

# 页岩无机 地球化学

- 1.1 003-013 页岩元素地球化学
  - 003 1.1.1 常量元素
  - 008 1.1.2 微量元素
  - 011 1.1.3 稀土元素
- 1.2 013-022 页岩同位素地球化学
  - 013 1.2.1 碳同位素
  - 014 1.2.2 氧同位素
  - 016 1.2.3 硫同位素
  - 021 1.2.4 氢同位素
- 1.3 022-035 海相页岩地球化学特征
  - 022 1.3.1 海相页岩分布特征
  - 024 1.3.2 海相页岩元素特征
  - 030 1.3.3 海相页岩同位素特征
- 1.4 035-056 湖相页岩地球化学特征

035	1.4.1	湖相页岩分布特征
042	1.4.2	湖相页岩元素特征
052	1.4.3	湖相页岩同位素特征
1.5	056-068	煤系页岩地球化学特征
	056	1.5.1 煤系页岩分布特征
	066	1.5.2 煤系页岩元素特征
	068	1.5.3 煤系页岩碳同位素特征

## 1.1 页岩元素地球化学

元素地球化学是包括常量元素、微量元素、稀土元素和分散元素在内的地球化学。对沉积无机地球化学的研究主要集中在常量元素、微量元素和稀土元素地球化学方面,利用岩石微量元素和稀土元素特征研究沉积岩形成的古地理环境和成岩作用环境,已成为沉积地球化学的一个重要方面(成都地质学院沉积地质科学研究所,1987)。

### 1.1.1 常量元素

一般在地球化学中将 O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti 9 种元素作为常量元素。

#### 1. 元素的平均含量

地壳中各元素的平均含量称为克拉克值。从一些有代表性的分析数据来看,不同岩石类型元素的平均含量差异较大。由于沉积作用的复杂性和成因机理的多样性,沉积岩的元素组成与火成岩相比变化更大。这里仅将具有代表性的沉积岩中主要岩石类型的元素平均含量列于表 1-1(据 K. K. Turekian, K. H. Wedepohl, 1961)。

表 1-1 主要岩石类型沉积岩中元素的平均含量( $\times 10^{-6}$ )  
(据 K. K. Turekian, K. H. Wedepohl, 1991)

元素符号	页岩	砂岩	碳酸盐岩	元素符号	页岩	砂岩	碳酸盐岩	元素符号	页岩	砂岩	碳酸盐岩
Li	66	15	5	Cl	180	10	150	Ni	68	2	20
Be	3	0. x	0. x	K	26 600	10 700	2 700	Cu	45	x	4
B	100	35	20	Ca	22 100	39 100	302 300	Zn	95	16	20
F	740	270	330	Sc	13	1	1	Ga	19	12	4
Na	9 600	3 300	400	Ti	4 600	1 500	400	Ge	1.6	0.8	0.2
Mg	15 000	7 000	47 000	V	130	20	20	As	13	1	1
Al	80 000	25 000	4 200	Cr	90	35	11	Se	0.6	0.05	0.08
Si	73 000	368 000	24 000	Mn	850	x0	1 100	Br	4	1	6.2
P	700	170	400	Fe	47 200	9 800	3 800	Rb	140	60	3
S	2 400	240	1 200	Co	19	0.3	0.1	Sr	300	20	610

(续表)

元素符号	页岩	砂岩	碳酸盐岩	元素符号	页岩	砂岩	碳酸盐岩	元素符号	页岩	砂岩	碳酸盐岩
Y	26	40	30	La	92	30	x	Yb	2.6	4	0.5
Zr	160	220	19	Ce	59	92	11.5	Lu	0.7	1.2	0.2
Nb	11	0.0x	0.3	Pr	5.6	8.8	1.1	Hf	2.8	3.9	0.3
Mo	2.6	0.2	0.4	Nd	24	37	4.7	Ta	0.8	0.0x	0.0x
Ag	0.07	0.0x	0.0x	Sm	6.4	10	1.3	W	1.8	1.6	0.6
Cd	0.3	0.0x	0.035	Eu	1	1.6	0.2	Hg	0.4	0.03	0.04
In	0.1	0.0x	0.0x	Gd	6.4	10	1.3	Tl	1.4	0.82	0.0x
Sn	6	0.x	0.x	Tb	1	1.6	0.2	Pb	20	7	9
Sb	1.5	0.0x	0.2	Dy	4.6	7.2	0.9	Th	12	1.7	1.7
I	2.2	1.7	1.2	Ho	1.2	2	0.3	U	3.7	0.45	2.2
Cs	5	0.x	0.x	Er	2.5	4	0.5				
Ba	580	x0	10	Tm	0.2	0.3	0.04				

