

文章编号: 1000-4734(2020)06-0723-11

高黏土含量沉积岩古环境指标适用性讨论

杨季华^{1,2}, 罗重光¹, 杜胜江³, 于文修⁴, 杨洋^{1,2}, 温汉捷^{1,2*}

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049; 3. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 4. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 黏土矿物普遍具有吸附的特性, 构成指示沉积古环境指标的微量元素很可能受黏土矿物吸附产生富集, 对指标的指示精度产生不同程度的影响。本文通过研究微量元素在矿物脱硅演化过程中的富集情况, 以判断黏土矿物对各元素吸附(或类质同象)富集的影响程度。研究发现, 黏土矿物的吸附(或类质同象)作用会对一些元素(V、Cr、Th、Li、Sr、Ga、B)产生较强的富集(脱硅演化过程中出现明显的富集峰), 导致其构成的指标出现指示意义不一致的情况; 而黏土矿物的吸附(或类质同象)作用对另一些元素(Ni、Co、U、Ce、Pr、Nd)产生的富集作用较弱(脱硅演化过程中产生的富集峰不明显), 由其构成的指标指示意义较一致, 因此判断由富集程度低的元素构成的古环境指标具有较准确的指示意义。这一结论较好地运用到了黔中地区黏土岩剖面的古环境重建中。因此, 对含有较多黏土矿物的沉积岩进行古环境重建时, 使用微量元素指标时应慎重, 须注意黏土矿物吸附(或类质同象)富集作用对微量元素指标的影响。本文通过讨论, 推荐使用 Ni/Co 指标指示氧化还原及沉积环境封闭开放情况, 指标 δU 和 Ce_{anom} 指示意义可对 Ni/Co 指示意义进行对比参考; Ni 指示古盐度变化情况。

关键词: 黏土矿物; 富集; 微量元素; 古环境; 指标

中图分类号: P579; P59

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.153

作者简介: 杨季华, 男, 1995年生, 硕士研究生, 矿床地球化学专业. E-mail: yangjihua@mail.gyig.ac.cn

Discussion on the applicability of paleoenvironmental index for sedimentary rocks with high clay content

YANG Ji-hua^{1,2}, LUO Chong-guang¹, DU Sheng-jiang³, YU Wen-xiu⁴, YANG Yang^{1,2}, WEN Han-jie^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 4. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Clay minerals generally have the characteristics of adsorption. The trace elements that constitute the indicators of sedimentary paleoenvironment are likely to be enriched by the adsorption of clay minerals. The enriched trace elements in clay minerals will cause different degrees of influence on the indicators' accuracy. In this paper, we have carried out research on the enrichment of trace elements in the evolution process of silicate mineral desilication, to determine degrees of the influence on the enrichment of each element caused by the adsorption (or isomorphism) of clay minerals. It is found that the adsorption (or isomorphism) of clay minerals could cause the relatively strong enrichment of some elements including V, Cr, Th, Li, Sr, Ga, and B as obvious enrichment peaks of these elements are appeared in the evolution process of the silicate mineral desilication. This will cause inconsistent paleoenvironmental significances indicated by indexes of those trace elements. However, other elements of Ni, Co, U, Ce, Pr, and Nd are relative weakly enriched in rocks by the adsorption (or isomorphism) of clay minerals as the enrichment peaks of these elements are not obviously

收稿日期: 2020-01-14

基金项目: 国家重点研发计划(编号: 2017YFC0602500)

* 通讯作者, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

appeared in the evolution process of silicate mineral desilication. The paleoenvironmental significances indicated by indexes of these elements are relatively consistent. This means that the indexes of these weakly enriched elements can be used to judge the paleoenvironment with relatively accurate instruction significance. This conclusion has been applied to reconstruct the sedimentary paleoenvironment of the clay rock in a profile in the central Guizhou. Therefore, the paleoenvironmental reconstruction of sedimentary rocks containing high contents of clay minerals by using trace element indexes should be careful as the attention should be paid to the effect on some indexes due to the adsorption (or isomorphism) enrichment of some trace elements by clay minerals. Through the discussion in this paper, it is recommended to use the Ni/Co ratio to indicate the REDOX condition and open/closed situation of the sedimentary paleoenvironment. The δU and Ce_{anom} indexes can be used as referencing indexes for comparing the instruction significance indicated by the Ni/Co indicator. The Ni index can be used to indicate the salinity change of sedimentary paleoenvironment.

Keywords: Clay minerals; enrichment; trace elements; paleoenvironment; index

环境变化敏感元素作为反演沉积古环境的指标得到广泛使用^[1-7], 但由于地质过程的时间跨度大, 过程复杂, 许多指标会受到成岩过程中的地质作用影响而丧失指示作用^[8], 特别是在高黏土含量的沉积岩中, 由于黏土矿物普遍具有吸附的特性 (以蒙脱石为最, CEC 达 1300 mmol/kg), 会对构成各类指示指标的元素吸附固定影响指示的精度^[9]。黏土吸附及成岩过程对指标元素造成影响前人已有较多研究^[5,9-14], 但缺乏对各指标影响程度系统性的讨论。本文根据构成各指标敏感元素相对于指示矿物演化进程的 Al_2O_3/SiO_2 比值 (A/S) 的富集变化情况, 讨论了元素随 Al_2O_3/SiO_2 比值 (A/S) 变化而富集的影响程度, 从而分析了在高黏土矿物含量的沉积岩中, 黏土矿物吸附作用对各指标的影响情况, 最终讨论筛选了部分指标以供使用。

