

# 藏西南札达白垩纪海绿石的形成机制及控制因素

李 响

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

**摘 要:** 西藏札达地区夏拉剖面海绿石砂岩之下的地层中含有少量处于不同演化阶段的海绿石物质。为了更好的理解海绿石化过程、查明海绿石的形成机制和控制因素, 本文利用岩相学和扫描电镜 (SEM) 以及电子探针微分析 (EPMA) 等技术, 对其中处于不同演化阶段的海绿石进行了系统的矿物学研究。分析表明, 海绿石呈微晶片状集合体形态, 具明显的交代特征。海绿石化过程主要表现为交代碱性长石或岩屑中的富钾组分, 这种交代反应为溶解-沉淀-重结晶机制控制的界面迁移反应。交代形成的海绿石继承了原矿物或岩屑颗粒的外形, 表明其形成于很弱的水动力学条件。交代过程受沉积物供应速率、母源物质的溶解速率和反应界面附近的氧化还原条件控制。铁铝蛇纹石的大量存在表明当时的环境主要为一种还原环境, 而海绿石则形成于局部的亚氧化 (sub-oxic) 环境中。砂岩中不同演化程度的海绿石都表现出富钾贫铁的特征, 表明交代碱性长石 (或钾长石) 或岩屑中的富钾组分的海绿石化过程不同于前人提出的新生理论和两阶段模式。元素的富集是通过与交代作用同时进行的重结晶作用完成的, 该过程不需要前人提及的后期单独的钾富集的过程, 并区别于交代贫钾矿物的过程。

**关键词:** 海绿石, 矿物学特征, 反应机制, 铁铝蛇纹石, 夏拉剖面, 西藏札达

中图分类号: P571, P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)05-0906-11

## Mechanism and factors controlling the formation of glauconite: Evidence from the Cretaceous glauconite in Zanda, southwestern Tibet

LI Xiang

(Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

**Abstract:** The Cretaceous rocks which contain glauconite at different stages of glauconitization lie under the glauconitic sandstone beds in the Xiala section in southwestern Tibet. To better understand the glauconitization process as well as the mechanism and factors that controlled the formation of glauconite, the authors studied the glauconite at different stages of glauconitization in the Cretaceous rocks of the Xiala section by means of petrographical microscope, Scanning Electron Microscope (SEM), and the Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA). The results show that the glauconite generally occurs as granular aggregates composed of lamellae on the micron scale and has evident characteristics of replacement. The replacement of K in alkali feldspar dominated the interface migration reaction, which was controlled by a coupled dissolution-precipitation process, and a later stage of recrystallization. A long-term low-energy environment was necessary for the newly formed glauconite to retain the shapes of original mineral grains. Three factors were crucial at the initial stages of glauconitization: supply rates of sediment, dissolution rates of the substrate, and the redox condition near the reaction surface. The widespread occurrence of berthierine indicates that reducing condition was prevailed, and that glauconite only developed under local suboxic condition. The relatively high  $K_2O$  content and low  $TFeO$  content of glauconite at

收稿日期: 2013-12-10; 修订日期: 2014-07-11

基金项目: 国家重点基础研究发展项目(2012CB822001); 国家青年科学基金项目(41302033)

作者简介: 李 响 (1983-), 男, 助理研究员, 从事成因矿物学、岩石地球化学研究, E-mail: lixiang\_503@163.com

different stages of glauconitization indicate that the process of glauconitization in the Xiala section could not be explained by the neoformation theory or the two-stage model postulated by previous researchers, because unlike the glauconitization of K-deficient minerals, the process in the Xiala section did not require a second stage of K enrichment.

**Key words:** glauconite; mineralogical characteristics; reaction mechanism; berthierine; Xiala section; Zanda of Tibet

海绿石是以  $\text{Fe}^{3+}$  为主要八面体阳离子、层间富  $\text{K}^+$  的云母类矿物的端员矿物。国际矿物学会云母命名委员会提出海绿石的理论组成为  $\text{K}_{0.8}\text{R}_1^{3+}\text{R}_{0.67}^{2+}\text{Al}_{0.13}\text{Si}_{3.87}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, {}^{\text{VI}}\text{R}^{2+} / ({}^{\text{VI}}\text{R}^{2+} + {}^{\text{VI}}\text{R}^{3+}) \geq 0.15$  和  ${}^{\text{VI}}\text{Al} / ({}^{\text{VI}}\text{Al} + {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}) \leq 0.5$  (Rieder *et al.*, 1999)。化学组成上与其它绿色粘土矿物的区别在于总铁含量比铁伊利石高,比绿磷石含有更高的铝对硅的替代以及高的八面体电荷。与其它铁富集的 7-Å verdine 矿物的区分可以借助 X 射线衍射分析 (XRD), 其 001 衍射峰在 10 Å 附近 (Huggett *et al.*, 2005)。海绿石作为沉积时的自生矿物, 保留了其形成时的物理化学条件、沉积特征以及古海洋条件 (Kazakov, 1983; Stille and Clauer, 1994), 对其研究可以揭示当时的古海洋和古环境信息。另外, 海绿石作为与沉积岩同时形成的高钾层状硅酸岩自生矿物, 其自生性、高的钾含量以及云母型格架 (有利于氩的保存) 等特征使其成为缺乏理想测年对象的沉积岩的首选定年矿物 (李明荣等, 1994)。地质年代表中, 40% 的 2.5 亿年以来的海相地层的绝对年龄都是由海绿石提供的 (Huggett *et al.*, 2005)。

关于海绿石的成因模式, 大都是由沉积学家提出的, 他们更加关注海绿石在地质学中的成因及指相意义, 在沉积结构分析、岩相学观察、形貌学以及成分分析的基础上提出了晶格硅酸盐理论 (lattice silicate theory) (Burst, 1958a, 1958b; Hower, 1961) 和新生理论 (neoformation theory) (Odom, 1976; Odin and Matter, 1981; Odom, 1984)。Clauer 等 (1992)、Stille 和 Clauer (1994) 则基于同位素地球化学研究提出了海绿石演化的两阶段模式 (two-stage glauconitization model), 而 Kelly 和 Webb (1999)、Kelly 等 (2001) 则认为海绿石化作用形成于封闭或等化学的体系, 独立于周围的海水环境, 并认为不需要经过两阶段模式中的第二个阶段。而 Meunier 和 El Alban (2007) 也对包括海绿石在内的绿色的“指相矿物”的成因提出了质疑, 其质疑的原因是这些矿物的成因多样性和矿物形成时间可长达几百万年的

时间尺度。而真正将研究重点放在海绿石生成的矿物学反应机制的工作则相对较少, 有学者提出海绿石形成于对钾长石的假像替代 (Dasgupta *et al.*, 1990), 或交代钾长石的无机反应 (Chaudhuri *et al.*, 1994)。有的学者注意到海绿石化作用之前钾长石就已经部分发生了风化 (Jiménez-Millán and Castro, 2008)。上述成果表明钾长石是一种重要的母源物质。

