

海相碳酸盐岩中的铁: 烃源岩古生产力评估的新指标

胡超涌, 潘涵香, 马仲武, 沈尔卜, 颜佳新

中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 准确评估古生产力变化对了解古气候、古海洋演化、探索石油、天然气的形成机制及分布规律十分重要。尽管众多的地球化学指标被用于表征海洋生产力, 但大多指标容易受后期地质作用的改造而导致信息失真, 其应用仅限于第四纪沉积物。在现代海洋研究的基础上, 本文从海水铁制约海洋生产力的生物地球化学原理出发, 提出了碳酸盐中的铁作为古生产力的一个新指标。该指标用于广西来宾蓬莱滩二叠纪瓜德鲁普统一乐平统全球界限附近海相碳酸盐的研究, 发现它与响应生产力变化的 $\delta^{13}\text{C}$ 有相同的变化, 说明海相碳酸盐中的铁可以表征地质历史时期的海洋生产力。

关键词: 海洋生产力; 铁; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; 海相碳酸盐。

中图分类号: P736

文章编号: 1000-2383(2007)06-0755-04

收稿日期: 2007-08-15

Iron Abundance in the Marine Carbonate as a Proxy of the Paleo-Productivity in Hydrocarbon Source Rocks

HU Chao-yong, PAN Han-xiang, MA Zhong-wu, SHEN Er-bu, YAN Jia-xin

Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract The assessment of paleo-productivity is of importance, not only for the understanding of paleoclimate and paleoceanography, but for studies on the genesis and the distribution of petroleum and natural gas. A lot of geochemical proxies have been developed to evaluate the past marine productivity. However, most of them are inclined to diagenetic alteration, with the application being limited in Quaternary sediments. Noticeably, dissolved iron deficiency will prevent phytoplankton growth in the modern oceans, and iron trapped in the lattice of carbonate minerals was not easily affected by the post-depositional processes. This raises the possibility of iron abundance as a proxy of paleo-productivity. Here we present an investigation on iron trapped in the marine carbonate in the Permian boundary between the Guadalupian and the Lopingian, Penglaitan, Laibin, Guangxi. Our data show that iron abundance could be used as a proxy of paleo-productivity, supported by its co-variation with $\delta^{13}\text{C}$ of bulk carbonate which is proposed to relate to the productivity.

Key words: marine productivity; iron; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; marine carbonate.

海洋表层浮游植物通过光合作用, 吸收大气二氧化碳和太阳光, 制造有机物和固定能量。借助于重力下沉或生物作用的逐级传递, 部分光合作用的产物——物质(有机物质)和能量(化学能)埋入海底, 并最终转化为今日世界最为重要的燃料。因而, 海洋生产力变化不但在全球环境变化中发挥重要的影响, 而且对世界天然能源的制造和储存起重要的作用。最近的研究结果表明, 优质烃源岩发育的条件之

一是高的生物生产力(腾格尔等, 2005; 陈践发等, 2006)。

研究海洋生产力, 特别是研究古海洋生产力, 需要借助于地球化学指标。有机碳、活性磷、碳酸钙、生物硅和生源钡的堆积速率, 微体化石的组合特征, 碳酸盐的碳同位素, 有机生物标志物等相继被用于海洋生物生产力的表征(Paytan and Griffith, 2007)。然而, 沉积和成岩作用, 特别是有机物降解和无机物

基金项目: 中国石油化工股份有限公司海相油气勘探前瞻性项目(No. G0800-06-2S-319); 国家自然科学基金重点项目(No. 40531004)。

作者简介: 胡超涌(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事古海洋和古气候研究。E-mail: chyhu@cug.edu.cn

溶解, 70% 以上生产力的信息遗失, 极大地影响古生产力的准确评估. Th、U、Pa、Be 在海水中溶解性的差异, 为现代海洋提供了²³¹Pa/²³⁰Th、¹⁰Be/²³⁰Th、U、Mo 等新型的生产力指标(Henderson, 2002), 但这些指标用于古海洋研究时, 仍然无法避免后期地质作用改造的影响.

浮游生物摄食导致海水表层一些生命元素的浓度降低, 这些元素在海洋中的地球化学循环控制着海洋初级生产力的变化(Morel and Price, 2003). 在海洋表层, 特别是在一些高营养盐(N、Si)的上升流地区, 铁的缺乏严重制约着生物生产力(Martin and Fitzwater, 1988; Corale *et al.*, 1996; Hutchins and Bruland, 1998; Boyd *et al.*, 2000, 2004; Tsuda *et al.*, 2003). 人工加铁试验(Boyd *et al.*, 2007)和天然铁施肥(Blain *et al.*, 2007)研究均证明, 海水铁浓度提高 1 倍, 能导致生产力增加 7~10 倍, 足见生产力对海水中铁的灵敏响应.