注:  $x=1\sim 9$ 。

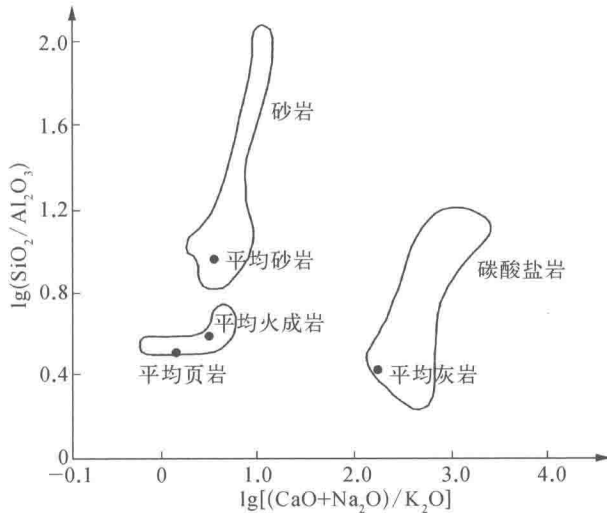
在对一个具体地区和某一层位的元素地球化学特征进行研究时,通常要将研究区岩石的元素组成与相应的岩石类型的元素平均含量加以比较,从而可以确定研究区富集的元素(高于元素平均含量)和分散的元素(低于元素平均含量)。这些元素往往与研究区特定的地质背景,包括区域构造背景、源区母岩成分、古地理和古气候有关,因而研究元素的富集与分散将有助于对岩石的形成条件进行分析。

## 2. 元素的分布

沉积岩主要由硅酸盐矿物、铝硅酸盐矿物、碳酸盐矿物组成。组成沉积岩的元素不是以游离态存在的,通常都组成化合物-矿物或依附于某些矿物组分,因而主元素的含量往往与组成岩石的主要矿物的成分相对应。以上述硅酸盐、铝硅酸盐、碳酸盐矿物为主要存在形式的 Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg 是沉积岩中丰度最高的元素(表 1-1),这些元素又称为造岩元素。元素 Si 在石英砂岩中含量最高,长石砂岩除硅外,常含较多的 Al、K、Na。元素 Ca、Mg 主要赋存于无机或有机成因的碳酸盐岩中,元素 Al 则在泥页岩中最为富集。泥页岩中元素 K 主要赋存于黏土矿物、碎屑长石、自生长石、白云母、海绿石中,也可由于黏土矿物的吸附作用而富集。Na 除为蒸发岩的主要元素外,

还常赋存于碎屑矿物长石中,如钠长石。图 1-1 以氧化物形式表示了元素 Si、Al、Ca、Na、K 在砂岩、碳酸盐岩、泥页岩中的含量差异;砂岩和碳酸盐岩中  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的变化幅度较  $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/\text{K}_2\text{O}$  比值变化幅度大,这主要是由于砂岩和碳酸盐岩中石英、燧石和黏土矿物含量变化所造成的。碳酸盐岩具有高 CaO、低  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的特点。页岩和砂岩的特点则是低  $\text{Na}_2\text{O}$ 、CaO 和高  $\text{K}_2\text{O}$ 。元素铁在沉积岩中的含量仅次于 Si、Al。泥页岩中铁的含量最高,砂岩次之,碳酸盐岩中含量最低。在陆源碎屑沉积物中,Fe 的含量往往随沉积物粒度的变细而增加,在泥页岩中 Fe 的含量随碳酸盐矿物的富集而减少(南京大学地质系,1984)。

图 1-1 砂岩、页岩、碳酸盐岩成分上的差异(岩石成分为质量分数)(据 Brownlow A.H., 1979)



不同剖面、不同岩类烃源岩样品主量元素组分的含量明显不同,这体现出烃源岩的沉积物源、沉积环境不同。部分测试数据显示:碳酸盐岩类烃源岩主量元素中 Mg、Ca 含量高;泥页岩类烃源岩主量元素中 Fe、K、Na 含量偏高(表 1-2)。

研究认为:铁的氧化物在  $\text{pH} < 3$  时溶解度最大,进入湖盆后由于  $\text{pH}$  值明显增高,其溶解度大大降低而发生沉淀作用,因而常在河口带泥页岩中大量富集;Mn 的氧化物随与陆地距离的增加而增加,随湖水加深,  $\text{MnO}_2$  的含量增加。以鄂尔多斯盆地南部烃源岩为例,富县以北  $\text{MnO}_2$  的含量尤其高,这说明烃源岩沉积时的水体较深。事实上,

表 1-2 鄂  
尔多斯盆地南  
部部分烃源岩  
主量元素、微  
量元素统计  
(苗建宇等,  
2005)