我国西藏西南部札达县波林地区发育一套含海绿石的白垩纪的碎屑岩。在以往的工作中 (李响等, 2011) 笔者对波林地区夏拉剖面海绿石砂岩和含海绿石灰岩样品进行了系统的分析和研究, 发现砂岩和灰岩中的海绿石均为高演化的海绿石, 并进一步探讨了海绿石砂岩形成所蕴含的地质意义, 而对于海绿石形成的矿物学反应机制和控制因素没有涉及。海绿石砂岩之下的石英砂岩和岩屑砂岩中含有不同演化程度的海绿石, 为研究海绿石化过程提供了天然条件。基于此, 本文拟通过对夏拉剖面下伏砂岩中不同演化程度海绿石的研究, 从矿物形貌、成分、结构及其共生矿物之间的关系等方面入手, 从矿物学反应机制的角度来阐述该地区海绿石的形成过程和控制因素。

## 1 样品采集和分析方法

札达县位于西藏西南部的阿里地区, 该地区发育连续的白垩纪至古近纪海相地层, 构造上属于特提斯-喜马拉雅南沉积亚带 (万晓樵等, 2005)。本次研究的夏拉剖面位于札达县波林乡 (E 79°29′37.7″, N 31°16′16.2″) (图 1)。该剖面自下而上分为嘎姐组和波林夏拉组 (郭铁鹰等, 1991)。嘎姐组以砂页岩为主, 而波林夏拉组则为远洋灰岩沉积。海绿石砂岩层产于嘎姐组的顶部, 厚约 1 m, 海绿石含量 30%~40% (李响等, 2011)。前人对海绿石砂岩层中浮游有孔虫的研究表明, 该海绿石砂岩层中的浮游有孔虫位于 *Rotalipora ticinensis* 化石带, 指示其时代

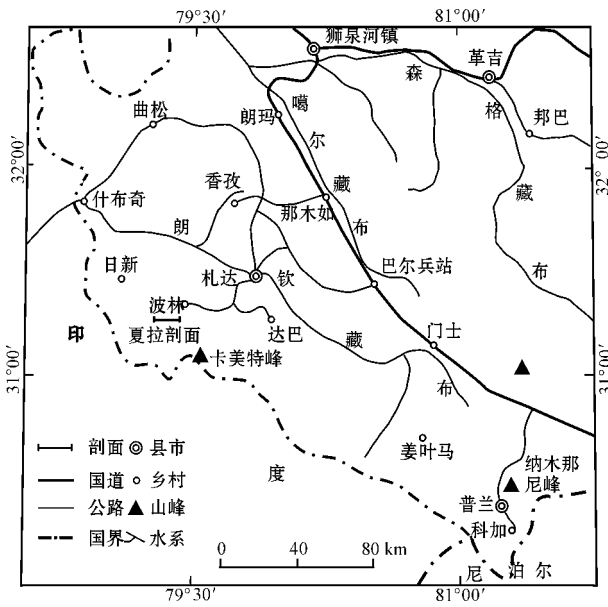


图 1 西藏西南部札达地区的交通示意图以及夏拉剖面的位置<sup>①</sup>

Fig. 1 Traffic map of Zanda area in southwestern Tibet, showing the location of the Xiala section<sup>①</sup>

为 Albian 晚期 (Li *et al.*, 2009)。本次研究的含海绿石的样品采自海绿石砂岩以下的层位,共采集 8 个样品(图 2)。除了 XL25 为火山岩屑砂岩、XL31 为粉砂质页岩外,其余样品均为石英砂岩。

为了查明夏拉剖面海绿石的成因机制和控制因素,对所有样品进行了岩相学观察、扫描电子显微镜 (SEM) 微形貌分析以及电子探针微区成分 (EPMA) 分析。岩相学观察采用的是配备成像系统的尼康 E-CLIPSE LV100POL 偏光显微镜,并对含海绿石的区域做了标注。扫描电镜和电子探针微区分析均在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。矿物的微区形貌观察在日本 JEOL JSM-6490 型扫描电镜上完成,加速电压 20 kV,spotsize 为 50,相应的成分分析由牛津仪器 Oxford INCA X 射线能谱仪 (EDS) 测定,WD 为 10。电子探针矿物微区成分分析和元素面分析使用的是日本 JEOL JXA-8100 型电子探针,工作条件为:加速电压 15 kV,加速电流 20 nA,束斑直径 < 1 μm。所有测试数据都进行了 ZAF

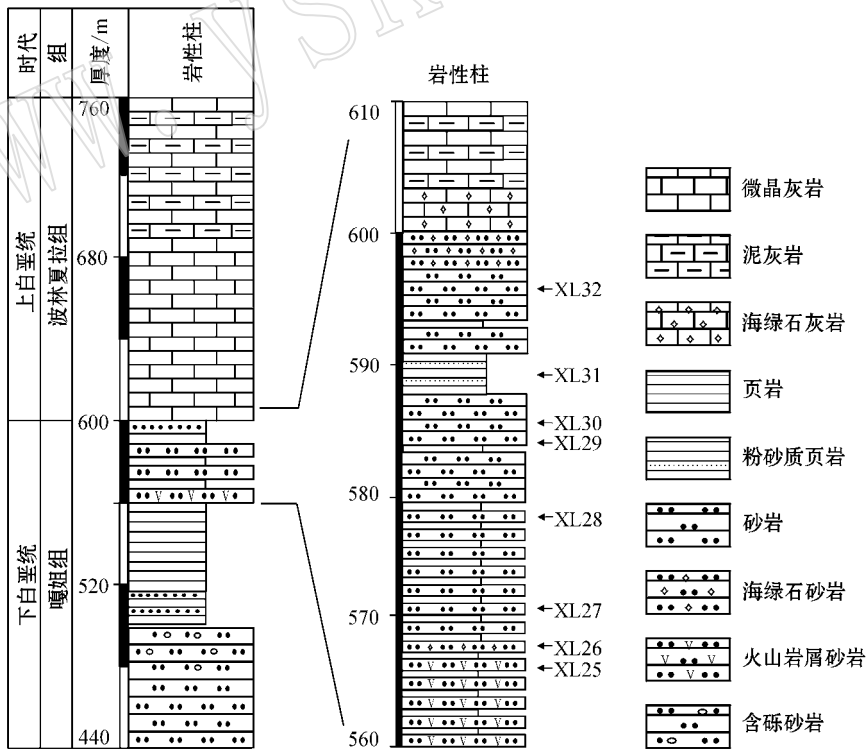


图 2 札达县波林乡夏拉剖面地层和岩性特征以及样品采集位置(修改自李响等 2011)

Fig. 2 Stratigraphy and petrography of the Xiala section in Bolin, Zanda, showing sampling locations (modified after Li Xiang *et al.*, 2011)

① 河北省地质调查院. 2004. 西藏自治区 1:25 万日新幅 (H44C001001)、札达县幅 (H44C001002)、姜叶马幅 (H44C002002) 区域地质调查资料.