1 常见古环境指标

1.1 氧化还原指标

在约 2.4 Ga 前地球表层发生大氧化事件 (GOE), 使地表环境发生了剧烈改变, 许多岩石矿物发生氧化化学反应, 矿物多样性呈爆发式增长^[15-18]。氧化还原环境成为控制海洋和沉积岩中众多元素富集、分异、循环的重要条件之一, 其中由价态控制溶解度的变价元素反应最为敏感 (如 Mn、Cr、Mo、V、Fe、U、Th、Ce、Eu 等)^[9,19], 常有氧化相态和还原相态下溶解程度相差很大以及在不同价态下, 受络合物、黏土矿物、卟啉、铁锰氧化物及其他沉积物的吸附汲取情况不同的特性 (V、Ni、Co、Zn、Mo 等)。根据此类性质, 前人提出多种指示氧化还原古环境的敏感元素对 (表 1): Hatch 等^[20]对北美堪萨斯州上宾夕法尼亚系黑色页岩的研究得出微量元素比值 $V/(V+Ni)$ 能有效反映沉积环境的氧化还原条件, 认为 $V/(V+Ni)>0.77$ 指示相对还原的沉积环境, $V/(V+Ni)<0.6$ 指示相对氧化的沉积环境, 介于二者之间则指示弱氧化—弱还原的沉积环境; Jones 等^[8]对挪威北海上侏罗统的一套泥岩以及英格兰海岸的沉积岩研究时得出判别古氧化还原环境的地球化学指标, 认为 $V/Cr>4.25$ 、 $Ni/Co>7$ 、 $U/Th>1.25$ 时指示相对还原的沉积环境, $V/Cr<2$ 、 $Ni/Co<5$ 、 $U/Th<0.75$ 时指示相对氧化的沉积环境。另外, 元素 U 和 Th 同样对氧化还原环境敏感, 考虑自生铀的相对含量而建立了 $\delta U = 2U/(Th/3+U)$ 关系式^[21-22], 认为当 $\delta U>1$ 表示还原环境, $\delta U<1$ 表示氧化环境。吴明清等^[23]以 δCe 作为古海洋氧化还原条件变化的化学示踪剂取得较好效果, Lawrence 等^[24]为避免 La 对 Ce 造成的影响而采用 $Ce_{anom} = \lg[Ce_N/(Pr_N^2/Nd_N)]$ ^[25], 认为 $Ce_{anom}>-0.1$ 指示还原环境, $Ce_{anom}<-0.1$ 指示氧化环境。施春华等^[26]通过研究对比以上指标在华南栖霞组的指示意义, 认为除 V/Cr 与 Ni/Co 外, 其他用于泥质岩的指标 $V/(V+Ni)$ 、 U/Th 、 δCe 同样适用于碳酸盐岩。受氧化还原条件影响的微量元素富集情况变化从而作为研究古环境的基本方法得到了广泛的使用^[1,6-7]。古氧化还原条件变化对敏感元素影响的机制前文已有简述, 具体

由林治家(2008)^[27]、常华进(2009)^[9]、韦恒叶(2012)^[28]、范萌萌(2019)^[7]作较系统全面的总结, 在此不做赘述。

1.2 盐度

常用的盐度指标有: Li、Sr、Ni、B、Ga、Sr/Ba 等(表2)。Li、Sr、Ni、Ga 等元素含量对水体盐度的变化具有较好的指示作用。一般认为, $Li > 150 \times 10^{-6}$ 、

$Sr > 800 \times 10^{-6}$ 、 $Ni > 40 \times 10^{-6}$ 、 $Ga < 8 \times 10^{-6}$ 指示咸水环境; $Li < 90 \times 10^{-6}$ 、 $Sr < 500 \times 10^{-6}$ 、 $Ni < 25 \times 10^{-6}$ 、 $Ga > 17 \times 10^{-6}$ 指示淡水环境^[29], 这是由于 Ni 在淡水沉积物中的丰度低于海洋沉积物中的丰度^[30], 此外 Ni 还受有机络合物控制^[9], 所以可用 Ni 含量判断水体盐度, 一般认为 Ni 含量大于 40×10^{-6} 时为咸水环境沉积, 含量为 $20 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ 时为淡水环境沉积^[29]。海水及河水中碎屑物质及自生黏土物质是吸附 B 的主要物质^[31], 吸附作用的强度与硼的浓度、盐度、温度、黏土矿物的类型有关^[29]; 海相沉积岩中 B 的含量一般大于 100×10^{-6} , 陆相一般低于 70×10^{-6} ^[3]。由于 Ga 一般富集在淡水沉积物中^[32], 是典型的陆相元素, 因此将 Ga 可作为判断古沉积环境的盐度指标之一。Sr 与 Ba 以离子形式溶解在水中, Ba 的迁移能力较 Sr 弱, 当水体中有 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} 加入时, 会与 Ba^{2+} 结合形成 $BaSO_4$ 或 $BaCO_3$ 沉淀, 而 Sr 的溶解性不受影响, 可在水体中继续保持溶解, 因此当水体盐度增大时, Sr/Ba 比值会持续增大。前苏联 C.M.卡特钦科夫指出, 大陆淡水沉积物的 Sr/Ba < 1, 海相沉积物 Sr/Ba > 1, Sr/Ba 比值达到 20~50 之间属盐湖沉积^[33]。

2 常见黏土矿物及基本性质

常见黏土矿物有伊利石、高岭石和蒙脱石等。黏土矿物主要由硅酸盐矿物经化学风化并释放各种营养元素蚀变形成^[34-35]。特定的硅酸盐矿物风化产物和演化序列并不特定, 这受蚀变环境的控制^[36-37], 在不同的环境中形成不同的黏土矿物。高岭石在酸性溶液 (pH 4.5~5.2) 中析出凝胶, SiO_2 和 Al_2O_3 胶体最易中和而生成, 指示淋滤作用, 化学风化作用强烈, 弱酸性环境; 伊利石形成于 K^+/H^+ 比例高的环境中, 主要阳离子为 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 K^+ , 是淋滤作用不强, 物理风化强烈, 弱碱性环境下的产物, 伊利石大多是陆相钾

长石风化形成, 指示陆相、中性或弱碱性环境; 蒙脱石在碱金属, 碱土金属和 OH^- 存在并按一定分子关系组合时, 在二氧化硅和氧化铝胶体老化的过程中产生, 且溶液中存在 $Mg(OH)_2$ 时有利于蒙脱石的形成, 蒙脱石的出现指示碱性环境^[38-39]。黏土矿物具有粒径小, 在沉积岩中广泛分布的特点。黏土矿物普遍具有吸附的性质^[40], 金属阳离子可赋存在黏土矿物的层间或结构中^[41] (图1), 因此黏土矿物在

表1 常见氧化还原指标统计表

Table 1. Common REDOX indicators

沉积环境	V/(V+Ni)	V/Cr	Ni/Co	U/Th	δU	Ce_{anom}
还原环境(封闭)	>0.77	>4.25	>7	>1.25	>1	>-0.1
弱氧化-弱还原环境	0.60~0.77	2.00~4.25	5~7	0.75~1.25		
氧化环境(开放)	<0.60	<2.00	<5	<0.75	<1	<-0.1

表2 常见盐度指标统计表

Table 2. Common salinity indicators

沉积相	$w(Li)/10^{-6}$	$w(Sr)/10^{-6}$	$w(Ni)/10^{-6}$	$w(Ga)/10^{-6}$	$w(B)/10^{-6}$	Sr/Ba
咸水(海相)	>150	1000~800	>40	<8	>100	>1.0
半咸水(海陆交互相)	150~90	800~500	25~40	8~17	100~70	1.0~0.6
淡水(陆相)	<90	500~100	20~25	>17	<70	<0.6

四面体层(T)

八面体层(O)

四面体层(T)

层间

四面体层(T)

八面体层(O)

四面体层(T)

图1 黏土矿物结构示意图^[41]

Fig. 1. The schematic diagram for the structure of clay minerals.