剖面地点	层位	样号	岩性	主量元素 $\times 10^2$						微量元素 $\times 10^6$					
				F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Sr	Ba	Cr	Co	V	Ni
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-1	灰黑色泥岩	2.44	0.03	3.81	0.94	0.04	0.84	161.14	686.42	121.78	5.41	137.16	34.99
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-22	灰黑色泥岩	1.41	0.01	3.13	1.46	0.06	0.50	239.34	874.57	74.22	5.82	79.11	25.60
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-2	灰黑色泥岩	2.10	0.01	3.90	0.99	0.04	0.99	179.76	552.02	116.49	12.67	128.84	49.10
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-3	灰黑色泥岩	2.38	0.01	3.79	0.75	0.04	1.01	187.42	577.36	123.88	9.17	147.36	48.75
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-4	灰黑色泥岩	1.26	0.00	3.42	0.46	0.13	0.67	63.42	574.19	81.69	2.21	85.13	28.48
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-5	灰黑色泥岩	7.14	0.10	3.81	0.54	1.77	3.32	79.14	611.25	101.18	22.32	140.02	59.28
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-6	灰黑色泥岩	7.07	0.05	4.14	0.50	0.41	2.67	64.00	629.97	112.00	20.42	132.42	52.74
镇探 1 井	J <sub>2</sub> Y	ZS-7	灰黑色泥岩	8.57	0.03	4.49	0.50	0.41	4.01	31.21	280.61	95.22	23.87	152.53	58.92
镇探 1 井	J <sub>3</sub> Y	ZS-8	浅灰色泥岩	6.30	0.03	4.36	0.53	0.45	2.47	80.96	607.40	110.20	32.53	132.42	52.74
镇探 1 井	J <sub>3</sub> Y	ZS-9	灰黑色泥岩	2.01	0.00	4.97	1.36	0.30	2.70	91.28	602.46	0.96	3.14	152.52	58.91
镇探 1 井	J <sub>3</sub> Y	ZS-11	灰黑色泥岩	6.09	0.03	4.32	2.62	0.10	2.53	54.88	422.27	90.24	16.34	125.16	50.73
镇探 1 井	J <sub>3</sub> Y	ZS-12	灰黑色泥岩	4.65	0.06	2.60	1.47	2.02	2.73	101.36	482.17	97.47	14.22	107.55	59.29
泉 207 井	J <sub>3</sub> Y	QS-1	灰黑色泥岩	9.17	3.38	2.28	1.46	0.52	3.38	226.98	826.63	100.15	35.08	124.94	40.52
泉 208 井	J <sub>3</sub> Y	QS-4	浅灰色泥岩	6.67	3.22	2.50	2.65	4.55	3.22	98.60	276.23	64.94	46.32	94.96	29.25
泉 208 井	J <sub>3</sub> Y	QS-6	灰黑色泥岩	5.62	1.58	2.58	1.53	0.25	1.58	131.74	508.67	104.33	80.49	123.74	42.11
镇探 1 井	P <sub>1</sub> sh	ZS-16	灰黑色泥岩	0.93	0.00	1.64	1.30	0.06	0.29	176.48	1050.77	105.75	4.46	101.21	39.79

(续表)

剖面地点	层位	样号	岩性	主量元素 $\times 10^2$				微量元素 $\times 10^6$							
				F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Sr	Ba	Cr	Co	V	Ni
镇探1井	P <sub>1</sub> sh	ZS-17	灰黑色泥岩	0.30	0.00	0.45	0.00	0.01	0.07	130.01	464.81	74.19	1.86	111.63	21.25
镇探1井	P <sub>1</sub> sh	ZS-18	煤	0.43	0.00	0.99	0.00	0.02	0.15	71.04	135.28	136.18	7.41	131.98	70.34
镇探1井	P <sub>1</sub> sh	ZS-19	褐灰色泥岩	0.81	0.00	2.74	0.00	0.02	0.35	92.27	104.58	133.08	3.90	99.17	62.86
镇探1井	P <sub>1</sub> sh	ZS-20	褐灰色泥岩	0.66	0.02	1.22	0.00	0.75	0.22	103.41	196.38	171.99	4.43	130.42	70.25
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-21	褐灰色泥岩	6.75	0.47	0.42	0.02	1.64	0.31	101.62	264.70	175.70	6.23	147.67	66.39
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-27	褐灰色角砾岩	0.59	0.00	0.00	0.47	0.14	0.53	177.34	253.74	311.09	5.51	315.38	34.80
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-34	泥质碳酸盐岩	1.89	0.01	4.76	0.09	17.20	9.94	129.86	300.21	38.37	10.60	35.98	24.07
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-36	泥质碳酸盐岩	0.32	0.00	0.03	0.06	4.88	4.20	32.69	96.97	22.86	0.96	18.58	17.89
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-28	灰色碳酸盐岩	0.91	0.05	0.01	0.08	26.98	0.53	44.99	12.64	3.63	2.09	4.69	13.11
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-29	灰色碳酸盐岩	0.52	0.04	0.01	0.00	29.20	17.67	31.82	12.18	2.55	0.88	2.20	11.89
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-30	灰色碳酸盐岩	0.31	0.31	0.04	0.00	27.85	19.40	40.78	19.62	8.07	1.43	6.57	17.48
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-31	灰色碳酸盐岩	0.15	0.15	0.01	0.00	31.62	18.61	30.10	9.91	2.31	1.12	1.54	14.14
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-33	灰色碳酸盐岩	0.05	0.05	0.03	0.00	31.31	20.58	34.64	10.79	5.02	0.54	6.23	20.41
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-35	灰色碳酸盐岩	0.14	0.15	0.22	0.00	19.15	13.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0002
镇探1井	P <sub>1</sub> l	ZS-37	灰色碳酸盐岩	0.14	0.14	0.03	0.00	31.11	20.22	39.63	17.51	1.64	1.49	1.60	12.71

鄂尔多斯盆地海相、陆相烃源岩主量元素含量的高低与盆地南部沉积时水体的深度密切相关(苗建宇等,2005)。

### 1.1.2 微量元素

泥页岩中主要微量元素有 V、Ni、Fe、Mn、Cu、Zn、Cr、Ba、B、Ga、Pb、Sr、Li 等。由表 1-1 可以看出,泥页岩中大多数微量元素的含量都高于砂岩和碳酸盐岩,我国中新生代陆相湖盆主要沉积岩类型的元素组成(表 1-3)和美国沉积岩的元素组成(表 1-4)也有这一特点。这主要是由于黏土矿物表面对某些微量元素的吸附作用所致,如黏土矿物对 B 的吸附作用等;或离子交换作用,如 Ba 对伊利石中 K 的置换作用等。此外,有机质对某些微量元素,特别是一些稀土元素的富集作用无疑也是泥页岩中一些微量元素富集的重要原因,如 V、Ni 等在富含有机物泥页岩中的富集作用。钒可以是有机质的原始成分,钒的化合物也可因有机质的还原作用而富集(Brownlow,1979)。微量元素主要是反映水介质的盐度,因此,其环境意义与黏土矿物相似。最常用的反映盐度的微量元素是硼(B)和锶/钡比(Sr/Ba)。