处理,主要采用美国标准局的矿物标样,部分元素采用国家标准委员会的标样。

## 2 实验结果

### 2.1 海绿石的形貌学特征

#### 2.1.1 岩相学特征

处于不同演化阶段的海绿石在物理属性和化学组成上存在一定的差别。颜色是海绿石成熟度的标志之一。在海绿石化作用的初始阶段,形成的是淡黄色的海绿石质粘土,随后逐渐变为深绿色和墨绿色的海绿石(Kuzmann *et al.*, 2008; Sánchez-Navas *et al.*, 2008)。随海绿石成熟度的增加,膨胀层含量降低,比重也相应的增加(McRae, 1972)。海绿石化过程还伴随化学成分的变化,主要是K和Fe逐渐进入到海绿石的晶格中,而Al则逐渐从晶格中被释放

出来。Odin和Matter(1981)认为K的含量是其演化的可靠指标,根据海绿石颗粒中K的含量将其演化过程分为4个阶段:初生的(nascent,  $K_2O < 4\%$ ),低演化的(slightly evolved,  $4\% \sim 6\%$ ),演化的(evolved,  $6\% \sim 8\%$ )和高演化的(highly evolved,  $> 8\%$ )。

对海绿石砂岩的研究表明,海绿石砂岩中的海绿石为高演化的海绿石,海绿石颗粒内部没有被交代矿物颗粒的残留(李响等, 2011),无法追溯海绿石化作用的具体过程。石英砂岩和火山岩屑砂岩中的海绿石多为处于不同演化阶段的海绿石,对其进行系统研究可以再现海绿石化作用的具体过程。石英砂岩和火山岩屑砂岩中的海绿石颜色多为淡绿色,粒度在几十个微米,呈零星状散布在其它矿物颗粒之间(图3a)。与海绿石砂岩中的海绿石相比,颜色较浅,粒度也较为细小(李响等, 2011)。海绿石化

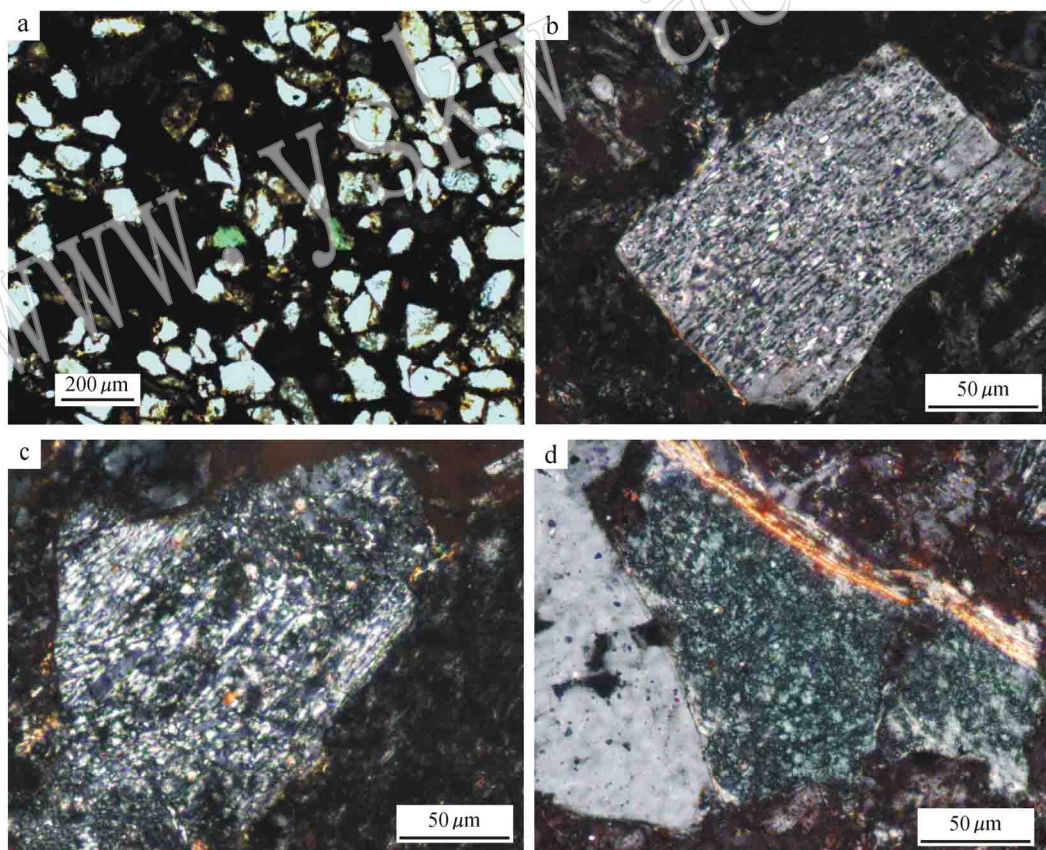


图3 藏西南札达地区夏拉剖面海绿石化过程的显微照片

Fig. 3 Photomicrographs of glauconitization in the Xiala section, Zanda, southwestern Tibet

- a—石英砂岩中零星分布的低演化海绿石(单偏光); b—海绿石沿解理交代长石颗粒,生成绿色的斑点(正交偏光); c—海绿石沿解理交代长石并贯穿解理缝(正交偏光); d—海绿石完全交代长石并保留其外形,内部仅残留一些碎屑(正交偏光)
- a—sporadic less-evolved glauconite in quartz sandstone (plainlight); b—glauconite replacing alkali feldspar along the cleavages as fine green blebs (crossed nicols); c—alkali feldspar completely cut across along the cleavages by the newly formed glauconite (crossed nicols); d—glauconite completely replacing alkali feldspar and inheriting the shape of the replaced feldspar (crossed nicols)

作用主要表现为交代碱性长石或岩屑颗粒中的富钾组分。交代作用始于颗粒边部解理或裂隙发育的地方,逐渐向内部交代(图 3b)。最初在解理或裂缝里面形成孤立的绿色小斑点或不连续的条状物,直至贯通整个解理缝。进一步的交代作用则优先发生在解理与裂隙或溶解孔洞的交叉部位,导致残留的碱性长石呈交错的网状结构(图 3c),形成的海绿石颗粒则保留了原始颗粒的外形(图 3d)。

### 2.1.2 SEM 形貌特征

石英砂岩和岩屑砂岩样品中,低演化的海绿石呈微晶片状结构,但微晶片较海绿石砂岩中的细小,仅  $1\ \mu\text{m}$  左右(图 4a)。碱性长石普遍被海绿石交代。图 4b 为与海绿石相邻的碱性长石颗粒,其发生了钾钠组分的分离,形成了钾和钠在局部的富集,靠近海绿石的部位(亮的部位)富钾,远离海绿石的部位(暗的部位)富钠,同时在长石的表面出现了由溶解作用形成的孔洞。在碱性长石的边部,还可以见到新生成的细小的海绿石片平行颗粒边部排列,并逐层向长石内部生长(图 4c)。无论是长石的交代作用还是岩屑的交代作用,都有大量的溶解孔洞的出现。随交代作用的进行,溶解孔洞逐渐增多,变大,并逐渐联通。这些孔洞作为交代作用过程物质运移的通道,存在于交代作用的整个过程(图 4d、4e、4f)。随碱性长石中的富钾组分完全被交代,仅剩富钠组分呈碎屑状残留(图 4d、4f),而被交代颗粒周围裂隙的存在很好的显示了原来颗粒的外形(图 4e)。在一些溶解孔洞中还会有自生石英的生成(图 4g)。在溶解孔洞和颗粒周围的基质中还可以见到一些铁铝蛇纹石的出现,其核部呈致密团块状,边部呈弯曲的板条状(图 4h)。