古海水中铁的浓度可以利用海相碳酸盐来恢复. 在热力学平衡条件下, 进入碳酸盐中的铁离子与海水中的可溶性铁成正比, 其分配系数 $D_{Fe/Ca}$ 约为 4 (Rimstidt *et al.*, 1998). 因而, 碳酸盐中的铁记录了古生产力的信号. 与其他生产力指标容易受后期改造作用的强烈影响不同, 碳酸盐中的铁离子被束缚在方解石晶格中, 除非发生溶解和重结晶, 碳酸盐中的铁不容易损失, 古生产力信息可以长期保存. 除此之外, 由于铁的变价特性, 海相碳酸盐中铁的价态变化(Fe^{3+}/Fe^{2+})还能给出海水的氧化还原的附加信息.

本文利用有着良好古生物学研究基础的广西来宾蓬莱滩瓜德鲁普统一乐平统全球界线层型剖面(金玉环等, 2007)的海相碳酸盐为研究材料, 通过分析铁的组成和价态变化, 恢复古海水的可溶铁浓度及其海水的氧化还原特性, 探讨碳酸盐铁作为古海洋生产力指标的可行性.

1 材料和方法

研究样品采集于广西来宾蓬莱滩二叠纪瓜德鲁普统一乐平统全球界线层型剖面(Wang *et al.*, 2004; 金玉环等, 2007). 在界线附近的 6a—6k 层位, 每层采集 1 个样品. 样品为微晶碳酸盐, 可见生物壳体, 较为纯净、新鲜, 无明显的后期改造.

野外采集的样品手工粉碎并用玛瑙研钵研磨至

120 目以上. 称取 2.0 g 粉末样品于 100 mL 烧杯中, 加入市售的分析纯双氧水(~30%) 20 mL, 摇匀, 浸泡 4 h, 去除黄铁矿和有机化合物. 用 0.45 μ m 的滤膜抽滤, 用蒸馏水洗涤固体滤渣 10 遍以上, 完全去除残留的 H_2O_2 . 处理过的样品移入硅胶干燥器中, 备用.

碳酸盐中铁的分析采用选择性溶解—邻二氮菲分光光度法测定(潘涵香等, 2007). 具体的分析程序如下:

(1) Fe^{2+} 的测定: 用电子天平准确称取一定量制备好的样品, 置于 100 mL 烧杯中, 准确加入 0.2 g/L 的邻二氮菲溶液 5 mL, 摇匀. 加入 0.02 mol/L 的 EDTA 溶液 5 mL 后, 再加入 pH=3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 25 mL, 用蒸馏水定容补至 50 mL 体积. 将烧杯放入超声波器中振荡 2.5 h, 至碳酸盐样品完全溶解. 在分光光度计上, 在波长 510 nm 和 700 nm 处分别测量吸光度 A_{510} 和 A_{700} . 通过 A_{510} 和 A_{700} 的差值, 计算 Fe^{2+} 的含量.

(2) Fe^{3+} 的测定: 用电子天平准确称取一定量备用的样品, 置于 100 mL 烧杯中, 加入 pH=3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 40 mL. 将烧杯放入超声波器中振荡数小时, 至其中的碳酸盐相铁选择性溶解完全(包括碳酸盐相 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}), 静置后, 取上层清液 5 mL 到 10 mL 的比色管中, 加入 2 mL 的抗坏血酸, 再加入 1 mL 的邻二氮菲至刻度, 分别在 510 nm 和 700 nm 处测定吸光度 A_{510} 和 A_{700} . 利用 A_{510} 和 A_{700} 的差值, 计算铁含量(此为总铁). 根据总铁和亚铁含量的差值, 获得 Fe^{3+} 的含量.

2 结果和讨论

2.1 瓜德鲁普统一乐平统界线碳酸盐相铁组成和价态特征与古海水化学

广西来宾蓬莱滩二叠纪瓜德鲁普统一乐平统全球界线层型剖面的 6a—6k 层碳酸盐相 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 组成如表 1. Fe^{2+} 含量的变化范围是 0.322%~0.409%, 平均值是 0.369%; Fe^{3+} 含量为 0.056%~0.173%, 平均值是 0.107%; 全铁的含量为 0.378%~0.558%, 均值是 0.476%. 计算获悉, Fe^{2+} 约占全铁的 69%~87%(平均 78%), 比现代海岸带海水的 50%~74% 略高(Zhuang *et al.*, 1995), 说明当时海水的含氧量比现在低.