沉积岩中的微量元素或以类质同象存在于碎屑矿物和碳酸盐矿物中,或被黏土矿物吸附,因而大多数微量元素的丰度常常受宿主矿物或主元素的控制(成都地质学院矿产研究所,1987)。主要类型沉积岩中比较丰富的微量元素的分布情况概括如下(邓宏文和钱凯,1993)。

钡(Ba): 钡在细粒陆源沉积岩(如粉砂岩、泥页岩)中含量较高,砂岩中 Ba 的含

岩性 \ 元素丰度/%	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	V	Sr	Ba	Ca	Mg	Li	Rb	K	B	Ga	Na	样品数
泥岩	3.5	4.3	2	5.3	3.5	5.6	4.1	4.4	4.1	5.5	5.1	1.3	3	7.1	2.1	54.6	2.8	0.8	23
黑页岩	2.2	6.7	2.1	5.6	9.6	3.7	6.9	9.6	11.5	7.8	12.2	1	2.8	5.6	1.1	100	3	0.7	17
砂岩	1	2	1.2	2.4	5.2	3.2	2.3	1.7	1.9	12.1	0.5	0.4	1.7	7.5	2.2	23.4	2.6		21
灰岩	0.9	5.8	2.1	3.2		11.3			13.8	4.5	27.3	3.4	1.9	1.3	0.4			0.8	8

表 1-3  
渤海湾盆地  
东营凹陷沙  
河街组元素  
组成(邓宏  
文、钱凯,  
1993)



表 1-4 美国主要类型沉积岩中元素含量(平均值)变化范围(据 Connor 和 Shacklette, 1975, 转引自 Brownlow, A. H., 1979)

元素	砂岩	页岩	碳酸盐岩	元素	砂岩	页岩	碳酸盐岩
Ae/%	0.43~3.0	4.4~9.2	0.17~2.0	Mg/%	0.09~0.21	0.61~1.6	—
As × 10 <sup>6</sup>	1.14~4.3	6.4~9.0	0.75~2.5	Mn × 10 <sup>6</sup>	29~300	65~420	83~910
Ba × 10 <sup>6</sup>	38~170	220~150	5.6~160	Hg × 10 <sup>12</sup>	7.9~16	45~340	22~30
Be × 10 <sup>6</sup>	0.8	1.1~1.7	—	Mo × 10 <sup>6</sup>	—	—	0.79
B × 10 <sup>6</sup>	18~36	43~116	29~31	Nd × 10 <sup>6</sup>	—	—	—
Cd × 10 <sup>6</sup>	—	—	—	Ni × 10 <sup>6</sup>	1.2~1.8	21~110	2.3~16
Ca/%	0.09~0.22	0.13~1.1	—	Nb × 10 <sup>6</sup>	8.8	7.7	—
C/%				P/%	0.01~0.10	0.03~0.07	0.04~0.06
碳酸盐中	0.01	0.06~0.16	—	K/%	0.08~0.66	1.8~5.4	0.12~0.56
有机质中	0.30~0.35	0.27~0.32	0.10~0.28	Sc × 10 <sup>6</sup>	2.7~7.2	8.2~18	6.1~9.0
Ce × 10 <sup>6</sup>	—	—	—	Se × 10 <sup>6</sup>	0.09~0.11	0.46~0.64	0.16~0.31
Cr × 10 <sup>6</sup>	2.0~39	62~130	2.7~29	Ag × 10 <sup>6</sup>	—	0.18	—
Co × 10 <sup>6</sup>	1.6~7.4	4.8~13	1.3~7.1	Na × 10 <sup>6</sup>	0.01~0.19	0.09~0.50	0.01~0.17
Cu × 10 <sup>6</sup>	1.2~8.4	13~130	0.84~12	Sr × 10 <sup>6</sup>	13~99	90~200	100~900
F × 10 <sup>6</sup>	9.8~120	700	38~100	Ti × 10 <sup>6</sup>	83~2200	2300~5700	31~810
Ga × 10 <sup>6</sup>	1.5~10	15~30	2.2~10	V × 10 <sup>6</sup>	5.3~3.8	72~400	39~40
I × 10 <sup>6</sup>	—	—	—	Yb × 10 <sup>6</sup>	1.9~	2.3~3.8	—
Fe/%	0.09~1.9	1.8~4.5	0.11~2.1	Y × 10 <sup>6</sup>	9~22	25~38	8~20
La × 10 <sup>6</sup>	6~36	29~67	24	Zn × 10 <sup>6</sup>	5.2~31	55~82	6.3~24
Pb × 10 <sup>6</sup>	5.0~17	11~24	4~18	Zr × 10 <sup>6</sup>	22~170	95~230	6.5~42
Li × 10 <sup>6</sup>	2.1~17	25~79	0.78~2.6				

