- Zhang Xiaoke, Cai Yuanfeng, Bai Lijuan, et al. The experimental study of mineral transforming from montmorillonite to glauconite [J]. Geological Review, 2017, 63(2): 471-483.
- [25] 苏双青, 传秀云, 马鸿文, 等. 海绿石的矿物学特征及应用研究 [J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(2): 30-35.
- Su Shuangqing, Chuan Xiwen, Ma Hongwen, et al. Mineralogical characteristics of glauconite and its application research [J]. Industrial Minerals & Processing, 2016, 45(2): 30-35.
- [26] Bansal U, Banerjee S, Ruidas D K, et al. Origin and geochemical characterization of the glauconites in the Upper Cretaceous Lameta Formation, Narmada Basin, central India [J]. Journal of Palaeogeography, 2018, 7(2): 3-20.
- [27] Amorosi A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: A tool for provenance research [J]. Sedimentary Geology, 1997, 109: 135-153.