### 2.2 海绿石的成分特征

图 5 为石英砂岩中钾长石颗粒的元素面分布图。背散射电子图像显示,钾长石颗粒(右侧)已经发生了海绿石化作用。钾长石的溶解作用最初发生在边部解理部位,逐渐向颗粒的内部进行,在局部已经贯穿了整个解理缝。海绿石则形成于溶解形成的孔隙里面,并沿边部逐渐交代长石颗粒。元素面分布显示,海绿石颗粒较长石颗粒贫 Si、K,富集 Fe、Mg、Al。在海绿石和钾长石的接触部位,K 的元素分布图显示了钾长石的溶解残留物质逐渐被海绿石颗粒包裹。Si 的元素分布则显示海绿石与钾长石呈锯齿状接触,同时在钾长石颗粒周围的基质中有一些细小的石英颗粒。Fe 和 Mg 在整个视域中则表现

出完全相同的分布特征,其在钾长石的溶解部位以及周围的基质中含量较高。Fe 和 Mg 含量高的区域在背散射电子图像中显示为亮的区域,相对于海绿石颗粒显示富 Fe、Mg、Al,贫 Si,不含 K 的特征。在光学显微镜下则对应图 3c、3d 中的浅褐色物质。微区定量分析结果表明其为铁铝蛇纹石(表 1),根据 Brindley(1982)提出的结构式计算得到该铁铝蛇纹石的晶体化学式为  $(\text{Fe}_{1.44}\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{0.07})\text{X}(\text{Si}_{1.34}\text{Al}_{0.66})\text{O}_3(\text{OH})_2$ (Fe 全部视为  $\text{Fe}^{2+}$ )。钾长石颗粒的左下角为岩屑颗粒,其中的浅色部分为富钾组分,深色的板条状物质为钠长石。岩屑颗粒边部开始发生溶解作用,在溶解孔洞以及周围的基质中充填有铁铝蛇纹石。

新生成的海绿石颗粒的元素面分布表明,除局部有一些铁铝蛇纹石外,各元素的分布都很均一。对该海绿石颗粒的元素定量分析显示,  $\text{K}_2\text{O}$  的含量为 6.46%,而 FeO(全铁)的含量仅为 8.76%,其它海绿石颗粒的定量分析也显示了相似的结果(表 1)。SEM 的能谱分析结果也表明,新生成的海绿石具有高的  $\text{K}_2\text{O}$  含量和低的 FeO 含量,成分上明显不同于前人报道的低演化的海绿石(Odin and Matter, 1981; Ireland *et al.*, 1983; Wiewióra *et al.*, 2001)。

## 3 讨论

### 3.1 海绿石形成的矿物学反应机制

岩相学观察和 SEM 分析表明,海绿石化作用主要表现为交代碱性长石和岩屑颗粒中的富钾组分,这和前人观察到的钾长石被交代的过程类似(Berner and Holdren, 1979; Dasgupta *et al.*, 1990; Chaudhuri *et al.*, 1994)。新生成的海绿石片比较细小,仅  $1\ \mu\text{m}$  左右。电子探针元素定量分析表明,新生成的海绿石  $\text{K}_2\text{O}$  含量介于 6.46% ~ 7.36% 之间,而 TFeO 含量则介于 4.10% ~ 8.76% 之间,显示出高钾低铁的特征,SEM 能谱分析也显示了相似的特征(图 4)。

Putni(2002)指出矿物之间的离子交换反应、岩浆后期改造、化学淋滤、变质反应、假象替代等都可以用交代反应来解释,并认为这种交代反应主要受矿物的溶解-沉淀反应机制控制。这一机制也被氧同位素的研究证实(O'Neil, 1977; Cole, 2000; Fiebig and Hoefs, 2002)。他们的研究表明,硅酸盐矿

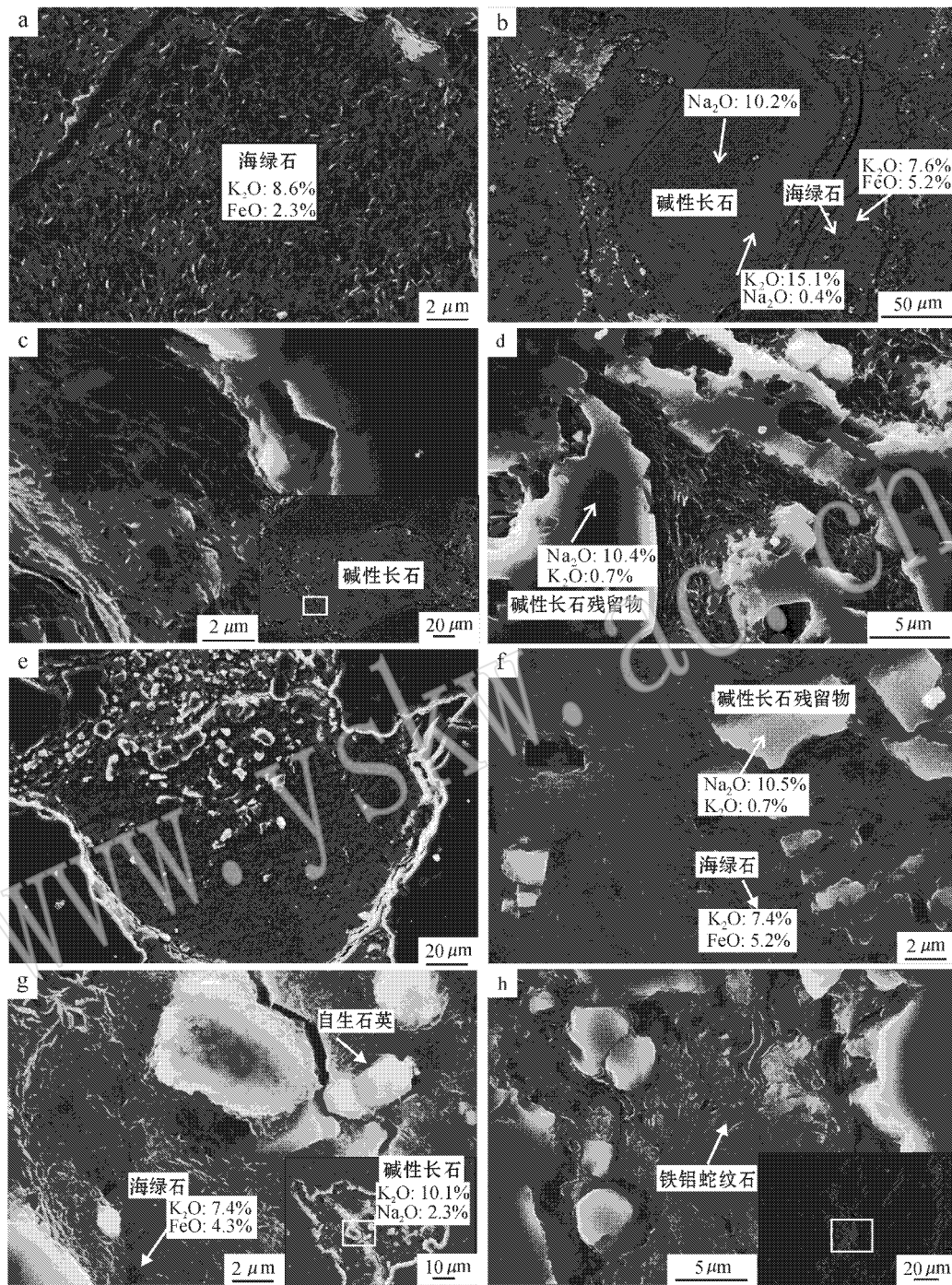


图 4 藏西南札达地区夏拉剖面海绿石的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of glauconite from the Xiala section, Zanda, southwestern Tibet