现代环境治理中发挥重要作用^[42-45]。实验研究发现不同种类的黏土矿物对各种金属阳离子的吸附能力不同(表3),此外不同金属阳离子由于其自身的物理化学性质,受单一黏土矿物吸附时也具有大小不同的吸附率^[46-48]。

3 黏土矿物吸附性能对元素指标的影响

铝硅比 A/S ($w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$) 是黏土矿物演化过程中的重要参数。 A/S 比值较小指示脱硅程度低,黏土矿物含量高; A/S 比值大则指示脱硅程度高,铝矿物较多。黏土矿物由于矿物表面易发生解离,或晶格取代产生不饱和负电荷、氢键力、范氏力、分子力以及晶格固定等,可固定金属阳离子(图1),从而对各种元素比值指标的精度造成影响。

研究以贵州下石炭统九架炉组(C_{2j})黏土岩为研究对象。贵州下石炭统九架炉组地层广泛分布于黔中地区,是一套以黏土岩为主,伴生铝土矿,局部夹有煤线的地层,一般厚度 10~20 m,是贵州省重要的铝土矿赋矿层位,基底一般为娄山关群(C_{2-3ls})白云岩^[13-14]。采样点主要分布在铝土矿区

外围,部分采样点分布于低品级铝土矿区内(图2),所采样品矿物组成主要为水铝石,高岭石,蒙脱石,绿泥石,伊利石,锐钛矿,方解石。黏土岩中黏土矿物占比一般高于 70%。

3.1 对常见氧化还原指标的影响

图3显示了铝硅比(A/S)与不同元素之间的相关关系。V、Cr、Th在铝硅比为0.4~0.5时(黏土矿物阶段)发生了高度富集,这种由黏土矿物控制的富集已严重影响氧化还原指标的指示意义。同样Ce在铝硅比为0.4~0.5时(黏土矿物阶段)发生了一定程度的富集,将影响Ce在指示氧化还原环境

表3 常见黏土矿物基本性质^[49]

Table 4. Basic properties of common clay minerals

黏土矿物	高岭石	蒙脱石	伊利石
晶体类型	1:1	2:1	2:1
层间力	氢键力	范氏力	分子力,晶格固定
层间距/nm	0.72	0.96~4	1
层间离子	无	Na ⁺ 、Ca ²⁺ 、Li ⁺	K ⁺
电荷来源	晶体边缘断键	Mg ²⁺ 或Fe ²⁺ 取代Al ³⁺	Al ³⁺ 取代Si ⁴⁺
晶格取代	几乎没有	有晶格取代	有晶格取代
CEC/(mmol/kg)	30~150	700~1300	10~400
比表面积/(m ² /g)	9~70	600~850	65~180
其他性质	层间水化难	易水化	不易水化

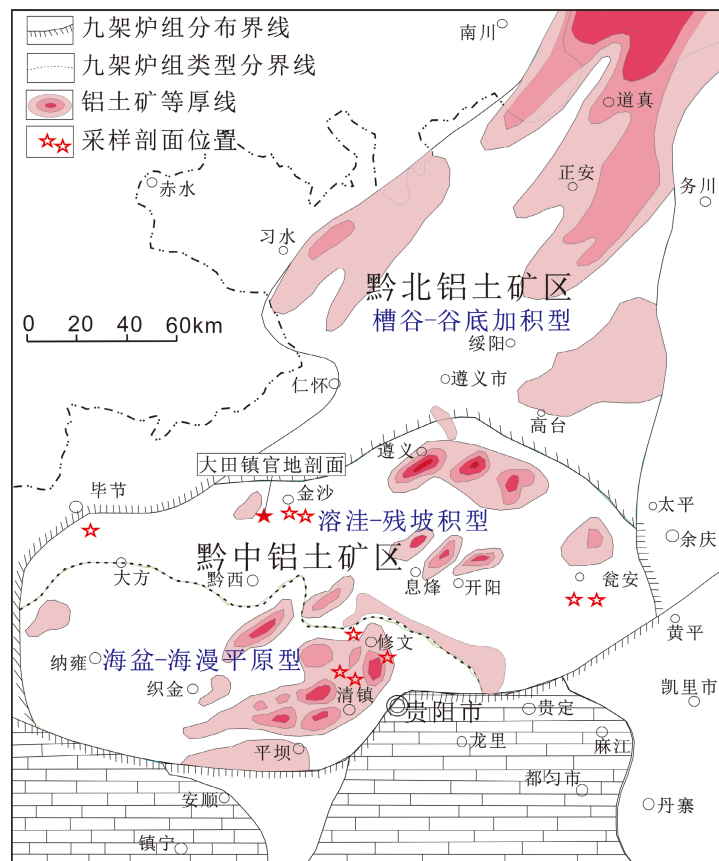


图2 黔中区内采样位置分布图^[14]

Fig. 2. A map showing sampling locations distributed in the central Guizhou.

时的精度。而 Ni、Co、U、Pr、Nd 在黏土矿物演化过程中始终未出现明显富集的峰，它们对氧化还原的敏感性受黏土矿物吸附影响程度低。

图 4 显示了同一批黏土岩样品不同指标指示的氧化还原环境情况。各指标指示的情况，与图 3 中显示的情况相衬：强富集的 V 与弱富集的 Ni 组成的指标 $V/(V+Ni)$ 比值接近于 1，指示较强的还原环境，而 V 与同样富集的 Cr 组成的指标 V/Cr 指示了较强的氧化环境，可见 $V/(V+Ni)$ 比值明显偏大， V/Cr 比值偏大或偏小则受 V 与 Cr 二者的富集程度控制，指示意义不清。同样，强富集的 Th 与弱富集的 U 组成的指标 U/Th 指示了较强的氧化环境，而 δU ($\delta U=2U/(Th/3+U)$) 计算公式中分母位置强富集的