根据现代海洋表层水体的分析(张正斌等,

表 1 广西来宾蓬莱滩二叠纪瓜德鲁普统一乐平统界线碳酸盐相铁的组成

Table 1 Iron in the marine carbonate from Permian boundary between the Guadalupian and Lopingian, Penglaitan, Laibin, Guangxi

层位	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
Fe ²⁺ (%)	0.409	0.391	0.335	0.366	0.322	0.382	0.360	0.385	0.384	0.325	0.401
Fe ³⁺ (%)	0.093	0.100	0.076	0.089	0.056	0.170	0.109	0.173	0.129	0.123	0.059
Fe _{total} (%)	0.502	0.491	0.411	0.455	0.378	0.552	0.469	0.558	0.513	0.448	0.460
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.225	0.255	0.226	0.244	0.174	0.445	0.301	0.451	0.336	0.379	0.146

2004), 海水的钙浓度相对恒定, 约 10.3 mmol/L; 而海水中的可溶铁浓度低且变化范围大. 不同类型海水, 铁的浓度从 0.01 nmol/L 到 2.5 nmol/L 不等, 平均为 1 nmol/L. 据此计算, Fe/Ca 比值为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/mol, 平均为 1.0×10^{-4} mol/mol. 虽然本研究中缺少碳酸盐样品中钙的分析数据, 但根据野外标本的观察和实验中酸不溶物少的事实, 我们认为这些碳酸盐的纯度较高. 如以 100% 计算, 碳酸盐中 Fe/Ca 为 8.5×10^{-3} . 由于水-碳酸盐体系 Fe/Ca 的分配系数 ($D_{Fe/Ca}$) 约为 4 (Rimstidt *et al.*, 1998), 因而二叠纪瓜德鲁普统一乐平统界线附近海水的 Fe/Ca 是 2.1×10^{-3} , 约为现代海水的 20 倍, 可见当时的海洋明显富铁.

2.2 碳酸盐相铁指示的古海洋生产力和古海洋环境

海相碳酸盐 $\delta^{13}C$ 的变化与全球碳循环有关, 其中生物生产力是决定了 $\delta^{13}C$ 高低的一个重要因素. 高的生物生产力加速了有机碳 ($\delta^{13}C$ 偏负) 的合成和埋藏, 从而提高了大气 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 值, 导致无机碳酸盐 $\delta^{13}C$ 偏正. Wang *et al.* (2004) 对广西来宾铁桥

和蓬莱滩剖面的碳酸盐 $\delta^{13}C$ 进行了详细的研究, 认为生产力变化是导致了瓜德鲁普统一乐平统界线附近碳酸盐 $\delta^{13}C$ 变化的主要原因. 因而, 碳酸盐 $\delta^{13}C$ 反映了生物的繁盛程度, $\delta^{13}C$ 偏正, 表示生物生产力高; 反之, 则生产力低下.

蓬莱滩剖面碳酸盐相中的总铁含量与 $\delta^{13}C$ 变化相一致 (图 1). 从 6a 到 6e, $\delta^{13}C$ 偏负, Fe 含量低, 生产力较低; 6e—6h, $\delta^{13}C$ 处于正相位时, 全铁的含量也高. 在 Guadalupian 的末期 (6i), $\delta^{13}C$ 急剧下降, 铁含量也降低. 它们之间的关系为: 海水溶解铁浓度高时, 初级生产力高, $\delta^{13}C$ 偏正; 反之, 在铁限制时, 初级生产力低, $\delta^{13}C$ 偏负. 可见, 即使是二叠纪, 海水铁浓度与海洋生产力的关系仍然存在. 因而, 我们可以利用现代海洋加铁试验建立的海洋初级生产力与铁之间的关系方程式, 依据碳酸盐中铁的信息, 定量地重建地质历史时期的海洋生产力.

生物的生长与周围环境密切相关. 对比蓬莱滩 $\delta^{13}C$ 、Fe 和 Fe³⁺/Fe²⁺ 曲线, 我们不难发现, Fe³⁺/Fe²⁺ 比值高时, 即海水的溶解氧较为丰富, $\delta^{13}C$ 、Fe 处于峰值, 表明生产力高; 相反, Fe³⁺/Fe²⁺ 比值低时, 即环境贫氧, 生物相对萧条.

3 结论

海相碳酸盐记录了海水溶解铁的组成和存在形式, 灵敏地指示了古海洋环境的演化. 广西来宾二叠纪碳酸盐铁与反映古生产力的碳同位素有一致的变化, 表明它是一个潜在的生产力替代指标. 与现有的古生产力指标相比, 海相碳酸盐中铁的抗改造能力强, 信息真实, 特别适合地质时期海洋生产力的定量重建.