a—新形成的细小片状海绿石；b—碱性长石颗粒发生钾、钠组分的局部富集，靠近海绿石的部位富钾，并在表面生成溶解孔洞；c—碱性长石被海绿石沿边部交代，右下角为碱性长石颗粒；d—海绿石片平行残留的碱性长石的边部逐层生长；e—碱性长石颗粒基本被完全交代，内部还有少量碎屑残留，周围裂隙的存在很好地显示了被交代矿物的形貌；f—碱性长石被交代后残留的富钠组分；g—碱性长石溶解孔洞中的自生石英，右下角为对应的碱性长石颗粒；h—溶解孔洞中的铁铝蛇纹石，右下角的钾长石对应图 5 中的钾长石；以上元素含量均为 SEM 能谱分析结果

a—a newly formed glauconite aggregate composed of lamellae；b—potassium which was separated from the sodium in the alkali feldspar grain and migrated towards the adjacent glauconite. The light gray part is enriched in potassium, and the dark gray part enriched in sodium；c—alkali feldspar grain that has been replaced along its margin. The light gray part is enriched in potassium, and the dark gray part enriched in sodium；d—the crystal growth of lamellae in the form of layers that are parallel to each other along the margin of the alkali feldspar grain；e—alkali feldspar that was almost completely replaced by glauconite, leaving just scarce remnants of the feldspar；f—almost pure sodium feldspar left after the alkali feldspar grain was replaced by glauconite；g—authigenic quartz that formed in the dissolution micropores. The image in the lower right shows a whole dissolution micropore；h—dissolution micropores filled with berthierite. The potassium feldspar grain in the image in the lower right corresponds to the grain shown in Fig. 5；

Note: all the element values were obtained by EDS analysis with the SEM

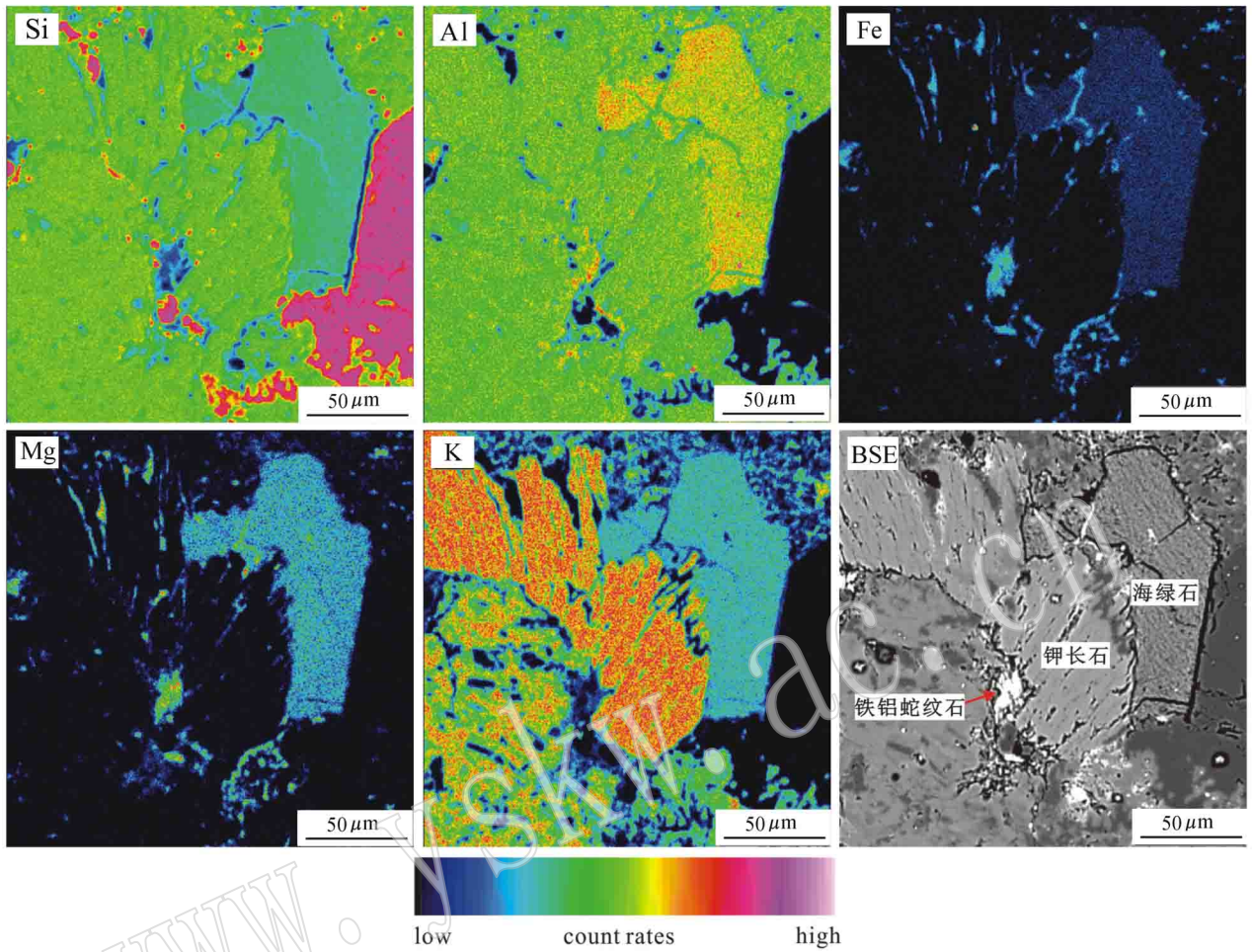


图 5 夏拉剖面砂岩中钾长石颗粒及周围海绿石的元素面分布

Fig. 5 Element distribution maps of potassium feldspar and adjacent glauconite in the quartz sandstone from the Xiala section

表 1 夏拉剖面砂岩中海绿石和铁铝蛇纹石颗粒的 EPMA 分析结果

$w_B/\%$

Table 1 EPMA data for glauconite and berthierine in the sandstone samples from the Xiala section