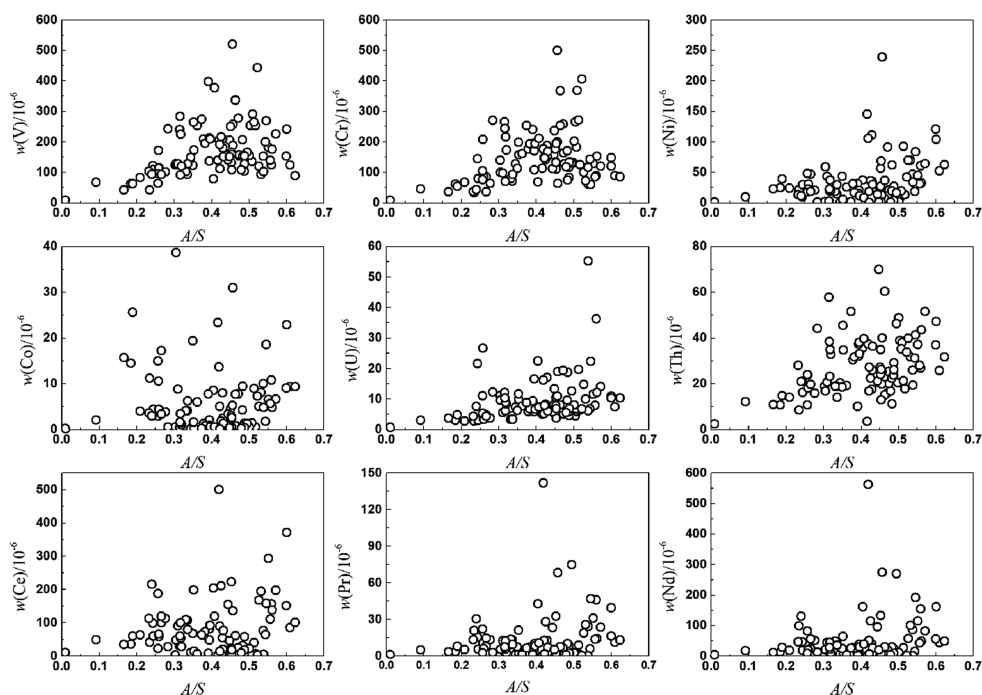


图 3 V、Cr、Ni、Co、U、Th、Ce、Pr、Nd 富集程度相对 A/S 变化图

Fig. 3. Diagrams for changes of enrichment degrees of V, Cr, Ni, Co, U, Th, Ce, Pr, and Nd relative to A/S values.

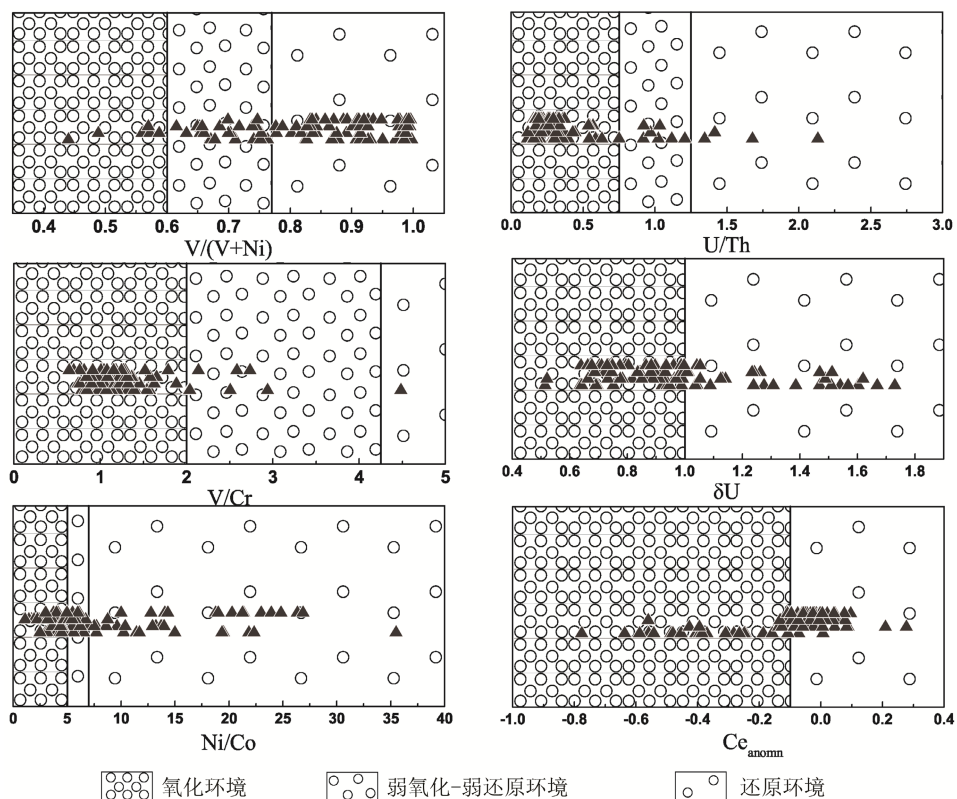


图 4 黏土岩氧化还原指标指示图

Fig. 4. Diagrams of REDOX conditions of sedimentary paleoenvironment for clay rocks indicated by indexes.

Th 被 3 等分, 削弱了 Th 强烈富集的影响, 因此 δU 指示的意义与 U/Th 相较偏还原, 指示弱氧化弱还原环境, 这一结果与弱富集的 Ni、Co 组成的 Ni/Co 指标指示的结果较相似。指标 Ce_{anom} ($Ce_{anom} = \lg[Ce_N / (Pr_N^2 / Nd_N)]$), 计算公式中, 出现了一定富集程度的 Ce 位于分子位置, Pr、Nd 富集程度低, 导致 Ce_{anom} 指示结果偏还原, 假设削弱富集 Ce 的影响, 那么 Ce_{anom} 同样指示弱氧化与弱还原环境。综上讨论, 强烈富集的 V、Cr、Th 和中等富集的 Ce 都对指标造成了影响, V/(V+Ni) 与 V/Cr 已不具备指示意义。使用弱富集的 Ni、Co 组成的 Ni/Co 指标反应沉积过程的氧化还原环境更加准确, 这一结果得到了 δU (偏氧化) 和 Ce_{anom} (偏还原) 共同指示的证明。

3.2 对常见盐度指标的影响

图 5 显示了铝硅比 (A/S) 与不同元素之间的相关关系。Li、B 在铝硅比 (A/S) 为 0.4~0.5 时发生强烈的富集。Ga 的各种性质与 Al 相似, 易置换水铝石中的 Al 而出现富集^[50]。Sr 在铝硅比为 0.4~0.5 之间有较弱的富集, 这是由于虽大部分 Sr 易被淋失, 但少部分可在次生矿物相中富集^[5,51-52]。Ba 出现了较强的富集, 这可能是因为 Ba 极易被水解沉积物所吸附^[53]。