量变化较大,主要与载体矿物钾长石和黑云母含量的变化有关。由于钡的重碳酸盐、氯化物,特别是钡的硫酸盐溶解度都很低,因而 Ba 进入海(湖)盆以后很易与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合形成  $\text{BaSO}_4$  沉淀,故 Ba 的迁移能力很差,在海相灰岩中的含量较低。Ba 在一些深海沉积物中的富集可能与生物沉积作用有关。

锶(Sr): 锶是沉积岩中含量相对较高的微量元素,特别是在泥页岩、钙质泥岩和碳酸盐岩中。Sr 的分布与 Ca 的关系很密切,这主要由于 Sr 的离子半径( $1.13\text{\AA}$ <sup>①</sup>)与

①  $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$

Ca 的离子半径(0.99Å)相近,常以类质同象置换碳酸盐岩中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,所以在富含碳酸盐矿物的岩石中富集。Sr 和 Ca 在沉积岩中常呈正相关关系。我国东部渤海湾盆地第三系泥页岩中 Sr 含量平均可达  $410 \times 10^{-6}$ ,高于地壳泥页岩中的平均含量,与泥页岩中富含碳酸钙有很大关系。此外,Sr 也易被黏土矿物吸附,因而在泥质岩、页岩中含量也较高。此外,生物化学作用,如某些生物壳体对锶有吸附作用,在生物死亡后也会造成锶的局部富集。

锰(Mn): 锰在泥页岩中,特别是在碳酸盐岩中有明显富集的趋势。锰为变价元素,因而沉积过程中介质的 pH 值和 Eh(溶液的氧化-还原电位)值对 Mn 的迁移和富集有较大影响。与 Ca 一样,Mn 的化合物易在  $\text{pH} > 8$  的碱性介质中沉淀出来。

铷(Rb): 在沉积岩中 Rb 主要分散于层状硅酸盐矿物中,由于黏土矿物对铷的吸附作用,在泥页岩中 Rb 的含量较高。碳酸盐中 Rb 的含量很低,在对渤海湾盆地东营凹陷第三系泥页岩的测定中也发现,Rb 的含量随钙含量的增加而减少,这可能与碳酸盐矿物的稀释作用有关。

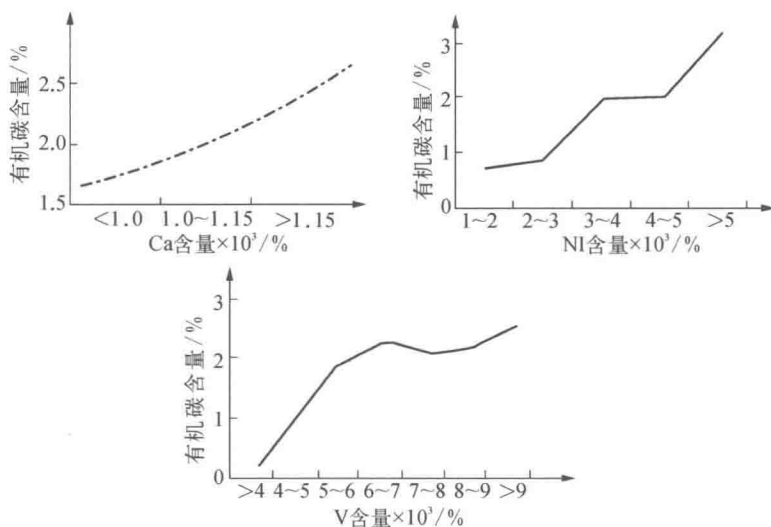
铬(Cr): 在岩石中,铬通常以  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ (铬铁矿)形式存在,页岩和磷块岩中铬一般含量较高。铬在泥页岩中含量高于砂岩和碳酸盐岩,在陆源碎屑沉积中,铬常随粒度的减小而增加。在富含有机质的黑色页岩中往往富集铬,可能与有机质富集作用 and 黑页岩形成时的还原条件有关。

镍(Ni): 由于炭质页岩和黑色页岩中 Ni 的含量比较高,因而一些人认为,Ni 的含量与有机质的富集作用有密切联系。在对现代青海湖湖底沉积物的调查中也发现,Ni 的含量与有机碳含量呈正相关关系(中国科学院兰州地质所,1979)(图 1-2)。淡水沉积物中 Ni 的丰度比海洋沉积物中低,可能与石英粉砂的稀释作用有关。

钒(V): 由于黏土矿物对 V 的吸附作用,泥页岩、黏土岩中钒的含量高。有机质对钒可能有富集作用,富含有机质的泥岩,如黑色页岩中常富含钒;渤海湾地区富含有机质的湖成黑色页岩、钙质泥岩中钒的含量均比相邻地层高,青海湖湖底沉积物中钒的含量与镍一样与有机质含量也呈正相关关系(图 1-2)。

松辽盆地白垩系泥页岩中元素  $\text{V} + \text{Ni} + \text{Cu}$  的含量由河流相泥页岩向湖相泥页岩逐渐升高。河流相:  $< 150 \times 10^{-6}$ ;滨浅湖相:  $(150 \sim 170) \times 10^{-6}$ ;半深水湖相:  $(170 \sim 190) \times 10^{-6}$ ;深水湖相:  $> 190 \times 10^{-6}$ ,可能与随湖水加深湖相泥页岩有机质含量增高有关。

图 1-2 青海湖底沉积物中 V、Co、Ni 与有机碳关系曲线(据中国科学院兰州地质所, 1979)