成分	海绿石					铁铝蛇纹石
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	52.57	50.69	52.86	52.94	52.77	26.75
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.11	0.18	0.04	0.58	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.69	28.63	24.30	28.73	27.44	24.87
FeO	8.76	4.50	8.47	4.10	5.10	34.54
MnO	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02
MgO	3.54	2.47	3.33	2.14	2.68	9.14
CaO	0.55	0.85	0.52	0.62	0.70	0.09
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.09	0.10	0.04	0.11	0.02
K <sub>2</sub> O	6.46	6.85	7.36	7.23	6.57	0.09
总和	96.87	94.21	97.11	96.12	95.95	95.54

注: FeO 为全铁。

物之间的转变(或离子交换)以及硅酸盐与流体之间的反应都会涉及到 Si—O 键(或 Al—O 键)的打开和再结合过程。这个过程必然会伴随母源矿物的溶解和新生物质的沉淀。Jiménez-Millán 和 Castro(2008)

通过对钾长石被海绿石交代过程高分辨透射电镜(HRTEM)的研究,在钾长石溶解孔洞观察到了富含 Si、Al 的胶体状物质。Martín-Algarra 和 Sánchez-Navas(1995)在研究西班牙南部磷酸盐叠层石时也

发现了富 Fe-Al-Si 的胶体的存在,并认为蒙脱石质海绿石粘土是由其结晶形成的。在海绿石化作用的初期,母源物质溶解形成的物质最初可能以胶体的形式在孔隙中形成沉淀,这也被更多的 HRTEM 观察结果所证实(Amouric and Parron 1985; Amouric 1990; Jiménez-Millán *et al.*, 1998)。随后海绿石质物质在适宜的环境中通过成核作用进而结晶生长(Gago-Duport *et al.*, 2000)。虽然在本文中并没有观察到胶体物质的存在,但不可否认这种溶解-沉淀反应机制是广泛存在的。前人晶格硅酸盐理论提及的 2:1 型层状粘土的分解以及新生理论中基质孔隙中的沉淀作用都涉及到母源物质的溶解作用,并在此基础上结晶形成新的海绿石质矿物。Clauer 等(1992)的两阶段模式以及 Kelly 等(2001)的单阶段模式虽然是基于同位素方面的证据,但也认为在初始阶段,海绿石化作用是受海绿石与碎屑粘土之间的溶解-再结晶反应机制控制。

溶解孔洞和裂隙为海绿石的生长提供半封闭的微环境,并作为物质交换的通道存在于交代作用的整个过程。在反应界面即海绿石与被交代颗粒的接触部位附近,无论是反应的初始阶段还是后期阶段(图 5e、5f)新生成的海绿石总是沿接触界面逐层向里平行生长。每层海绿石片最初都是作为海绿石与长石之间的反应界面,随反应的进行逐渐向长石内部迁移。在反应界面附近,溶解形成的胶体物质成核结晶生长,而在远离反应界面的地方,先生成的海绿石发生重结晶以及内部结构的调整。因此,这种矿物之间的交代反应是典型的受溶解-沉淀-重结晶机制控制的界面迁移反应。

电子探针元素定量分析结果表明,海绿石砂岩中高演化海绿石的 TFeO 含量为 20.22%, K<sub>2</sub>O 含量为 7.84%(20 点平均值,李响等 2011),下伏砂岩中新生成的海绿石 K<sub>2</sub>O 含量介于 6.46%~7.36%之间, TFeO 含量介于 4.10%~8.76%之间。新生海绿石中几乎相同且高的 K<sub>2</sub>O 含量以及低的 TFeO 含量,不支持新生理论和两阶段模式中提到的先形成富铁贫钾的物质,然后在后期的演化中逐渐富钾的过程。同时海绿石交代富钾矿物的过程不需要后期单独的富钾过程。在交代作用进行的同时,在远离反应界面的地方先前生成的海绿石质物质发生重结晶作用,交代作用和重结晶作用在不同部位同时进行。

### 3.2 夏拉剖面海绿石化作用的控制因素

对于海绿石化作用初期形成的胶体物质一直以

来都存在不同的认识,诸如 Fe-蒙脱石或含 Fe<sup>3+</sup> 的蒙脱土(Odin and Matter, 1981; Odin and Fullagar, 1988; Wiewióra *et al.*, 2001)粘土质海绿石(Clauer *et al.*, 1992; Stille and Clauer, 1994),含高岭石-蒙脱石的底层物质(Galán *et al.*, 1995),海绿石-蒙脱石混层物质(Giresse *et al.*, 2004)等。Ireland 等(1983)认为海绿石的形成与氧化还原界面附近富含 Fe<sup>3+</sup> 的流体有关。当 Fe<sup>3+</sup> 的过饱和度较低时缓慢沉淀形成海绿石,而当 Fe<sup>3+</sup> 过饱和度比较高时则快速沉淀形成绿脱石。总之,海绿石化作用最初形成的物质是一些富铁贫钾的物质, K<sub>2</sub>O 的含量一般低于 4%(Odin and Matter, 1981; Clauer *et al.*, 1992; Huggett *et al.*, 2005),而 TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量一般都高于 15%(Odin and Matter, 1981; Velde, 1985; Amorosi, 1997)。而笔者的分析结果却表明,砂岩样品中处于不同演化阶段的海绿石其 K<sub>2</sub>O 的含量较高(介于 6.46%~7.36%之间),而 TFeO 含量则明显偏低(介于 4.10%~8.76%之间)。对于初生海绿石物质中高的 K<sub>2</sub>O 含量,笔者认为受控于碱性长石中富钾组分的溶解作用。如在显微镜和扫描电镜下看到的,钾长石和岩屑发生广泛的溶解作用,这造成周围孔隙溶液中高的 K<sup>+</sup> 含量。而此时沉淀的海绿石质物质则作为 K<sup>+</sup> 的储库从周围溶液中吸收 K<sup>+</sup>。Dasgupta 等(1990)也发现交代钾长石形成的海绿石,无论在初始阶段和完全交代阶段,都含有几乎相同且高的 K<sup>+</sup> 含量(层间 K<sup>+</sup> 为 0.66±10%)。

处于不同演化阶段的海绿石,其低的 TFeO 含量可能与铁铝蛇纹石的出现有关。这两种矿物都为含铁矿物,且结构中都同时含有 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>。但二者结构中 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的比例不同,反映了二者形成时的氧化还原条件略有差异。海绿石结构中的铁以 Fe<sup>3+</sup> 为主, Fe<sup>2+</sup> 不足总铁含量的 15%(Huggett *et al.*, 2005; Kuzmann *et al.*, 2008),因此半封闭的亚氧化微环境有利于海绿石的形成(Kelly and Webb, 1999; Kelly *et al.*, 2001; Wigley and Compton, 2007; Jiménez-Millán and Castro, 2008)。而铁铝蛇纹石富含 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> ≥ 4:1(Hornibrook and Longstaffe, 1996),其形成于较海绿石还原的环境。当周围环境中硫化物的影响可以忽略不计时,从热动力学的角度而言,铁铝蛇纹石可以在亚氧化环境中稳定存在(Taylor and Curtis, 1995)。Jiménez-Millán 和 Castro(2008), Sánchez-Navas 等(2008)也发现铁铝蛇纹石和海绿石的同时存在。铁铝蛇纹石