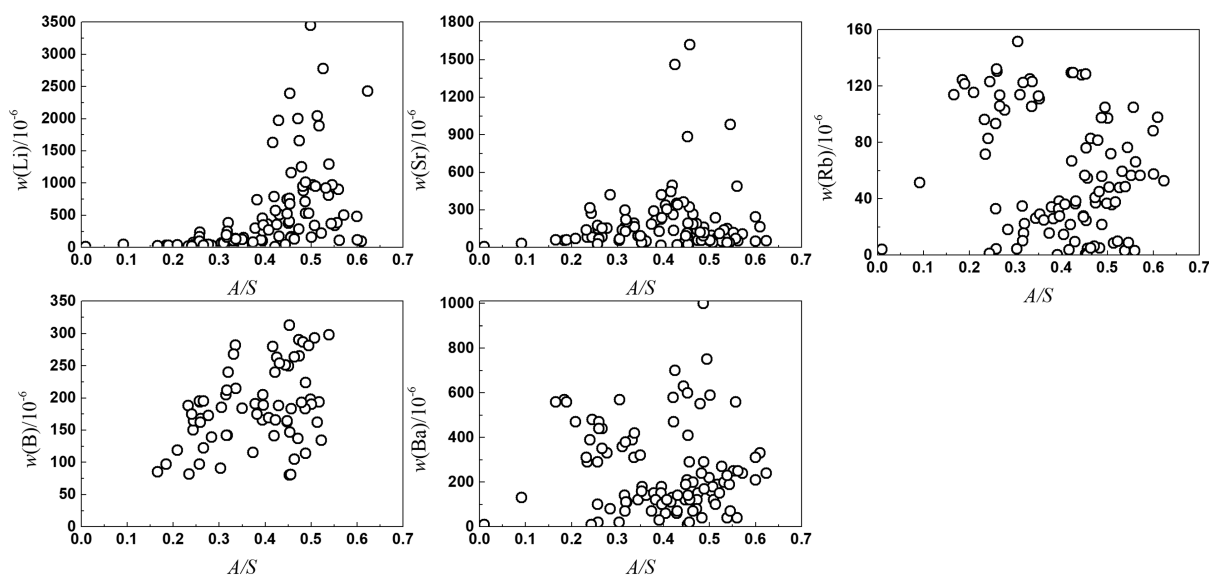


图 5 Li、Sr、Ga、B、Ba 富集程度相对 A/S 变化图

Fig. 5. Diagrams for changes of enrichment degrees of Li, Sr, Ga, B, and Ba relative to A/S values.

图 6 显示了同一批黏土岩样品不同指标指示的古盐度环境情况。由于 Li 主要受特定黏土矿物 (蒙脱石) 吸附富集^[54], 部分样品出现 Li 的强烈富集, 指示的盐度意义偏咸水环境。同样, B 在黏土岩中发生了强烈的富集, 指示完全咸水环境, 虽然前人研究理论上黏土矿物中 B 能反应沉积水体的盐度特征^[31,55-57], 但自然界中影响黏土矿物的因素十分复杂, B 的富集受黏土矿物种类 (蒙脱石、高岭石、伊利石、蛭石等) 以及其他环境因素 (如 pH) 所控制, 而复杂的矿物组成以及环境条件是自然界中沉积岩形成过程的基本特征, 因此较理想的实验模型实际使用时对盐度的判断可能存在一定偏差, B 可能不具备有效指示盐度的特征。与 B 相同, Ga 也发生了强烈的富集, 但二者指示的意义完全相反, 因为 Ga 同样可在黏土岩中强烈富集, 指示与 B 完全相反的完全淡水环境, Ga 的指示意义不准确。Sr 和 Ba 元素有较弱程度富集, 但 Sr 可能受后期强烈淋失作用影响, Sr 指示值偏小, 相应的, 导致了 Sr/Ba 指示值偏小。而使用弱富集元素 Ni 指示盐度环境可能较准确。综上讨论, Li、B、Ga、B/Ga、Sr、Sr/Ba 等指标均不能有效指示沉积过程的盐度环境; 使用弱富集的 Ni 指示盐度环境相对准确。

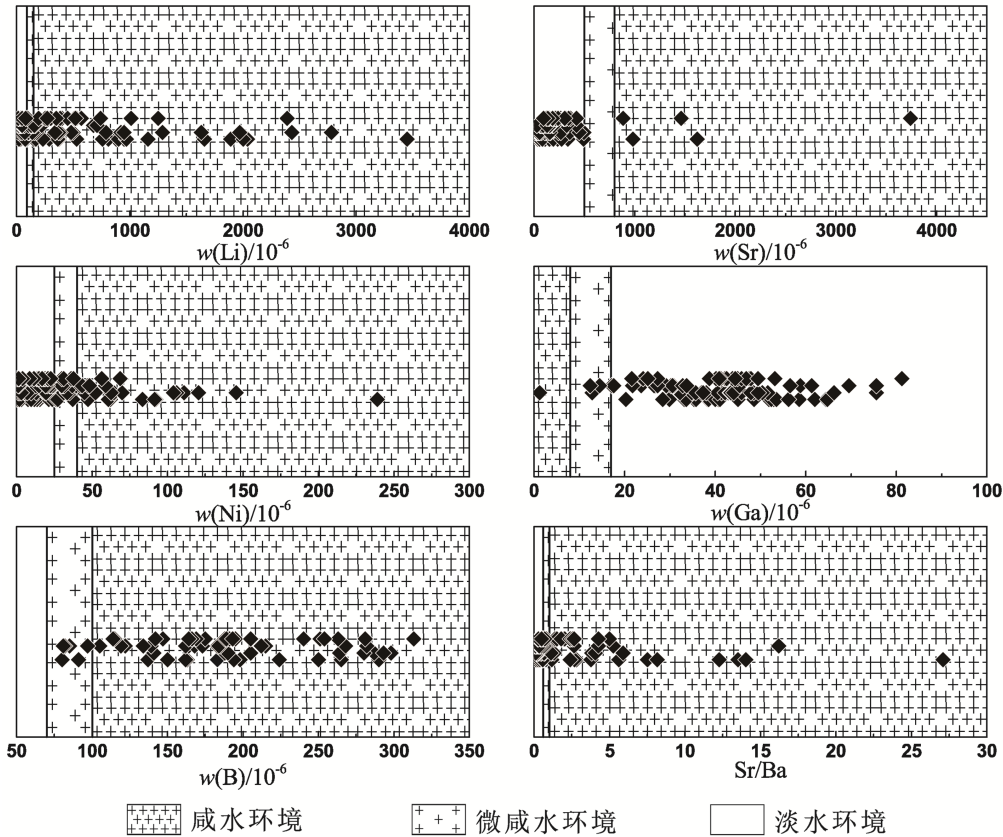


图 6 黏土岩盐度指标指示图

Fig. 6. Diagrams of the salinity variation for the sedimentary paleoenvironment of clay rocks indicated by indexes.