钴(Co): 泥页岩和黏土岩中钴含量较砂岩、碳酸盐岩高,可能与黏土矿物吸附作用有关,此外,生物作用对钴的富集也有影响。

镓(Ga): 在泥岩和页岩中的含量明显高于砂岩和碳酸盐岩。Ga 在碳酸盐类岩石中含量很低。淡水沉积物中镓的含量要高于海相沉积。

钛(Ti): 沉积岩中钛含量变化较大。钛主要源于陆源碎屑物质,灰岩中钛的含量也与碎屑矿物含量有关。沉积岩中高钛含量可能与火山物质影响有关。

有机碳和硫化物以及元素 V、U、As、Sb、Mo、Cu、Mn、Cd、Ag、Au 和铂族金属元素常常富集在黑页岩中。

总的来说,Fe、P、V、Cr、Co、Cu 等元素在砂岩中含量最低,在粉砂岩中升高,在黏土岩中可达极大值,泥灰岩中含量又降低,而在灰岩中达最小值(南京大学地质系,1984)。

### 1.1.3 稀土元素

文献研究表明,Mo、Se、Re、Ni、U、Au、Ag、Pt、Pd、Tl、Co、Cu、Pb、Zn、Y、Cd 等元

素在黑色页岩中有较高的富集程度(罗泰义等,2003;钱建民等,2009);罗泰义等(2005)研究表明,黑色岩系底部 Se 有超常富集。稀土元素 Zr、Y、Li、Cs、Be、Ta、In 等在砂岩中含量较少,而在黏土矿物、页岩、铝土矿中有明显富集,在碳酸盐岩中含量又降低。

李志伟等(2010)利用微波消解电感耦合等离子体质谱法对贵州遵义地区某黑色页岩样品进行了 6 次平行测定,另在样品中加入适量的标准溶液,进行全流程加标回收率试验。从表 1-5 可以看出,各元素测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 4%;加标回收率在 97.9%~100.1%。

	$W_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$							RSD/%	加标回收率 R/%
	本法分次测定值						平均值		
Sc	8.572	8.77	8.443	8.427	8.627	8.601	8.573	1.48	98.9
Ga	12.47	12.31	12.13	12.93	12.26	12.23	12.39	2.32	99.7
Ge	2.047	2.079	1.997	1.977	1.977	2.031	2.018	2.05	99.1
Y	95.8	98.86	93.67	94.67	94.36	94.18	95.26	1.99	99.5
Zr	158.6	157.5	156.6	151.3	159.6	163.7	157.9	2.57	98.3
Nb	6.478	6.583	6.71	6.517	6.366	6.441	6.516	1.84	99.8
In	0.297	0.305	0.303	0.291	0.286	0.303	0.298	2.57	98.3
Te	196.4	2.099	1.985	2.081	2.024	1.934	2.015	3.26	98.6
Cs	7.405	7.831	7.695	7.543	7.883	8.053	7.735	3.06	99.9
La	58.56	59.57	59.72	57.41	57.89	57.53	58.45	1.73	100.1
Ce	90.03	90.37	91	91.69	91.42	91.35	90.98	0.71	98.6
Pr	11.11	11.24	11.54	11.55	11.04	10.79	11.21	2.65	99.8
Nd	45.66	45.21	45.46	45.7	45.3	45.41	45.46	0.43	99.9
Sn	8.942	9.115	9.035	9.283	9.25	9.275	9.15	1.55	98.8
Eu	2.417	2.501	2.365	2.389	2.323	2.368	2.394	2.55	99.4
Gd	9.027	9.501	9.403	9.203	9.699	9.376	9.368	2.49	99.4
Tb	1.429	1.463	1.452	1.442	1.41	1.472	1.445	1.58	99.8
Dy	8.348	8.546	8.661	8.465	8.274	8.562	8.476	1.7	99.8
Ho	1.845	1.885	1.84	1.918	1.932	1.9	1.887	2	99.5
Er	5.1	5.33	5.06	5.03	5.13	4.99	5.11	2.35	99.5
Tm	0.692	0.705	0.715	0.708	0.724	0.687	0.705	1.97	99.1

表 1-5 贵州遵义地区黑色页岩样品分析(李志伟等,2010)

(续表)

$W_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$								RSD/%	加标回收率
本法分次测定值							平均值		R/%
Yb	4.12	4.015	3.945	3.923	3.885	3.836	3.954	2.55	99
Lu	0.569	0.567	0.58	0.586	0.563	0.588	0.576	1.83	99.8
Hf	4.393	4.385	4.46	4.313	4.535	4.372	4.41	1.75	99.1
Tu	0.583	0.583	0.566	0.566	0.57	0.515	0.567	3.1	99.8
He	0.01	0.029	0.031	0.029	0.031	0.029	0.298	3.29	99.5
Ti	185.5	186.5	184.2	185.5	184.4	185	185.15	0.45	97.9

## 1.2 页岩同位素地球化学

组成页岩的黏土矿物多具层状结构,普遍含有结晶水。结构水和结晶水中氢、氧同位素组成与黏土矿物形成的环境条件密切相关,因此,可用来研究页岩的成因,追溯成岩演化历史。

### 1.2.1 碳同位素

碳有两个稳定同位素 $^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}$ ,相对丰度分别为98.89%和1.11%。其丰度可以用 $\delta$ 值表示,所谓 $\delta$ 值是样品与被选作“标准”样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 相比的千分偏差值,以 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 表示。目前国际上均以PDB值为零作为碳同位素的标样值,以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 表示,PDB是选用美国南卡罗莱纳州白垩系P-D组拟箭石化石方解石壳的碳。 $\delta^{13}\text{C}$ 的表达式为