广泛存在于矿物颗粒的溶解孔隙以及基质中,表明当时主体为一种还原的环境,铁主要以  $\text{Fe}^{2+}$  形式进入铁铝蛇纹石的晶格。仅在局部有机质被完全氧化,氧化还原条件变为亚氧化时,海绿石质物质才开始沉淀形成。McCarty 等(2004)注意到同一样品局部已经完全海绿石化,而另一些部位却没有发生变化,并认为这种有利于海绿石形成的微环境是由微生物活动导致的。而钾长石的溶解作用则不受这种氧化还原条件的控制,这也就很好的解释了为什么溶解作用广泛存在,而海绿石化作用却仅发生在局部。碱性长石中的富钾组分的溶解为海绿石的生长提供了大量的  $\text{K}^+$ ,与交代贫钾矿物不同,此时钾的来源不再是控制海绿石形成的限制性因素,母源物质的溶解速率以及氧化还原条件则成为制约海绿石交代作用的关键因素。这两者控制了交代流体或反应界面附近 Si、Al、Mg、K 以及 Fe 的浓度。在还原条件下,溶液中的铁以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在,主要形成铁铝蛇纹石,仅在局部有机质被完全氧化,氧化还原条件趋于亚氧化时,铁才以  $\text{Fe}^{3+}$  形式进入海绿石的晶格。

未演化成熟的海绿石是一种柔软的粘土物质,即使经过几米范围的搬运都会发生塑性变形(Huggett and Gale, 1997)。被交代颗粒的形态被完好的保留表明海绿石形成于很弱的水动力条件下(图 3d、4e)。Kelly 和 Webb(1999)对 Bird Rock 地区沉积物中海绿石的研究发现,海绿石砂岩具有比贫海绿石的泥粒灰岩低的结构和成分成熟度,并认为低的沉积速率和平静海水环境有利于海绿石化作用的进行,有时甚至是决定性的因素。

## 4 结论

(1) 夏拉剖面石英砂岩和岩屑砂岩中的海绿石为处于不同演化阶段的海绿石,海绿石化作用主要表现为交代碱性长石或岩屑中的富钾组分,该过程是受矿物之间的溶解-沉淀-重结晶机制控制的界面迁移反应。

(2) 不同演化程度的海绿石中几乎相同且高的  $\text{K}_2\text{O}$  含量以及低的 TFeO 含量,不支持新生理论和两阶段模式中提到的先形成富铁贫钾的物质,然后在后期的演化中逐渐富钾的过程。在夏拉剖面中,在海绿石化作用的初始阶段新生海绿石质物质就有很高的钾含量,不需要后期单独的钾富集的过程。

(3) 夏拉剖面海绿石中高的  $\text{K}_2\text{O}$  含量与大量钾

长石和岩屑的溶解有关,而低的 TFeO 含量则与当时的氧化还原条件有关。当氧化还原条件趋于弱还原时,Fe 主要以  $\text{Fe}^{2+}$  的形式进入了铁铝蛇纹石的晶格,仅在局部的亚氧化环境中,铁才以  $\text{Fe}^{3+}$  形式进入海绿石的晶格。海绿石很好地保存了被交代颗粒的形貌,表明其形成于很弱的水动力学条件。

## References

- Amouric M. 1990. Matériaux Argileux : Structure, Propriétés et Applications [M]. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, France.
- Amorosi A. 1997. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research [J]. *Sedimentary Geology*, 109 (1~2): 135~153.
- Amouric M and Parron C. 1985. Structure and growth mechanism of glauconite as seen by high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Clays and Clay Minerals*, 33: 473~482.
- Berner R A and Holdren Jr G R. 1979. Mechanism of feldspar weathering—II. Observations of feldspars from soils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (8): 1173~1186.
- Brindley G W. 1982. Chemical compositions of berthierines—A review [J]. *Clays and Clay Minerals*, 30: 153~155.
- Burst J F. 1958a. "Glauconite" pellets: their mineral nature and applications to the stratigraphic interpretation [J]. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 42: 310~327.
- Burst J F. 1958b. Mineralogical heterogeneity in "glauconite" pellets [J]. *American Mineralogist*, 43: 481~497.
- Chaudhuri A K, Chanda S K and Dasgupta S. 1994. Proterozoic glauconitic peloids from South India: their origin and significance [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 64: 765~770.
- Clauer N, Keppens E and Stille P. 1992. Sr isotopic constraints on the process of glauconitization [J]. *Geology*, 20: 133~136.
- Cole D R. 2000. Isotopic exchange in mineral-fluid systems IV. The crystal chemical controls on oxygen isotope exchange rates in carbonate-H<sub>2</sub>O and layer silicate-H<sub>2</sub>O systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 921~933.
- Dasgupta S, Chaudhuri A K and Fukuoka M. 1990. Compositional characteristics of glauconitic alterations of K-feldspar from India and their implications [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 60: 277~281.
- Fiebig J and Hoefs J. 2002. Hydrothermal alteration of biotite and plagioclase as inferred from intragranular oxygen isotope- and cation-distribution patterns [J]. *European Journal of Mineralogy*, 14: 49~60.