References

Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., et al., 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the

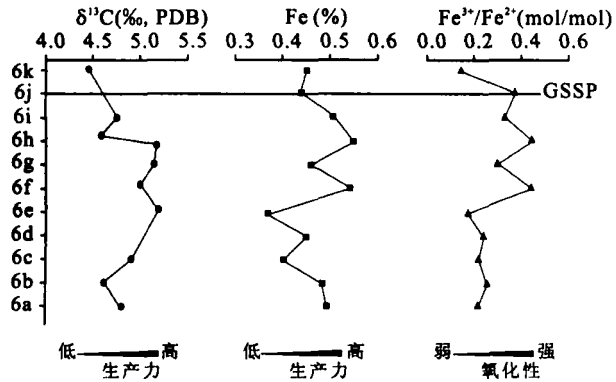


图 1 蓬莱滩剖面碳酸盐中铁和碳同位素的组成特征 (碳同位素据 Wang *et al.*, 2004)

Fig. 1 Variation of iron and carbon isotopic composition in the marine carbonates from the boundary between the Guadalupian and Lopingian, Penglaitan

- southern ocean. *Nature*, 446(7139): 1070—1074.
- Boyd P. W., Jickells T., Law, C. S., et al., 2007. Mesoscale iron enrichment experiments 1993—2005: Synthesis and future directions. *Science*, 315(5812): 612—617.
- Boyd P. W., Law, C. S., Wong, C. S., et al., 2004. The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428(6982): 549—553.
- Boyd P. W., Watson, A. J., Law, C. S., et al., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar southern ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, 407(6805): 695—702.
- Chen, J. F., Zhang, S. C., Sun, S. L., et al., 2006. Main factors influencing marine carbonate source rock formation. *Acta Geologica Sinica*, 80(3): 467—472 (in Chinese with English abstract).
- Corale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., et al., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific ocean. *Nature*, 383(6600): 495—501.
- Henderson, G. M., 2002. New oceanic proxies for paleoclimate. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1): 1—13.
- Hutchins D. A., Bruland K. W., 1998. Iron-limited diatom growth and Si: N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature*, 393(6685): 561—564.
- Jin, Y. G., Shen, S. Z., Henderson, C. M., et al., 2007. The Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the boundary between the Guadalup and Lopingian series (Permian). *Journal of Stratigraphy*, 31(1): 1—13 (in Chinese with English abstract).
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331: 341—343.
- Morel, F. M. M., Price, N. M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300(5621): 944—947.
- Pan, H. X., Hu, C. Y., Wang, H. M., et al., 2007. Determination of trace Fe (II) in carbonate phase by spectrophotometry with 1, 10-phenanthroline. *Rock and Mineral Analysis*, 26(3): 198—200 (in Chinese).
- Paytan, A., Griffith, E. M., 2007. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity. *Deep-Sea Research II*, doi: 10.1016/j.dsr2.2007.01.007.
- Rimstidt, J. D., Balog, A., Webb, J., 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11): 1851—1863.
- Tenger, Liu, W. H., Xu, Y. C., et al., 2005. Correlative study on parameters of inorganic geochemistry and hydrocarbon source rocks formative environment. *Advances in Earth Science*, 20: 193—200 (in Chinese with English abstract).
- Tsuda, A., Takeda, S., Saito, H., et al., 2003. A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science*, 300: 958—961.
- Wang, W., Cao, C. Q., Wang, Y., 2004. The carbon isotope excursion on GSSP candidate section of Lopingian-Guadalupian boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 220(1—2): 57—67.
- Zhang, Z. B., Chen, Z. D., Liu, L. S., et al., 2004. Principles and applications of marine chemistry: Marine chemistry of inshore in China. Ocean Press, Beijing (in Chinese).
- Zhuang, G. S., Yi, Z., Wallace, G. T., 1995. Iron(II) in rain-water, snow, and surface seawater from a coastal environment. *Marine Chemistry*, 50(1—4): 41—50.

附中文参考文献

- 陈践发, 张水昌, 孙省利, 等. 2006. 海相碳酸盐岩优质烃源岩发育的主要影响因素. *地质学报*, 80(3): 467—472.
- 金玉环, 沈树忠, Henderson, C. M., 等. 2007. 瓜德鲁普统(Guadalupian)—乐平统(Lopingian)全球界线层型剖面 and 点(GSSP). *地层学杂志*, 31(1): 1—13.
- 潘涵香, 胡超涌, 王红梅, 等. 2007. 邻二氮菲分光光度法测定碳酸盐相中微量亚铁. *岩矿测试*, 26(3): 198—200.
- 腾格尔, 刘文汇, 许永昌, 等. 2005. 无机地球化学参数与有效烃源岩发育环境的相关研究. *地球科学进展*, 20(2): 193—200.
- 张正斌, 陈镇东, 刘莲生, 等. 2004. 海洋化学原理和应用——中国近海的海洋化学. 北京: 海洋出版社.