4 剖面实例

以黔中地区金沙县大田镇官地黏土岩剖面为例（表 4），使用上文所述的多种古环境指标对其进行古环境重建，图中密集圆圈覆盖的点指示氧化环境，不密集圆圈覆盖的点指示还原环境，中等密集圆圈覆盖的点指示弱还原~弱氧化环境；密集十字覆盖的点指示咸水环境，中等密集十字覆盖的点指示微咸水环境，无十字覆盖的点指示淡水环境。可以发现，古氧化还原环境和古盐度环境指示结果出现了明显不一致的情况（图 7）。

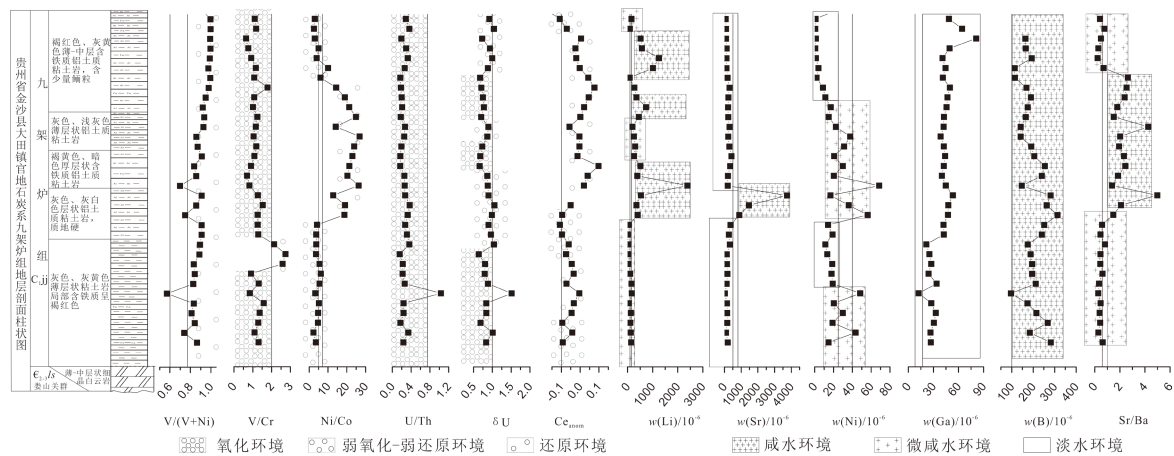


图 7 黔中金沙县大田镇官地剖面

Fig. 7. Diagrams for changes of sedimentary paleoenvironments, indicated by using various indexes, for various rocks at the Guandi section from the Datian area, Jinsha County, Guizhou Province.

表 4 大田官地剖面黏土岩样品信息

Table 4. A table for information of clay rock samples of the Guandi section in the Datian area

样品	岩性描述	V/(V+Ni)	V/Cr	Ni/Co	U/Th	δU	Ce_{anom}	$w_B/\%$					Sr/Ba
								Li	Sr	Ni	Ga	B	
DTGD-1	灰白色疏松土状黏土岩	0.86	1.31	3.59	0.24	0.83	-0.09	141	194.5	14.7	26.8	282	0.63
DTGD-2	土黄色泥状黏土岩, 表面泥 化严重	0.74	1.09	2.24	0.34	1.01	-0.04	128	91.3	43.5	26.5	184	0.29
DTGD-3	灰白色致密块状黏土岩, 质 地细腻	0.84	1.29	4.63	0.17	0.69	-0.09	105	165.5	19.0	30.6	268	0.42
DTGD-4	灰白色致密块状黏土岩	0.81	1.37	4.73	0.24	0.84	-0.05	129	164.0	29.8	32.8	215	0.39
DTGD-5	灰白色块状黏土岩, 含硅质 和泥质角砾	0.83	1.58	5.21	0.24	0.84	-0.03	48	154.5	20.3	27.3	173	0.47
DTGD-6	红褐色铁质黏土岩夹深红棕 色铁质层	0.57	0.84	3.22	1.03	1.51	0.00	167	27.3	48.3	12.35	97	0.27
DTGD-7	灰白色纹层状黏土岩, 含硅 质结核	0.83	1.31	5.49	0.26	0.88	-0.07	158	130.5	19.2	33.7	212	0.34
DTGD-8	灰白色块状黏土岩	0.84	0.90	6.14	0.22	0.80	-0.03	97	176.5	17.8	24.1	195	0.61
DTGD-9	灰白色块状黏土岩	0.83	2.58	5.50	0.22	0.80	-0.05	34	153.0	18.7	27.3	195	0.44
DTGD-10	灰白色致密块状黏土岩	0.89	2.74	3.69	0.16	0.64	-0.07	20	139.0	13.3	25.1	188	0.45
DTGD-11	灰白色块状黏土岩, 表面有 铁质硬壳	0.89	2.14	3.77	0.36	1.04	-0.06	17	315	11.3	21.6	175	0.81
DTGD-12	灰绿色硬质黏土岩	0.91	1.29	3.73	0.31	0.96	-0.10	13	263	19.0	42.4	240	0.45
DTGD-13	灰绿色质密块状黏土岩	0.91	1.26	4.15	0.27	0.90	-0.11	49	362	14.1	42.0	251	0.57
DTGD-14	灰白色、灰绿色质密块状黏 土岩	0.75	1.26	18.77	0.33	0.99	-0.10	403	886	56.3	47.5	313	1.48
DTGD-15	灰白色纹层状黏土岩	0.86	1.52	19.05	0.37	1.05	-0.05	352	1460	36.2	47.9	263	2.09
DTGD-16	土黄色泥土化黏土岩	0.91	1.27	12.77	0.27	0.90		530	3740	16.6	53.2	281	4.99
DTGD-17	灰色致密块状铝土质黏土 岩, 质地粗糙	0.70	0.82	26.35	0.26	0.88	0.02	2390	193.0	68.5	44.9	147	1.38
DTGD-18	灰色、灰白色铝土质黏土岩	0.86	0.69	20.30	0.26	0.87	0.04	385	203	20.3	40.2	240	1.85
DTGD-19	灰黑色块状硬质铝质黏土岩	0.84	0.90	21.36	0.17	0.66	0.10	510	342	29.9	42.4	254	2.44
DTGD-20	灰色块状铝土质黏土岩	0.91	1.08	23.00	0.17	0.68	-0.01	259	419	20.7	43.8	205	2.33
DTGD-21	灰白色致密块状铝土质黏土 岩	0.87	1.18	23.92	0.19	0.73	0.00	302	291	31.1	42.4	191	1.94
DTGD-22	灰白色、红褐色含铁质铝土 质黏土岩	0.86	1.04	26.86	0.25	0.87	0.00	252	223	37.6	38.7	142	2.03
DTGD-23	灰色含铁质铝土质黏土岩	0.93	1.16	14.06	0.27	0.90	-0.06	194	298	22.5	42.2	142	4.26
DTGD-24	灰色、灰黑色铝土质黏土岩	0.93	1.25	24.83	0.18	0.70	0.00	450	227	14.9	42.5	166	1.51
DTGD-25	灰色、灰黑色块状铝土质黏 土岩	0.92	1.01	21.25	0.21	0.77	0.02	740	214	17.0	45.8	175	1.78
DTGD-26	灰白色铝土质黏土岩, 含黑 色碳质斑块	0.95	1.08	19.00	0.20	0.75	0.05	349	238	11.4	46.8	189	2.38
DTGD-27	灰白色铝土质黏土岩, 含黑 色碳质物	0.98	1.79	14.33	0.18	0.71	0.08	271	304	8.6	49.6	169	2.53
DTGD-28	黄褐色铁质铝土质黏土岩, 质地坚硬	0.99	1.08	6.00	0.17	0.68	0.04	80	185.0	1.8	41.2	115	2.64
DTGD-29	灰白色致密块状黏土岩, 质 地细腻	0.97	1.16	10.00	0.26	0.88	0.00	1010	119.5	4.0	44.4	114	0.70
DTGD-30	灰白色质密块状铝土质黏土 岩	0.99	0.92	4.00	0.33	1.00	-0.02	1250	121.5	1.2	40.9	193	0.22
DTGD-31	灰色、灰绿色质密块状铝土 质黏土岩	1.00	0.76	5.00	0.29	0.94	-0.03	570	135.5	0.5	49.4	166	0.29