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (1-1)$$

式中,  $\delta^{13}\text{C}$  为正值, 表示样品相对于标准样品富集 $^{13}\text{C}$ , 为负值则表示相对富集 $^{12}\text{C}$ 。

### 1.2.2 氧同位素

氧是地壳中最丰富的元素。氧有 3 个稳定同位素, 其丰度分别为  $\delta^{16}\text{O} = 99.763\%$ ,  $\delta^{17}\text{O} = 0.0375\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 0.1995\%$ 。由于 $^{18}\text{O}$ 和 $^{16}\text{O}$ 的质量差异较明显, 丰度值也大, 因而一般用 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值来表示物质的氧同位素组成。氧同位素的国际通用标准为 SMOW (平均标准海水的同位素组成)。研究发现, 沉积碳酸盐岩的  $\delta^{18}\text{O}$  值随时代的变新而增高。

同位素交换反应是氧同位素分馏作用的主要形式, 根据平衡交换反应所建立的矿物与矿物之间或矿物与水之间的氧同位素分馏方程是同位素地质测温的基础。古海洋温度的测定, 即利用了生物成因的碳酸盐(生物壳体)与海水之间氧同位素交换反应中分馏系数随温度的变化而呈现规律性变化的基本原理。

光合作用、呼吸作用以及硫酸盐细菌还原作用等动力学分馏效应均可引起氧同位素分馏。此外, 蒸发过程中由于轻同位素 $^{16}\text{O}$ 的蒸气压比重同位素 $^{18}\text{O}$ 高, 水体蒸发时, 轻同位素分子优先逸出, 水体中的重同位素就越来越富集, 氧同位素发生分馏。因而, 海水在蒸发过程中, 水蒸气中逐渐富含 $^{18}\text{O}$ , 而海水中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值则越来越高, 表现为  $\delta^{18}\text{O}$  值随盐度的增高而变大。由于上述原因, 沉积碳酸盐的氧同位素组成可以反映水介质的温度与盐度。

黏土矿物与平衡水介质之间氧同位素相对富集系数 ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{黏-水}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{黏}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ ) 的变化主要与温度有关, 温度越高, 相对富集系数越小, 两者的同位素组成越接近(图 1-3)。

黏土矿物与平衡水介质之间氢同位素相对富集系数 ( $\Delta D_{\text{黏-水}} = \delta D_{\text{黏}} - \delta D_{\text{水}}$ ) 的变化主要取决于黏土矿物基本结构层的变化, 温度的变化影响较小(图 1-4)。如果黏土矿物是在大陆风化条件下形成的, 则其同位素组成取决于风化介质的同位素组成和温度, 在同样温度但同位素组成不同的大气淡水环境中形成的黏土矿物, 氢、氧同位素组成落在一条直线上, 该直线的方程为

图1-3 黏土矿物和平衡介质之间氧同位素富集系数与温度的关系(成都地质学院地质矿产研究所, 1988)

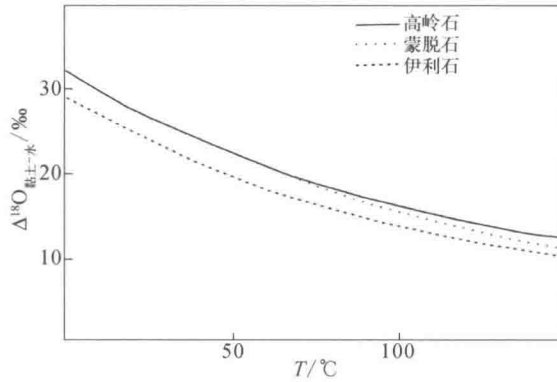
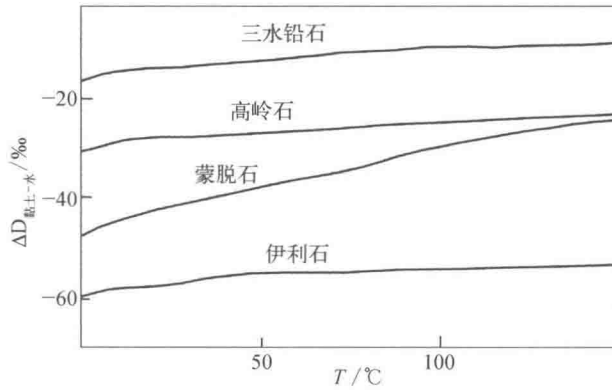


图1-4 黏土矿物和平衡介质之间氢同位素相对富集系数与温度的关系(成都地质学院地质矿产研究所, 1988)



$$\delta D_{\text{黏}} = 8\delta^{18}O_{\text{黏}} + A \quad A \text{ 为常数} \quad (1-2)$$

由于其斜率与淡水线( $\delta D_{\text{水}} = 8\delta^{18}O + 10$ )的相同,因此,两者相互平行。任何一种黏土矿物,其形成温度均可构成一条直线。形成温度越高,直线越靠近淡水线(图1-5)。