- Gago-Duport L, Fernandez-Bastero S, Pimentel F, *et al.* 2000. Glauconite nucleation in silica tubular microstructures from low-temperature solution experiments[ A ]. Journal of Conference Abstracts [ C ]. Oxford : Godtschmidt 2000 , 5 : 418~419.
- Galán E, González I, Mayoral E, *et al.* 1995. Contribution of clay mineralogy to the paleoenvironmental interpretation of Upper Miocene detrital sediments. Southwestern of the Iberian Peninsula [ A ]. Elsen A, Grobet P, Keung M, *et al.* Euroclay '95, Clays and Clay Materials Sciences, Book of Abstracts[ C ]. Belgium : Louvain University.
- Giresse P, Wiewiora A and Grabska D. 2004. Glauconitization processes in the northwestern Mediterranean ( Gulf of Lions ) [ J ]. Clay Minerals , 39 ( 1 ) : 57~73.
- Guo Tiejing, Liang Dingyi, Zhang Yizhi, *et al.* 1991. Ali Geology [ M ]. Wuhan : The China University of Geosciences Press , 1~464 ( in Chinese ).
- Hornibrook E R C and Longstaffe F J. 1996. Berthierine from the Lower Cretaceous Clearwater Formation, Alberta, Canada [ J ]. Clays and Clay Minerals , 44 ( 1 ) : 1~21.
- Hower J. 1961. Some factors concerning the nature and origin of glauconite [ J ]. American Mineralogist , 46 : 313~334.
- Huggett J M and Gale A S. 1997. Petrology and palaeoenvironmental significance of glaucony in the Eocene succession at Whitecliff Bay, Hampshire Basin, U. K. [ J ]. Journal of the Geological Society, London , 154 : 897~912.
- Huggett J M, Richard C S, Cocks L R M, *et al.* 2005. Minerals : Glauconite [ A ]. Selley R C, Cocks L R M and Plimer I R. Encyclopedia of Geology [ C ]. Amsterdam : Elsevier , 542~548.
- Ireland B J, Curtis C D and Whitemen J A. 1983. Compositional variation within some glauconites and illites and implications for their stability and origin [ J ]. Sedimentology , 30 : 769~786.
- Jiménez-Millán J and Castro J M. 2008. K-feldspar alteration to gel material and crystallization of glauconitic peloids with berthierine in Cretaceous marine sediments-sedimentary implications ( Prebetic Zone, Betic Cordillera, SE Spain ) [ J ]. Geological Journal , 43 ( 1 ) : 19~31.
- Jiménez-Millán J, Molin, J M, Nieto F, *et al.* 1998. Glauconite and phosphate peloids in Mesozoic carbonate sediments ( Eastern Subbetic Zone, Betic Cordilleras, SE Spain ) [ J ]. Clay Minerals , 33 ( 4 ) : 547~559.
- Kazakov G A. 1983. Glauconites as indicators for geochemical sediment formation conditions [ J ]. Geochemistry International , 20 : 129~139.
- Kelly J C and Webb J A. 1999. The genesis of glaucony in the Oligo-Miocene Torquay Group, southeastern Australia : petrographic and geochemical evidence [ J ]. Sedimentary Geology , 125 ( 1~2 ) : 99~114.
- Kelly J C, Webb J A and Maas R. 2001. Isotopic constraints on the genesis and age of autochthonous glaucony in the Oligo-Miocene Torquay Group, south-eastern Australia [ J ]. Sedimentology , 48 ( 2 ) : 325~338.
- Kuzmann E, Weiszburg T G, Toth E, *et al.* 2008. Mossbauer characteristics of glauconitisation [ J ]. Hyperfine Interactions , 186 ( 1~3 ) : 1~8.
- Li G, Jiang G, Hu X, *et al.* 2009. New biostratigraphic data from the Cretaceous Bolinxiala Formation in Zanda, southwestern Tibet of China, and their paleogeographic and paleoceanographic implications [ J ]. Cretaceous Research , 30 ( 4 ) : 1 005~1 018.
- Li Mingrong, Wang Songshan and Qiu Ji. 1994. The correlations for the conventional K-Ar and <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar dating of the glauconite [ J ]. Acta Geoscientia Sinica , ( 1~2 ) : 218~223 ( in Chinese with English abstract ).
- Li Xiang, Cai Yuanfeng, Hu Xiumian, *et al.* 2011. The mineralogical characteristics of Cretaceous Albian glauconite in Zanda, southwestern Xizang ( Tibet ) of China and its geological implications [ J ]. Geological Review , 57 ( 1 ) : 63~72 ( in Chinese with English abstract ).
- Martín-Algarra A and Sánchez-Navas A. 1995. Phosphate stromatolites from condensed cephalopod limestones, Upper Jurassic, southern Spain [ J ]. Sedimentology , 42 : 893~919.
- McCarty D K, Drits V A, Sakiyarov B, *et al.* 2004. Heterogeneous mixed-layer clays from the Cretaceous greensand, Isle of Wight, southern England [ J ]. Clays and Clay Minerals , 52 : 552~575.
- McRae S G. 1972. Glauconite [ J ]. Earth-Science Review , 8 : 397~440.
- Meunier A and El Albani A. 2007. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem : a critical review [ J ]. Terra Nova , 19 ( 2 ) : 95~104.
- Odin G S and Fullagar P D. 1988. Geological significance of the glaucony facies [ A ]. Odin G S. Green Marine Clays [ C ]. Developments in Sedimentology , 45. Amsterdam : Elsevier , 227~294.
- Odin G S and Matter A. 1981. De glauconiarum origin [ J ]. Sedimentology , 28 : 611~641.
- Odom I E. 1976. Microstructure, mineralogy and chemistry of Cambrian glauconite pellets and glauconite, central U. S. A. [ J ]. Clays and Clay Minerals , 24 : 232~238.
- Odom I E. 1984. Glauconite and celadonite minerals [ J ]. Reviews in Mineralogy , 13 : 545~572.
- O'Neil J R. 1977. Stable isotopes in Mineralogy [ J ]. Physics and Chemistry of Minerals , 2 : 105~123.
- Putnis A. 2002. Mineral replacement reactions : from macroscopic obser-

- vations to microscopic mechanism[ J ]. *Mineralogical Magazine* , 66 ( 4 ) : 689 ~ 708.
- Rieder M , Cavazzini G , D'yakonov Y S , *et al.* 1999. Nomenclature of the mica[ J ]. *Mineralogical Magazine* , 63 ( 2 ) : 267 ~ 279.
- Sánchez-Navas A , Martín-Algarra A , Eder V , *et al.* 2008. Color , mineralogy and composition of Upper Jurassic West Siberian glauconite : useful indicators of paleoenvironment[ J ]. *The Canadian Mineralogist* , 46 ( 5 ) : 1 249 ~ 1 268.
- Stille P and Clauer N. 1994. The process of glauconitization : chemical and isotopic evidence[ J ]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 117 ( 3 ) : 253 ~ 262.
- Taylor K G and Curtis C D. 1995. Stability and facies association of early diagenetic mineral assemblages-an example from a Jurassic ironstone-mudstone succession , U. K.[ J ]. *Journal of Sedimentary Research* , 65 : 358 ~ 368.
- Velde B. 1985. *Clay minerals : Developments in Sedimentology*[ M ]. Amsterdam : Elsevier.
- Wan Xiaojiao , Li Jinhe , Zhang Shuangzeng , *et al.* 2005. The late Cretaceous-Paleocene planktonic foraminifera from Zanda , western Tibet and their chronostratigraphic implications[ J ]. *Acta Micropalaentologica Sinica* , 22 ( 1 ) : 10 ~ 18 ( in Chinese with English abstract ).
- Wiewióra A , Giresse P , Petit S , *et al.* 2001. A deep-water glauconitization process on the Ivory Coast-Ghana marginal ridge ( ODP site 959 ) : determination of Fe<sup>3+</sup>-rich montmorillonite in green grains [ J ]. *Clays and Clay Minerals* , 49 : 540 ~ 558.
- Wigley R and Compton J S. 2007. Oligocene to Holocene glauconite-phosphorite grains from the Head of the Cape Canyon on the western margin of South Africa[ J ]. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* , 54 ( 11 ~ 13 ) : 1 375 ~ 1 395.

## 附中文参考文献

- 郭铁鹰 , 梁定益 , 张宜智 , 等. 1991. 西藏阿里地质[ M ]. 中国地质大学出版社 , 1 ~ 464.
- 李明荣 , 王松山 , 裘翼. 1994. 海绿石 K-Ar、<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 年代学研究[ J ]. *地球学报* , ( 1 ~ 2 ) : 218 ~ 225.
- 李响 , 蔡元峰 , 胡修棉 , 等. 2011. 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* , 57 ( 01 ) : 63 ~ 72.
- 万晓樵 , 李金和 , 张双增 , 等. 2005. 西藏札达晚白垩世—古新世浮游有孔虫及其时代意义[ J ]. *微体古生物学报* , 22 ( 1 ) : 10 ~ 18.