4.1 古氧化还原环境

4.1.1 V/(V+Ni)、V/Cr 和 U/Th 指标

使用 V/(V+Ni)作为氧化还原指标时, 剖面基本显示为还原环境; 使用 V/Cr 和 U/Th 作为指标时, 整个剖面则基本显示为氧化环境。指示意义的不一致是由黏土矿物富集作用导致, 由图 3 可知元素 V、Cr 和 Th 吸附富集程度高, 导致了 V/(V+Ni)值偏大(指示意义偏还原)、U/Th 值偏小(指示意义偏氧化)以及 V/Cr 指示意义不清的情况。

4.1.2 Ce_{anom} 、 δU 和 Ni/Co 指标

使用 Ce_{anom} 作为氧化还原指标时, 指示意义大体在还原环境至弱氧化和弱还原环境之间变化; 使用 δU 作为氧化还原指标时, 指示意义大体在氧化环境至弱氧化和弱还原环境之间变化; 使用 Ni/Co 作为氧化还原指标时, 指示意义大体在还原环境至弱氧化-弱还原环境之间变化。在图 3 中可见元素 Th 出现明显富集, Ce 出现较弱富集, Ni 和 Co 未出现明显富集峰, 因此判断 Ni/Co 指标能较好的指示古沉积环境的氧化还原情况。根据 Ni/Co 指标指示大田官地黏土岩在弱氧化-弱还原环境中沉积成岩, 这一结论可得到 Ce_{anom} (指示意义偏还原) 和 δU (Th 富集影响被削弱, 指示意义仍偏氧化) 的共同支持。

4.2 古盐度环境

4.2.1 Li、B、Sr、Sr/Ba 和 Ga 指标

使用 Li 和 B 作为盐度指标时, 指示意义分别为咸水~微咸水环境和完全咸水环境; 使用 Sr 作为盐度指标时, 剖面中部少量样品显示为咸水环境, 其余都指示淡水环境; 使用 Sr/Ba 作为盐度指标时, 剖面中部较多样品显示为咸水环境; 使用 Ga 作为盐度指标时, 指示意义为完全淡水环境, 在图 5 中可见元素 Li、B、Ba、Ga 发生了明显的富集, Sr 发生了较弱富集, 导致 Li、B、Sr、Sr/Ba 和 Ga 指示意义不准确。

4.2.2 Ni 指标

在使用 Ni 作为指标时, 剖面中部及下部指示为微咸水~咸水变化的环境, 在图 5 中显示 Ni 未发生明显的富集, 因此判断 Ni 作为盐度指标指示意义较为准确。根据 Ni 指标指示大田官地黏土岩在微咸水-淡水变化的环境中沉积成岩, 这一结果可得到 Li、B (强烈富集, 指示意义偏咸水) 和 Ga (强烈富集, 指示意义偏淡水) 的共同支持。

5 结论

在构成指标的各种敏感元素中, 部分元素 (V、Cr、Th、Li、Sr、Ga、B) 在脱硅演化过程中会出现明显的富集峰, 表明受黏土矿物富集影响较大, 由此类元素构成的各古环境指标在应用时都出现了明显的不一致性。因此, 使用微量元素指标对含有较多黏土矿物的沉积岩进行古环境重建时须慎重, 应考虑黏土矿物吸附(或类质同象)富集作用对微量元素指标的影响。

在脱硅演化过程中未出现明显富集峰的元素 (Ni、Co、U、Ce、Pr、Nd) 构成的古环境指标具有相对较准确的指示意义。经讨论, 在对高黏土含量沉积岩进行沉积古环境重建时, 推荐使用 Ni/Co 指示氧化还原及沉积环境封闭开放情况, δU 和 Ce_{anom} 指示值可对 Ni/Co 指示情况进行对比和参考; Ni 指示古盐度变化情况。

参 考 文 献:

- [1] Ross D J K, Bustin R M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin[J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1/2): 1-19.
- [2] 董振, 杨海林, 杨洋. 鹤庆—松桂地区上三叠统中窝组含矿岩系沉积相特征及演化[J]. *沉积学报*, 2014, 32(4): 623-633.
- [3] 朱立华, 张传林, 仲健华, 等. 下扬子地区上泥盆统五通组沉积构造及其地球化学特征[J]. *沉积学报*, 1999, 17(3): 355-360.
- [4] 王峰, 刘玄春, 邓秀芹, 等. 鄂尔多斯盆地纸坊组微量元素地球化学特征及沉积环境指示意义[J]. *沉积学报*, 2017, 35(6): 182-190.
- [5] 曾艳, 陈敬安, 朱正杰, 等. 湖泊沉积物 Rb/Sr 比值在古气候/古环境研究中的应用与展望[J]. *地球科学进展*, 2011, 26(8): 805-810.
- [6] René Toyama.Simon Ngos III. Elisé Sababa. Paleoenvironment reconstruction of the Proterozoic carbonate platform, Ombella-M'poko formation (Central African Republic)[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2019, 156: 108-117.
- [7] 范萌萌, 卜军, 赵筱艳, 等. 鄂尔多斯盆地东南部延长组微量元素地球化学特征及环境指示意义[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2019, 49(4): 633-642.
- [8] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(111): 111-129.
- [9] 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. *地质论评*, 2009, 55(1): 91-99.
- [10] 于冬冬, 张永生, 邢恩袁, 等. 柴达木西部南翼山构造地表混积岩岩石学特征及沉积环境讨论[J]. *地质学报*, 2018, 92(10): 2068-2080.
- [11] Tiffany. Playter, K. Konhauser, G. Owttrim, et al. Microbe-clay interactions as a mechanism for the preservation of organic matter and trace metal biosignatures in black shales[J]. *Chemical Geology*, 2017, 459: 75-90.
- [12] Priyeshu Srivastava. N. Siva Siddaiah. Trace element behavior in moderately weathered boles from the Deccan volcanic province: Implications for paleoenvironment[J]. *CATENA*, 2018, 169: 151-163.
- [13] 崔焱, 罗重光, 徐林, 等. 黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集规律[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(4): 696-704.
- [14] 胡肇荣, 张先禄, 刘巽锋. 贵州石炭系九架炉组[J]. *贵州地质*, 1988(2): 37-44.
- [15] Knoll A H. The early evolution of eukaryotes: a geological perspective[J]. *Science*, 1992, 256: 622-627.
- [16] Knoll A H. Life on a young planet: the first three billion years of evolution on Earth[M]. Princeton/Oxford: Princeton Univ. Press, 2003: 277.
- [17] Kaiho K. Global changes of Paleogene aerobic/anaerobic benthic foraminifera and deep-sea circulation[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1991, 83(1/2/3):65-85.
- [18] 陈威宇, 陈衍景. 大氧化事件在山西滹沱群中的记录: 碳酸盐岩碳同位素资料分析[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 245-256.
- [19] Nicolas T, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [20] Hatch J R, Leventhal J S, Philip A. Meyers. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabunsee County, Kansas, U.S.A.[J]. 1992, 99(1/2/3): 65-82.
- [21] Wignall P B. Black Shales[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994: 1-46.
- [22] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999 (1): 26-39.
- [23] 吴明清, 欧阳自远. 铈异常——一个寻迹古海洋氧化还原条件变化的化学示踪剂[J]. *科学通报*, 1992 (3): 52-54.
- [24] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12(1): 39-72.
- [25] Ling Hong-Fei, Chen Xi, Li Da, et al. Cerium anomaly variations in Ediacaran - earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 110-127.
- [26] 施春华, 胡瑞忠, 颜佳新. 栖霞组沉积地球化学特征及其环境意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004(2): 52-56.
- [27] 林治家, 陈多福, 刘芊. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008(1): 74-82.
- [28] 韦恒叶. 古海洋生产力与氧化还原指标——元素地球化学综述[J]. *沉积与特提斯地质*, 2012 (2): 78-90.
- [29] 田景春, 张翔. *沉积地球化学*[M]. 北京: 地质出版社.2016: 63-64.
- [30] 邓宏文, 钱凯. *沉积地球化学与环境分析*[M].兰州: 甘肃科学技术出版社. 1993.
- [31] Couch E L. Calculation of Paleosalinities from Boron and Clay Mineral Data[J]. *AAPG Bulletin*, 1971, 55(10): 1829-1837.
- [32] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. *元素地球化学*[M].北京: 科学出版社, 1984: 360-372.
- [33] 同济大学地质系. *海、陆相地层辨认标志*[M].北京: 科学出版社, 1980: 171-175.
- [34] Taylor A S, Blum J D, Lasaga A C, et al. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7): 1191-1208.

- [35] Huntington, Thomas G. The potential for calcium depletion in forest ecosystems of southeastern United States: Review and analysis[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(2): 623-638.
- [36] 张汝藩. 扫描电镜在矿物变化研究中的应用: 长石的黏土矿物转化[J]. *地质科学*, 1992, (1): 66-70, T003.
- [37] 李福春, 李莎, 杨用钊, 等. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展——以云母和长石为例[J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(5): 440-448.
- [38] 鲁春霞. 黏土矿物在古环境研究中的指示作用[J]. *中国沙漠*, 1997, 17(4): 456-460.
- [39] 任磊夫. 试论黏土矿物转化过渡结构[J]. *沉积学报*, 1988, (1): 83-90+139.
- [40] 杨雅秀, 张乃娴. *中国黏土矿物*[M].北京: 地质出版社. 1994.
- [41] Vigier N, Decarreau A, Millot R, et al. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta Journal of the Geochemical Society & the Meteoritical Society*, 2008, 72(3): 780-792.
- [42] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2008, 140(2): 114-131.
- [43] 王利香, 王晓丽. 改性黏土矿物对矿井废水中重金属吸附效果的研究进展[J]. *山西煤炭*, 2013, (3): 43-45+56.
- [44] 刘正杰. 重金属离子在黏土矿物上的吸附行为研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2013.
- [45] 姜腾达. 黏土矿物对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附及机理研究[D]. 长沙: 中南大学. 2014.
- [46] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 蒙脱石等黏土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. *矿物学报*, 1999, 19(2): 231-235.
- [47] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 573-578.
- [48] 潘小丽, 刘新敏, 李航, 等. 碱金属离子在蒙脱石- Cu^{2+} 表面吸附的离子特异性[J]. *土壤学报*. 出版中.
- [49] 鄢捷年. *钻井液工艺学*[M].青岛:石油大学出版社. 2001.
- [50] 涂光炽. *分散元素地球化学及成矿机制*[M]. 北京: 地质出版社. 2004: 368-378.
- [51] Dasch E J. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(12): 1521-1552.
- [52] 季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面的铍、锶同位素组成及演化[J]. *自然科学进展*, 2008 (10): 50-57.
- [53] 张虎才. *元素表生地球化学特征及理论基础*[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1997.
- [54] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. *科学通报*, 2020,65(1): 53-59.
- [55] Walker C T, Norman B. Departure Curves for Computing Paleosalinity from Boron in Illites and Shales[J]. *AAPG Bulletin*, 1963, 47.
- [56] Adams T D, Haynes J R, Walker C T. Boron in Holocene illites of the Dovey Estuary, Wales, and its relationship to paleosalinity in cyclothem[J]. *Sedimentology*, 2006, 4(3): 189-195.
- [57] Walker C T. Evaluation of Boron as a Paleosalinity Indicator and its Application to Offshore Prospects[J]. *AAPG Bulletin*, 1968, 52(5): 751-766.
- [58] 钱凯, 王素民, 刘淑范, 等. 东营凹陷早第三纪湖水盐度的计算[J]. *石油学报*, 1982 (4): 99-106.