取自北美地台黏土岩中的高岭石和三水铅石样品(图1-6),氢、氧同位素均呈线性分布,且回归方程直线的斜率为8。这证明了它们形成于大气淡水环境(不管其沉积环境是陆相还是海相),而且形成时温度变化不大。

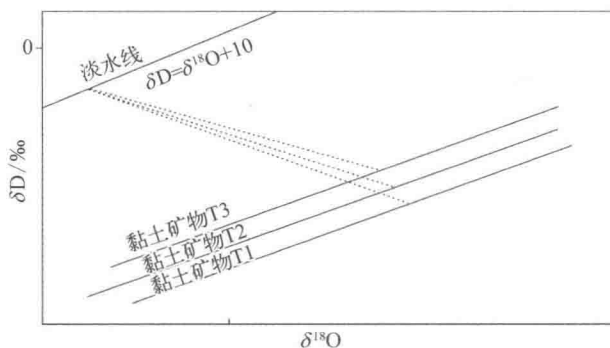


图1-5 风化黏土矿物氢、氧同位素组成与淡水线的关系(成都地质学院地质矿产研究所, 1988)

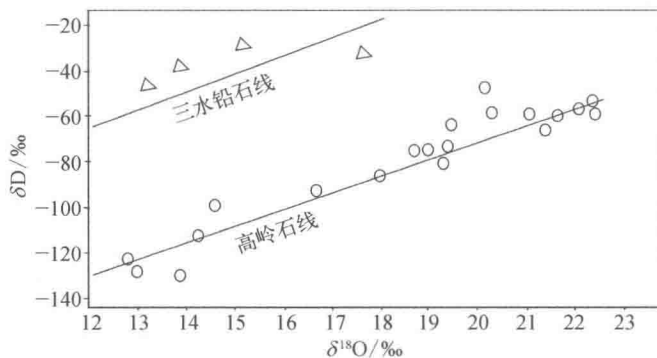


图1-6 北美台地黏土矿物的氢、氧同位素组成(据 S. M. Savin, 1980, 转引自《沉积地球化学应用讲座》编写组, 1988)

如果黏土矿物是海底自生的,其同位素组成应与海底水保持平衡。因此,海底自生黏土矿物的氧同位素组成较高。海底温度(1℃)条件下的蒙脱石, $\delta^{18}\text{O}$ 含量约为30.6‰,伊利石约为27.7‰,高岭石约为26.2‰,绿泥石约为23.00‰(Savin, 1970)。

### 1.2.3 硫同位素

硫在自然界中广泛存在。在沉积岩中,硫能够以硫酸盐和硫化物的形式存在,也可成为沉积硫矿床的主要成分,在蒸发岩中则主要以硫酸盐形式存在。

硫有4个稳定同位素, $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ,其丰度分别为95.02%, 0.75%, 4.21%,



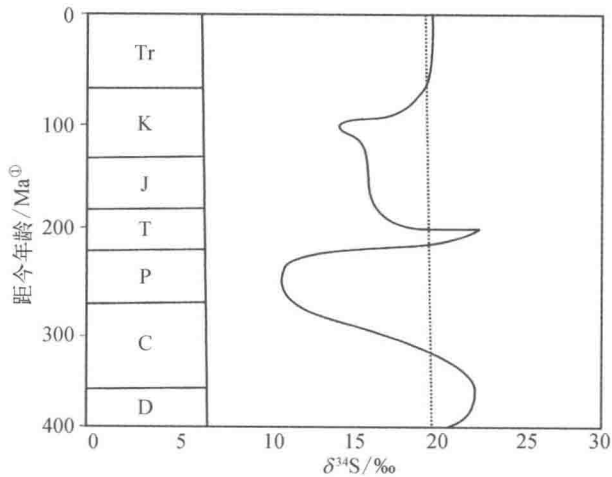
0.02%。在沉积地质学中,一般也采用质量差异较大且丰度较高的 $^{34}\text{S}$ 和 $^{32}\text{S}$ 的比值 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 来研究物质的硫同位素组成。

硫同位素的国际通用标准为 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁。

自然界中硫同位素的变化范围为 150‰,最重的为硫酸盐, $\delta^{34}\text{S}$  值大于 +90‰,最轻的为硫化物, $\delta^{34}\text{S}$  值约为 -65‰。海水中硫酸盐富集 $^{34}\text{S}$ ,主要与硫酸盐还原细菌将溶解在海水中的硫酸盐还原生成更富含 $^{32}\text{S}$ 的硫化氢有关,这一作用使残余的海水中更富集 $^{34}\text{S}$ 。

现代大洋海水中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$  值稳定在 +20‰,而在地质历史上曾发生多次变化,从早古生代的 +20‰到 +30‰,降到二叠系的 11‰,中生代初迅速上升,然后有多次波动(图 1-7)。

图 1-7 地质时期大洋中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$  值变化曲线(虚线指现代值)(转引自同济大学海洋地质系,1980)



硫同位素动力学分馏效应是硫同位素分馏作用的重要机理。在沉积地质学中,又主要出现在生物细菌对硫酸盐的还原作用中,其结果使硫酸盐和还原产物硫化物之间产生了极为显著的硫同位素分馏,即在硫化物中富集轻同位素 $^{32}\text{S}$ ,而残余的硫酸盐则逐渐富集重同位素 $^{34}\text{S}$ 。大多数研究表明,由于上述分馏作用结果,在各种自然界环境

① 1 Ma = 一百万年。